

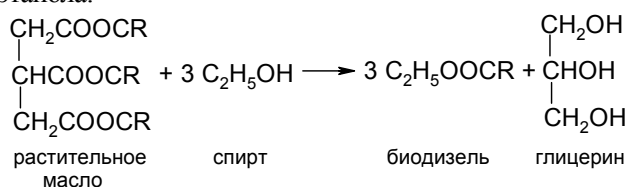
Синтез и исследование свойств кислотных катализаторов на основе активных углей в реакции переэтерификации растительных жиров

В.В. Стрелко, А.С. Федоришин, С.С. Ставицкая, В.А. Денисович

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17*

Разработаны новые модифицированные сильнокислотными группами гетерогенные катализаторы синтеза биодизельного топлива, полученные путем пиролиза и последующего сульфирования и фосфорилирования фруктовых косточек, а также гранулированных пористых сополимеров и смол. Изучены структурно-сорбционные и каталитические свойства полученных материалов в реакции каталитической переэтерификации рапсового масла метиловым и этиловым спиртами. Оптимизированы условия получения углеродных материалов с высоким содержанием поверхностных кислотных групп.

В последние годы активно развиваются работы, направленные на использование растительных масел и животных жиров в качестве основы для создания экологически безопасного моторного топлива для дизельных двигателей – биодизеля [1–12]. Биодизель является возобновляемым моторным топливом, которое может быть произведено из растительных масел и животных жиров, в том числе и из жировых отходов, прошедших технический цикл в пищевой промышленности. Биодизель является смесью моноалкиловых эфиров высокомолекулярных жирных кислот и низших спиртов, и в настоящее время производится путем переэтерификации жиров и масел метиловым или этиловым спиртами в гомогенной фазе в присутствии щелочных катализаторов NaOH и KOH: объемная молекула глицерина, входящая в состав жиров и масел, заменяется тремя меньшими молекулами метанола или этанола:



Образующиеся эфиры менее вязкие, чем исходное растительное масло, и не затвердевают при относительно низких температурах. Необходимо отметить, что как правило, биодизель используется в смеси с обычным дизельным топливом (20 % добавки обозначают маркой B20) или в чистом виде (марка B100). Следует отметить, что применение порошков NaOH и KOH в процессе переэтерификации жиров сопряжено с кропотливыми и неудобными стадиями промывки водой, отгонки токсичного избыточного метанола, накоплением загрязненного (черного) глицерина и, в конечном итоге, образованием достаточно больших объ-

емов отходов (жидких и твердых).

Вместе с тем хорошо известно, что для реализации множества процессов промышленность предпочитает гетерогенные катализаторы, в том числе твердые кислоты и основания [5], которые теоретически должны быть пригодными и при проведении процессов переэтерификации – при получении биодизеля. Твердые катализаторы более удобны в работе, практически не создают экологических проблем, не вызывают коррозию аппаратуры, их можно использовать многократно.

Данная работа посвящена разработке и исследованию свойств новых твердых кислот (в основном на основе углеродных материалов), предназначенных для эффективного использования в процессах получения биодизеля, т.е. в реакциях переэтерификации рапсового масла метиловым и этиловым спиртами. При этом одной из основных особенностей изучаемых процессов было использование для переэтерификации не только токсичного метанола, но, прежде всего, доступного в Украине азетропа этанола, т.е., технического этилового спирта, содержащего 4 % воды.

Для получения твердых кислотных катализаторов использовали пористые синтетические сополимеры и смолы (сферически гранулированная фенолформальдегидная смола различного состава и грануляции, а также акрилонитрильные и стиролдивинилбензолные сополимеры) и дробленые фруктовые косточки (абрикосовые) с размерами гранул 0,25–0,5 мм. Эти исходные продукты подвергали карбонизации в инертной атмосфере с изменением температурного и временного режимов, в том числе и с использованием предварительной обработки различными химическими реагентами; изменяли также газовую среду, т.е. проводили пиролиз в инертной атмосфере, воздухе и водяном паре. Было синтезировано более 250 образцов углеродных материалов, в том числе и углей, активированных

