

УДК 665.1.09 : 544.478

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СУЛЬФОКИСЛОТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ ЖИРОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

© 2013 г. **Т.Г. Филинская,**
О.В. Черваков,
К.О. Герасименко,
Ж.Ю. Танько

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Введение

Перспективным направлением переработки отходов жироперерабатывающих производств с высоким содержанием свободных жирных кислот является синтез эфиров жирных кислот (ЭЖК), которые находят широкое применение в качестве модификаторов полимерных [1–4] и лакокрасочных материалов [5], растворителей [6, 7], а также биотоплива [8]. Следует отметить, что использование жировых отходов позволяет значительно снизить себестоимость целевого продукта и одновременно решает ряд экологических проблем.

Промышленные технологии производства ЭЖК связаны с применением гомогенных катализаторов. Переработка жиросодержащего сырья с кислотным числом (КЧ) до 2 мг КОН/г является достаточно широко исследованным процессом и реализуется за счет введения в реакционную смесь сильных неорганических щелочей (NaOH, КОН). В случае жиросодержащего сырья с КЧ более 2 мг КОН/г применение гомогенного щелочного катализатора приводит к образованию мыл — натриевых, калиевых солей жирных кислот. Это негативно влияет на процесс

выделения ЭЖК из реакционной массы. Следует отметить, что мыла образуются и при использовании сырья с низким содержанием свободных жирных кислот, но их количество не приводит к образованию стойких эмульсий. Использование гомогенных кислотных катализаторов (H_2SO_4), как и щелочных, требует специального оборудования и усложняет технологический процесс за счет необходимости промывки водой целевого продукта.

В связи с этим перспективным является метод синтеза ЭЖК с использованием гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов, к преимуществам которых относятся высокий выход и чистота целевого продукта, отсутствие побочных реакции, возможность регенерации катализатора, отсутствие необходимости использования специального оборудования [9].

Целью данной работы является синтез ЭЖК метанолизом свободных жирных кислот с использованием новых гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов.

Экспериментальная часть

Для синтеза метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) использовали следующее сырье: олеиновую кислоту, рафинированное дезодорированное подсолнечное масло и куриный жир, свойства которых приведены в табл. 1, а также спирт метиловый марки А по ГОСТ 3057–95, массовая доля воды составляет не более 0,05 %.

Определение качественных показателей жиросодержащего сырья и синтезированных МЭЖК на

Филинская Т.Г. – мл. науч. сотрудник кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений Украинского государственного химико-технологического университета. Тел.: +3(8098) 353-53-00. E-mail: f111nskaya@ukr.net

Черваков О.В. – д-р техн. наук, доцент той же кафедры того же университета. Тел.: 8(0562) 47-24-91. E-mail: ochervakov@ukr.net

Герасименко К.О. – канд. хим. наук, ассистент той же кафедры того же университета. Тел.: +3(8067) 728-51-60. E-mail: ko-dp@ukr.net

Танько Ж.Ю. – студентка той же кафедры того же университета. Тел.: +3(8096) 604-66-57. E-mail: tanko_zhanna@mail.ru

Таблица 1

Характеристика жиросодержащего сырья

Жиросодержащее сырье	Показатель			
	Содержание влаги, %	КЧ, мг КОН/г	ЙЧ, г I ₂ /100 г	Примечание
Олеиновая кислота	0,6951	178,80	70,8	Желтого цвета, без примесей
Смесь масла подсолнечного рафинированного дезодорированного и олеиновой кислоты	0,5489	21,14	80,2	То же
Куриный жир:				
1-й образец	0,6639	24,56	87,42	Коричневый цвет, присутствуют белок и другие примеси
2-й образец	0,6692	19,13	87,82	

его основе — содержание влаги, кислотное число (КЧ), йодное число (ЙЧ) — проводили по стандартным методикам [10—12]. Количество ионогенных групп в катализаторе определяли по методике, приведенной в работе [13]. Для ионитов, к которым можно отнести и синтезированные катализаторы, показателем, характеризующим количество ионогенных групп, является статическая обменная емкость (СОЕ). Общую пористость катализаторов определяли по поглощению органических растворителей, используя методику, описанную в работе [14]. Определение гранулометрического состава катализатора проводили согласно ГОСТ 10900—84 [15].