Таблица 1. Некоторые структурно-сорбционные показатели карбонизатов и сульфированных продуктов на основе синтетических смол и фруктовой косточки

№№ пп	Исходное сырье	Продукт	СОЕ, мг-экв/г	W_s по бензолу, см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г		r пор, Å
					по Ar	N ₂	
1	ФФ* \varnothing 0,25–0,5 мм	Карбонизат Ф _к -1	1,0	0,24	704	556	91
2	«–«	Ф _к S-1	2,2	–	–	271	22
3	ФФ* \varnothing < 0,25 мм	Карбонизат Ф _м -1	0,4	0,31	774	–	–
4	«–«	Ф _м -2	–	0,54	800	556	18
5	«–«	Ф _м S-1	3,2	–	657	80	56
6		Ф _м S-2	3,8	–	–	375	37
7	«–«	АН-2	0,2	–	23	15	122
8	«–«	АНS-2	5,0	–	–	215	12
9	СКС	Карбонизат S-2	–		94	55	68
10		S-7				469	
11		S-8				849	
12	«–«	SS-1	4,6	–	267	–	
13	«–«	SS-2	0,8	–	40	30	72
14	«–«	SS-3	2,4	–	11	199	14,5
15		SS-4	4,6		8	87	17
16		SS-5	2,8	0,14	–	325	–
17		SS-6	1,8	–	–	362	–
18		SS-7	4,2	–	94	55	68
19		SS-8	1,2	–	504		
20		SS-9	1,4	–	631		
21		SS-10	2,8	–	250		
22		SS-11	2,6	–	653		
23		SS-12	5,6	–	267		
24		SS-13	2,4	–	741		
25		SS-14	3,4	–	659		
26	Косточка	Карбонизат К-1	0,16	–	395	–	–
27		К-6	0,07	–	14		
28		К-10	–	–	3		
29		К-11	–	–	73		
30		К-13	–	–	105		
31		KS-1	4,6	–	8	87	17
32		KS-5	3,2	0,07	104	–	–
33		KS-6	5,6	0,06	9	–	–
34		KS9*	4,8	–	7	–	–
35		KS-10	1,4	–	4	–	–
36		KS-11	4,4	0,10	201	–	–
37		KS-13	3,0	–	76		
38		KS-16	2,2	–	–	246	12,6
39	СКС	SP-1	–	–	–	–	
40		SP-2	–	–	–	–	
41		SP-3	–	–	–	–	
42		SP-4	–	–	–	–	
43		SP-5	–	–	–	–	

Примечания: ФФ* – фенолформальдегидная смола; Ф_к – крупная фракция фенолформальдегидной смолы; Ф_м – мелкая фракция фенолформальдегидной смолы. АН – акрилонитриловая смола; СКС – стиролдвинилбензольная смола. SS – сульфированный карбонизат смолы СКС; KS – сульфированный карбонизат фруктовой косточки; АНС – сульфированный карбонизат акрилонитриловой смолы; FS – сульфированный карбонизат фенолформальдегидной смолы. SP-1 – SP-5 – фосфорсодержащие образцы на основе смолы СКС с разным количеством модифицирующей добавки.

** Нумерация образцов сохранена и совпадает с нумерацией в процессе их получения.

Таблица 2. Каталитические свойства углеродных катализаторов в реакции перестерификации рапсового масла (степень превращения)

№№ п/п	Катализатор	Степень превращения, %
1	KS-5	95,7
2	KS-6	89,5
3	KS-88	95,1
4	KS-10	96,6
5	KS-11	100,0
6	KS-12	100,0
7	KS-13	100,0
8	SS-1	91,6
9	SS-2	92,6
10	SS-3	92,2
11	SS-4	88,5
12	SS-5	93,2
13	SS-6	91,2
14	SS-7	94,0
15	SS-8	100,0
16	SS-9	93,8
17	SS-10	100,0
18	SS-11	92,4
19	SS-12	96,0
20	SS-13	95,6
21	SP-1*	94,3
22	SP-2	93,7
23	SP-3	92,8
24	SP-4	95,3
25	SP-5	96,3

в токе водяного пара. Полученные продукты подвергали сульфированию концентрированной серной кислотой при температуре 180 °С в течении 2 ч; соотношение углеродный материал : кислота = 1 : 10. По специально разработанной методике были получены также фосфатосодержащие углеродные материалы с различным содержанием модифицирующей добавки (табл. 1).