Синтез МЭЖК проводили по обобщенной методике:

- смешение жиросодержащего сырья с метанолом, взятым в избытке, и гетерогенным катализатором;
- нагрев реакционной смеси до 65—67 °С при перемешивании;
- отбор проб для определения содержания свободных жирных кислот в реакционной массе.

Степень превращения свободных жирных кислот в МЭЖК определяли по изменению КЧ реакционной смеси.

В качестве гетерогенных катализаторов использовали сульфокислотные композитные материалы (СКМ), метод синтеза полимерной матрицы для которых приведен в работах [16—19].

Синтез сульфокислотных полимерных матриц для катализаторов (СКМ-К, СКМ-Ф-30, СКМ-Ф-60, СКМ-Ф-30(Л) и СКМ-Ф-60(Л)) заключается в проведении следующих технологических стадий:

- получение 30 или 60 %-ного раствора сульфокислот (крезолсульфокислоты или фенолсульфокислоты) в дистиллированной воде;

- добавление к полученному раствору формальдегида (мольное соотношение формальдегид : сульфокислота = 3 : 1);

- проведение предварительной конденсации указанной смеси с получением сульфокислотных олигомеров при температуре 60—80 °С;

- приготовление 10 %-ного водного раствора поливинилового спирта и добавление к нему сульфокислотных олигомеров (массовое соотношение поливинилового спирта : сульфокислотный олигомер = 5 : 95);

- добавление к полученному раствору наполнителя (наноразмерный SiO₂ или лигнин) в количестве 50 % от массы сульфокислотных олигомеров;

- проведение реакции совместной конденсации в массе при температуре 60—90 °С;

- измельчение полученного сульфокислотного полимерного катализатора;

- промывка измельченного продукта дистиллированной водой от остатков непрореагировавших мономеров.

Для определения эффективности новых катализаторов метанолиз проводили также с использованием промышленных ионообменных смол марок КСМ-2 и КУ 2-8 (ГП «Смоля», Днепродзержинск, Украина) [20]. Характеристики синтезированных и промышленных сульфокислотных полимерных материалов приведены в табл. 2.

Снижение КЧ олеиновой кислоты (рис. 1) в процессе этерификации, завершается практически через 2 ч, что указывает на возможность использования данного типа сульфокислотных катализаторов в реакции этерификации жирных кислот.

На следующем этапе исследований в качестве сырья был выбран куриный жир с высоким содержанием свободных жирных кислот.

Таблица 2

Характеристика сульфокислотных катализаторов

Катализатор		Структура, внешний вид, размер	Общая пористость, см ³ /г	СОЕ, мг-экв/г
Условное обозначение	Полимерная матрица			
Промышленные				
КУ 2-8	Сульфокислотный сополимер стирола и дивинилбензола	Гелевый, сферические гранулы, 0,40–1,25 мм	2,8	5,5
КСМ-2	Сульфокислотный сополимер стирола и дивинилбензола	Макропористый, сферические гранулы, 0,40–1,25 мм	4,0	4,7
Исследуемые образцы				
СКМ-К	СКМ, полученный конденсацией сульфокислотного крезолформальдегидного олигомера с поливиниловым спиртом (5 мас.% от количества олигомера) в 30 %-ном водном растворе. Содержит 50 % наноразмерного SiO ₂	Частицы неправильной формы, 0,1–1,0 мм	8,3	1,78
СКМ-Ф-30 СКМ-Ф-60	СКМ, полученный конденсацией фенолсульфокислотного олигомера с поливиниловым спиртом (5 мас.% от коли- чества олигомера) в 30 и 60 %-ным водном растворе соот- ветственно. Содержит 50 % наноразмерного SiO ₂		8,2 4,9	2,2
СКМ-Ф-30(Л) СКМ-Ф-60(Л)	СКМ, полученный конденсацией фенолсульфокислотного олигомера с поливиниловым спиртом (5 мас.% от ко- личества олигомера) в 30 и 60 %-ном водном растворе соответственно. Содержит 50 % лигнина		9,7 5,0	3,6
Примечание. Катализаторы перед метанолизом высушивали при 100–105 °С в течение 5 ч.				