При исследовании пористой структуры исходных сульфированных и фосфоросодержащих образцов определяли общий объем пор по бензолу W_s экспериментальным методом; распределение пор по радиусам, объем микропор, их поверхность $S_{уд}$, размеры сорбирующих пор и общую поверхность по азоту с использованием сорбционного анализатора Quantochrome Corp., NOVA 2200E.

Для исследования кислотных свойств синтезированных материалов был применен химический метод титрования поверхностных групп по Бему и метод потенциометрического титрования. Из хода кривых для исходных и сульфированных после пиролиза при 500 °С в токе водяного пара абрикосовых косточек (K-11 и KS-11), а также исходного (S-6), затем пиролизо-

Таблица 3. Многократность действия углеродных катализаторов в исследуемой реакции

№ цикла	Образец	Степень превращения, %
1	SS-7	94,0
2	“_“	80,1
3	“_“	65,2
1	KS-12	100,0
2	“_“	90,1
3	“_“	57,8
1	SP-2	91,5
2	“_“	85,7
3	“_“	80,9
4	“_“	70,1
1	SP-4	94,1
2	“_“	93,6
3	“_“	90,1
4	“_“	74,8

ванного в том же режиме и сульфированного пористого стиролдивинилбензолного сополимера (SS-6), было установлено, что кислотность поверхности резко повышается. Действительно, для сульфированных образцов уже при pH ~ 1,5 – 2 идет процесс катионного обмена (Na^+), что свидетельствует о появлении поверхностных сильнокислотных группировок со значениями pK_a ~ 1,5 – 2. Аналогичная картина наблюдалась и для фосфорсодержащих образцов углей. Сведения о порометрических характеристиках некоторых синтезированных образцов, а также их общей ионообменной емкости представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что в зависимости от природы исходного сырья и условий получения (карбонизации) конечный углеродный катализатор имел величины $S_{уд}$ по Ag от 5 до 850 м²/г, объем пор W_s – от 0,05 до 0,30 см³/г; по данным сорбционных измерений (величине сорбции N_2 при 77 К) все полученные образцы были микро- и мезопористыми с радиусами пор r ~ 12 – 120 Å.

Практически все пиролизованные материалы хорошо сульфировались концентрированной серной кислотой. При этом обменная емкость синтезированных образцов (СОЕ, мг-экв/г), характеризующая содержание поверхностных кислотных групп после достижения равновесного pH 10, изменялась от 1,2 до 5,8 мг-экв/г и определялась природой исходного материала, температурой его предварительной карбонизации, режимами сульфирования. Материалы, пиролизованные в более мягких условиях, сульфировались лучше, и для них характерна повышенная кислотность (табл. 1, образцы № 6, 8, 12, 15, 23, 32, 35).

Каталитическую активность исходных и сульфированных углеродных материалов изучали на примере реакции перестерификации рапсового масла сначала сухим метанолом, а затем метанолом с добавлением воды и, кроме того, техническим этанолом, содержащим 4–6 % воды. Реакцию осуществляли в герметич-

Таблица 3. Многократность действия углеродных катализаторов в исследуемой реакции

№ цикла	Образец	Степень превращения, %
1	SS-7	94,0
2	“_”	80,1
3	“_”	65,2
1	KS-12	100,0
2	“_”	90,1
3	“_”	57,8
1	SP-2	91,5
2	“_”	85,7
3	“_”	80,9
4	“_”	70,1
1	SP-4	94,1
2	“_”	93,6
3	“_”	90,1
4	“_”	74,8

ных стальных сосудах в температурном диапазоне 140–160 °С и давлениях до 10 атм; соотношение катализатор : рапсовое масло составляло обычно 1 : 10, продолжительность опыта – 5–6 ч (табл. 2).

Степень конверсии рапсового масла в реакциях переэтерификации определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Waters Breeze System с рефрактометрическим детектором. В качестве подвижной фазы использовали толуол марки HPLC. Важно отметить, что, как и в случае обводненного метанола, технический этиловый спирт (4–6 % H₂O) также эффективно вступает в реакцию переэтерификации при 140–160 °С. При этом достигаются весьма высокие степени превращения (92–100 %) в первом цикле, однако к третьему циклу активность катализатора снижается примерно на 40–60 % (табл. 3). Следует отметить, что после переэтерификации и отгонки избыточного этанола вязкость продукта, полученного в первом цикле, оказалась в 4–5 раз меньше, чем вязкость исходного масла (табл. 4, рис. 1). Из всех полученных катализаторов, вероятно, наиболее перспективными были углеродные материалы, синтезированные на основе стиролдивинилбензольного сополимера, и катализаторы на основе абрикосовой косточки и ореховой скорлупы, а также колец Рашига. Несмотря на то что угли из природного сырья обладали худшими структурно-сорбционными характеристиками (более низкие величины $S_{уд}$ и W_s), их каталитическая активность в изученной реакции была столь же высокой, как и углей на основе стиролдивинилбензольного сополимера и фенолформальдегидной смолы: при их использовании степень переэтерификации достигала 91–98 % (табл. 2, образцы SS-10, KS-12, KS-13) и сохранялась в пределах 80–90 % даже при двух- и трехкратном использовании одного и того же катализатора на новой порции масла (табл. 3). Было проведено сравнительное

Таблица 4. Изменение вязкости рапсового масла до и после катализа

Катализатор	Степень превращения, %	Вязкость, мПа·с, при 20 °С
SS-4	88,5	14,5
SS-13	96,0	12,1
Исходное рапсовое масло	–	60,9

изучение S- и P-содержащих образцов при подобном многократном применении соответствующих катализаторов (рис. 2). Удалось установить, что в таких условиях испытания существенно устойчивыми оказались фосфорсодержащие образцы.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности приготовления сильноокислотных углеродных катализаторов путем пиролиза при относительно невысоких температурах и последующего сульфирования дробленных фруктовых косточек и скорлупы орехов, а также сополимеров и синтетических смол различного типа. При этом разработанные материалы существенно превосходят углеродные кислотные катализаторы, описанные в работе [4], не только по параметрам пористой структуры, но и по кислотности поверхности. Важным моментом является также и то, что разработанные материалы являются гранулированными, что существенно при организации на их основе непрерывного процесса переэтерификации в динамическом режиме. Более того, проведенные испытания в процессах переэтерификации рапсового масла показали высокую каталитическую активность этих материалов не только в случае метанола, но также метанола, содержащего добавки воды и даже технического этилового спирта, с 4–6 % воды.

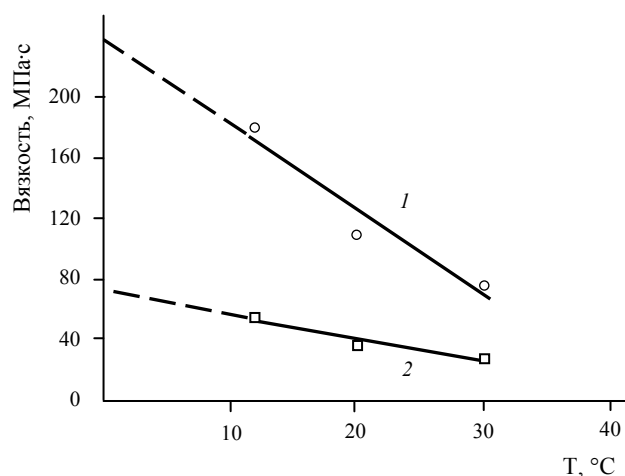


Рис. 1. Изменение вязкости рапсового масла – 1 ($y = -5,6754x + 239,59$; $R^2 = 0,9267$), и биодизеля – 2 ($y = -1,4934x + 70,131$; $R^2 = 0,9172$), полученного по новой технологии, от температуры