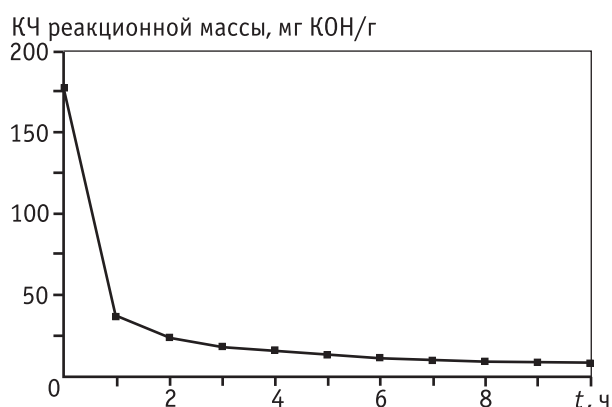


Рис. 1. Зависимость КЧ реакционной массы от продолжительности процесса метанолиза олеиновой кислоты в присутствии 10 % СКМ-К

Анализ влияния количества катализатора на выход целевого продукта (рис. 2) показывает, что при использовании 5 % СКМ-К выход МЭЖК через 4 ч составляет 96,7 %, в то время как увеличение количества катализатора до 10 % позволяет получить выход 92,6 %, практически на том же уровне, но уже через 1 ч.

Выход МЭЖК зависит от типа жиросодержащего сырья (табл. 3).

Снижение выхода МЭЖК при этерификации свободных жирных кислот куриного жира (табл. 3)

Таблица 3

Влияние типа сырья на выход МЭЖК

Сырье	КЧ сырья, мг КОН/г	КЧ реакционной массы после окончания реакции, мг КОН/г	Выход МЭЖК, %
Куриный жир:			
1-й образец	24,56	1,83	92,6
2-й образец	19,13	2,82	85,3
Смесь рафинированного масла и олеиновой кислоты	21,14	1,06	95,0
Примечание. Продолжительность реакции – 1 ч; температура – 65–67 °С; молярное соотношение жир : метанол = 1 : 7; количество катализатора – 10 % от массы жиросодержащего сырья.			

может быть объяснено наличием в нем сопутствующих примесей, которые дезактивируют поверхность гетерогенного катализатора. Поэтому введение его в большем количестве нивелирует такое негативное явление и при оптимальном количестве (10 мас.%) позволяет получать высокий выход МЭЖК (92,6 %).

Существенную роль при оценке влияния ионообменных смол на скорость реакции играют структура их пространственной сетки, степень набухания в реакционной среде, а также размеры молекул реагирующих веществ.

Сравнительные результаты этерификации свободных жирных кислот куриного жира (образец 1) с использованием промышленных и синтезированного гетерогенного сульфокислотного полимерного катализаторов приведены в табл. 4.

Анализ результатов, приведенных в табл. 4, показывает, что предварительная подготовка катализаторов существенно не влияет на выход МЭЖК. Использование гелевого КУ-2-8 (аналог Amberlite IRA-120 [10]) позволяет проводить этерификации свободных жирных кислот куриного жира с выходом ЭЖК только 49,1–50,1 %. Высокий выход ЭЖК (96,7 и 80,3 %) при использовании пористых катализаторов СКМ-К и КСМ-2 соответственно, вероятно, достигается за счет наличия в них развитой поверхности.

Также установлено, что измельчение катализатора КСМ-2 способствует повышению выхода МЭЖК (табл. 5), вероятно, за счет дополнительного увеличения его контактной поверхности. Однако использование порошкообразного катализатора связано с трудностью отфильтровывания его из реакционной массы после окончания процесса этерификации. В то же время использование синтезированного катализатора СКМ-К без измельчения позволяет провести этерификацию свободных жирных кислот куриного жира (образец 1) с выходом МЭЖК 96,7 %.

С целью установления возможности многократного использования синтезированного катализатора СКМ-К исследовано его применение при повторных синтезах без регенерации (табл. 6).

Регенерацию катализатора в дальнейшем проводили с использованием полного и неполного метода. Неполный метод регенерации заключается в обработке отработанного катализатора сначала изопропиловым спиртом для удаления остатков реакционной массы, затем 0,1 н раствором HCl в течение 24 ч с последующей промывкой до нейтральной реакции и высушиванием при 90–100 °С. При полном

Таблица 4
Синтез МЭЖК с использованием предварительно подготовленных сульфокислотных катализаторов

Катализатор	Предварительная подготовка катализатора	Выход МЭЖК, %
Новый синтезированный катализатор		
СКМ-К	Без подготовки	96,7
	Выдержанный в метаноле в течение 24 ч	96,7
	Выдержанный в жире при 65 °С, перемешивании в течение 2 ч	96,3
Промышленные катализаторы		
КСМ-2	Без подготовки	80,3
	Выдержанный в метаноле в течение 24 ч	80,3
	Выдержанный в жире при 65 °С, перемешивании в течение 2 ч	80,0
КУ 2-8	Без подготовки	45,5
	Выдержанный в метаноле в течение 24 ч	49,1
	Выдержанный в жире при 65 °С, перемешивании в течение 2 ч	50,1
Примечание. Продолжительность реакции – 4 ч; температура – 65–67 °С; мольное соотношение жир : метанол = 1 : 7; количество катализатора – 5 % от массы куриного жира.		

Таблица 5
Синтез МЭЖК с использованием сульфокислотных катализаторов разной формы

Катализатор	Вид катализатора	Выход МЭЖК, %
Новый синтезированный катализатор		
СКМ-К	Частицы неправильной формы	96,7
Промышленные катализаторы		
КСМ-2	Сферические гранулы	80,3
	Измельченные до порошкообразного состояния гранулы	89,7
КУ 2-8	Сферические гранулы	49,1
	Измельченные до порошкообразного состояния гранулы	50,6
Примечание. Продолжительность реакции – 4 ч; температура – 65–67 °С; мольное соотношение жир : метанол = 1 : 7; количество катализатора – 5 % от массы куриного жира.		

Таблица 6
Зависимость выхода МЭЖК от числа циклов использования катализатора СКМ-К без регенерации между циклами

Сырье	Количество циклов	Выход МЭЖК, %
Смесь рафинированного масла и олеиновой кислоты	1	95,0
	2	43,2
	3	29,0
Куриный жир (образец 1)	1	92,6
	2	56,4
	3	41,6

Примечание. Продолжительность реакции – 1 ч; температура – 65–67 °С; мольное соотношение жир: метанол = 1 : 7; количество катализатора – 10 % от массы жиросодержащего сырья.

методе отработанный катализатор после промывки спиртом дополнительно обрабатывают 0,1 н раствором NaOH в течение 24 ч с последующей промывкой до нейтральной реакции.

Снижение КЧ реакционной смеси как при использовании катализатора полной регенерации, так и неполной, почти идентично (табл. 7). Поэтому целесообразно применять менее длительную неполную регенерацию.

Анализ данных табл. 8 показывает, что при повторных циклах использования катализатора СКМ-К наблюдается снижение его СОЕ от цикла к циклу. Это может быть связано с протеканием побочных реакций (десульфирования) или образованием сложных соединений за счет взаимодействия сульфогрупп с примесями (белками), содержащимися в курином жире.

Таблица 7
Сравнительный анализ использования катализатора СКМ-К при использовании различного вида регенерации

Цикл регенерации катализатора	КЧ куриного жира, мг КОН/г	КЧ реакционной смеси, мг КОН/г		
		Без регенерации	Полный метод регенерации	Неполный метод регенерации
1-й цикл:				
через 1 ч синтеза		–	4,1	4,8
через 2 ч синтеза	19,13	8,33	1,5	1,75
2-й цикл:				
через 1 ч синтеза		–	16,13	16,86
через 2 ч синтеза		17,11	14,95	15,56
Примечание. Температура – 65–67 °С; количество катализатора – 10 % от массы куриного жира; мольное соотношение жир : метанол = 1 : 7.				

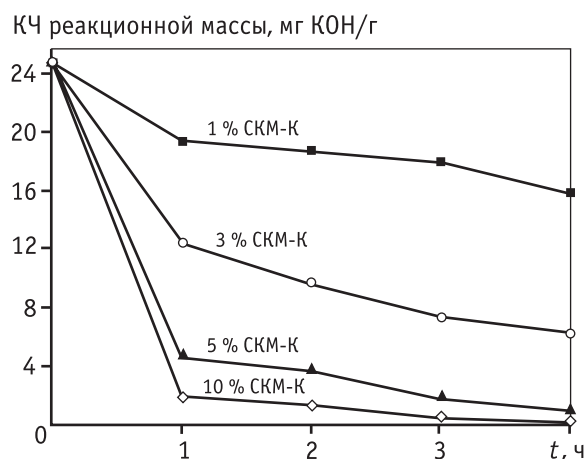


Рис. 2. Зависимость КЧ куриного жира от продолжительности процесса этерификации свободных жирных кислот при разном количестве катализатора СКМ-К

Исследования проводили на курином жире (образец 2) при температуре 65–67 °С, мольном соотношении жир : метанол = 1 : 7, продолжительности процесса 2 ч и 10 % катализатора СКМ-К от количества куриного жира (см. табл. 8). Катализатор СКМ-К после каждого цикла восстанавливали методом неполной регенерации.