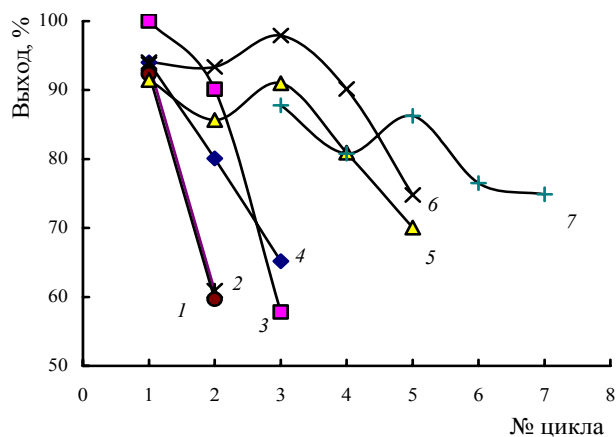


Рис. 2. Зависимость степени переэтерификации от числа циклов для углеродных материалов, содержащих в поверхностном слое гетероатомы S(1–4) и P(5–7)

Выводы

Получены новые гранулированные сильнокислотные гетерогенные катализаторы синтеза биодизельного топлива на основе синтетических сополимеров и смол, а также природных фруктовых косточек.

Определены основные структурно-сорбционные характеристики синтезированных катализаторов; с использованием химического и потенциометрического методов охарактеризованы их кислотные свойства, наличие и распределение поверхностных функциональных групп по кислотности.

Оптимизированы условия получения углеродных материалов, модифицированных разными способами, с максимальной каталитической активностью в реакции переэтерификации рапсового масла.

Показано, что с помощью разработанных углеродных катализаторов можно получать конечный продукт

с пониженной вязкостью примерно при 95–100 %-ном превращении и одно-, двукратном использовании одного и того же катализатора.

1. Otera J., *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1449–1456.
2. Haas M.J., Scott K.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, **84**, 197–202.
3. Lotero E., Liu Y., Lopez D.E et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 5353–5359.
4. Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates V., *Bioresour. Technol.*, 2003, **90**, 229–234.
5. Tanabe K., *Applied Catal. F: General*, 1999, **181**, 399–404.
6. Dossin T.F., Reyniers M.-F., Berger R.J., Marin G.B., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2006, **67**, 136–141.
7. Macala G.S., Robertson A.W., Johnson C.L. et al., *Catal. Lett.*, 2008, **122**, 205–211.
8. Bournay L., Casanave D., Delfort B. et al., *Catal. Today*, 2005, **106**, 190–198.
9. Liu Y., Lotero E., Goodwin J.G., *J. Catal.*, 2006, **243**, 221–227.
10. Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **348**, 75.
11. Suwannakarn K., Lotero E., James G. et al., *J. Catal.*, 2008, **255**, 279–284.
12. Satoshi F., Hiromi M., Kazushi A., *Catalysis Communications*, 2004, **5**, 721–723.

Поступила в редакцию 08.11.2012 г.

Синтез та дослідження властивостей кислотних катализаторів на основі активного вугілля в реакції переестерифікації рослинних жирів

В.В. Стрелко, О.С. Федоришин, С.С. Ставицька, В.О. Денисович

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17*

Розроблено нові модифіковані сильнокислотними групами гетерогенні катализатори синтезу біодизельного палива, отримані шляхом піролізу і подальшого сульфування і фосфорилування фруктових кісточок, а також гранульованих пористих сополімерів і смол. Вивчено структурно-сорбційні та каталітичні властивості отриманих матеріалів в реакції каталітичної переестерифікації ріпакової олії метиловим і етиловим спиртами. Оптимізовані умови одержання вуглецевих матеріалів з високим вмістом поверхневих кислотних груп.

Synthesis and study of properties of acid catalysts in the transesterification of vegetable oils

V.V. Strelko, O.S. Fedoryshyn, S.S. Stavytska, V.O. Denisovich

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-54-17*

The new heterogeneous catalysts for the synthesis of biodiesel fuel modified by strongly acid groups have been developed. The catalysts have been obtained by pyrolysis and subsequent sulfonation and phosphorylation of fruit seeds, and granular porous copolymers and resins. The structural-sorption and catalytic properties of the materials obtained in the reaction of the catalytic transesterification of rapeseed oil by methyl and ethyl alcohols have been studied. The conditions for obtaining carbon materials with a high content of surface acidic groups have been optimized.