С целью удешевления сульфокислотных гетерогенных катализаторов получены аналоги СКМ-К на основе более дешевой фенолсульфокислоты и наполнителя лигнина (СКМ-Ф-30 (Л) и СКМ-Ф-60 (Л)), характеристика которых представлена в табл. 2.

Сравнительные результаты синтеза МЭЖК с использованием новых гетерогенных сульфокислотных катализаторов представлены в табл. 9 и на рис. 3.

Известно, что в процессе гетерогенного катализа скорость протекания реакции зависит от структу-

Таблица 8

Влияние на СОЕ количества циклов использования катализатора СКМ-К в реакции этерификации свободных жирных кислот куриного жира (образец 2)

Количество циклов	СОЕ после цикла, мг-экв/г
0	1,78
1	1,58
2	1,34

Таблица 9

Синтез МЭЖК с использованием модифицированных сульфокислотных катализаторов

Сырье	Катализатор	Выход МЭЖК, %
Куриный жир (образец 1)	СКМ-К	96,7
	СКМ-Ф-30	96,5
	СКМ-Ф-60	69,1
	СКМ-Ф-30(Л)	96,7
	СКМ-Ф-60(Л)	68,9

Примечание. Продолжительность реакции – 4 ч; температура – 65–67 °С; мольное соотношение жир : метанол = 1 : 7; количество катализатора – 5 % от массы куриного жира.

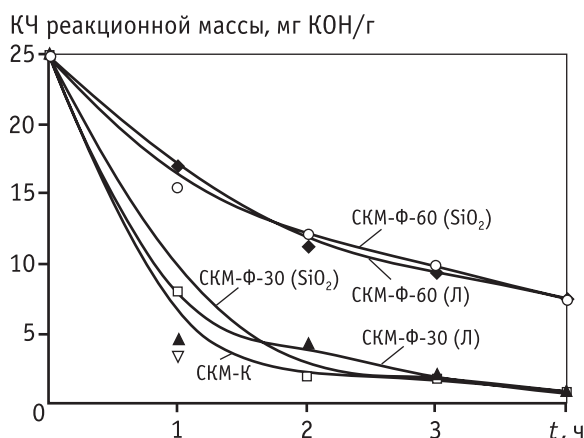


Рис. 3. Зависимость КЧ реакционной массы от продолжительности процесса при использовании разных сульфокислотных катализаторов

ры и площади активной поверхности катализатора. Пористость полученных материалов зависит от условий их синтеза, в первую очередь, от концентрации исходных веществ в реакционной смеси (см. табл. 2). Для всех образцов полимерных катализаторов, полученных из 30 %-ного водного раство-

ра (СКМ-К, СКМ-Ф-30 (SiO_2) и СКМ-Ф-30 (Л)), значения пористости находятся в интервале 8,2–9,7 $\text{см}^3/\text{г}$. Увеличение концентрации реагирующих веществ в воде до 60 % и соответственно уменьшение количества воды, удаляемой из полученной в результате синтеза твердой фазы полимерного катализатора, приводит к существенному снижению пористости синтезированных катализаторов – до 4,9–5,0 $\text{см}^3/\text{г}$ (СКМ-Ф-60 (SiO_2) и СКМ-Ф-60 (Л)).

Как видно из табл. 9 и рис. 3, катализаторы с более развитой поверхностью (СКМ-К, СКМ-Ф-30 (SiO_2) и СКМ-Ф-30 (Л)) проявляют более высокую активность в реакции этерификации свободных жирных кислот куриного жира.

Выводы

В результате проведенных исследований:

- определена эффективность использования новых гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов в реакции этерификации;
- исследовано влияние параметров процесса и природы жиросодержащего сырья на выход МЭЖК;
- показана возможность регенерации и повторного использования гетерогенного сульфокислотного полимерного катализатора СКМ-К в реакции этерификации свободных жирных кислот;
- подобраны эффективные условия проведения гетерогенного катализа реакции этерификации свободных жирных кислот, содержащихся в курином жире.

Проведенные исследования показывают, что применение предварительной подготовки куриного жира, а именно метанолиз свободных жирных кислот с применением гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов, позволяет снизить его кислотное число. Подготовленный таким образом куриный жир в последующем может быть использован при производстве ЭЖК с использованием традиционного метода щелочной переэтерификации.

Литература

1. Zweifel H., Maier R.D., Schiller M. *Plastics Additives Handbook*. 2009.
2. Пат. 6559213 США. МПК C08K5/101. Plastisol composition / Wesch K.; Henkel-Teroson GmbH; опублик. 06.05.2003.
3. Пат. 2486090 ЕПВ. МПК C08K5/10; C08K5/101; C08K5/3412. Plasticized polymeric compositions / Kaytan H.; ISP Investments Inc; опублик. 15.08.2012.

4. Пат. 8093319 США. МПК C08K5/15. Esterified fatty acids for PVC plasticization / Robert Hinault R., Hoang L.C., Barbier J.; Gerflor; опубл. 10.01.2012.
5. Черваков О.В., Александрович Т.А., Бутырин Д.В. Математическое моделирование состава и свойства лакокрасочных материалов на основе алкидных смол // Хімія та сучасні технології: Тез. допов. V Міжнарод. наук.-техн. Дніпропетровськ. 2011. С. 162.
6. Пат. 7214261 США. МПК C09D11/00. Fatty acid esters based on branched fatty acids and their use as printing ink solvents / Hoefer R., Fies M., Westfechtel A., Shah S.; Cognis Deutschland GmbH & Co. KG; опубл. 08.05.2007.
7. Пат. 5985812 США. МПК C09D9/00. Method of removing paint from surfaces using fatty acid alkyl esters / Ehrenkrona C.E.; Svenska Rapsoljebolaget AB; опубл. 16.11.1999.
8. Dennis Y.C. Leung, Xuan Wu, M.K.H. Leung // Applied Energy. 2010. Vol. 87. P. 1083.
9. Черваков О.В., Филинская Т.Г., Копитон В.О. // Вопр. хим. и хим. технологии. 2009. № 4. С.72.
10. ДСТУ ISO 662:2004. Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення вмісту вологих та летких речовин. К., 2005.
11. ДСТУ 4350:2004. Олії. Методи визначання кислотного числа. К., 2005.
12. ГОСТ 5475—69. Масла растительные. Методы определения йодного числа. М., 1987.
13. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1982.
14. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М., 1986.
15. ГОСТ 10900—84. Иониты. Методы определения гранулометрического состава. М., 1984.
16. Черваков О.В. Науково-технічні основи розробки полімерних матеріалів з іонною провідністю: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06. Дніпропетровськ, 2011. 335 с.
17. Герасименко К.О. Синтез и исследование свойства пленочных сульфокислотных полимерных производных: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06. Днепрпетровск, 2011. 149 с.
18. Заявка u201211322 Україна. МПК B01J 37/00. Спосіб виготовлення полімерного сульфокислотного катализатору естерифікації / Черваков О.В., Герасименко К.О., Філінська Т.Г.; ДВНЗ УДХТУ; заявл. 01.10.2012.
19. Герасименко К.О., Филинская Т.Г., Черваков О.В. Новые нанокпозиционные катализаторы // Технологія-2012: Тез. допов. Міжнарод. науч.-техн. конф. Севеодонецьк. 2012. С. 93.
20. Катиониты. Режим доступа: <http://www.uacu.org.ua/kationit.php>
21. Филинская Т.Г., Черваков О.В., Герасименко К.О. и др. // Вопр. хим. и хим. Технологии. 2011. № 3. С. 41.

Издательство «Калвис» представляет:

Серия «XXI век сквозь призму экологии»

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ИМПЕРАТИВ ВЫЖИВАНИЯ

В.Д. Кальнер, В.А. Полозов

М.: Калвис, 2012. — 324 с.



Настоящее издание — первая книга в задуманной серии «XXI век сквозь призму экологии» по проблемам взаимодействия общества и окружающей среды и практическим вопросам ее охраны.

Анализируются история возникновения термина «экология» и его трансформация в широкое социальное понятие; переход от единичных исследований естествоиспытателей прошлых веков к экологической парадигме цивилизации в XXI в. Рассмотрена возможность выживания человека как вида в условиях усиливающегося антропогенного давления на биосферу, роста числа локальных и глобальных рисков и катастроф. Обсуждаются некоторые подходы к возможному разрешению нарастающей вероятности конфликта цивилизации с окружающей средой.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Она будет полезна студентам и преподавателям различных уровней образования и специальностей, инженерам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто задумывается о качестве жизни своей, современников и потомков.