

Изучение каталитических свойств модифицированных углей в модельных реакциях синтеза и гидролиза сложных эфиров в качестве тестового метода нахождения эффективных катализаторов синтеза биодизельного топлива

А.С. Федоришин, С.С. Ставицкая

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13;
тел.: (044) 452-93-28, факс: (044) 452-93-27; e-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

Изучены и предложены модельные реакции кислотного типа (этерификация и гидролиз сложных эфиров), ускоряемые модифицированными O-, N-, S-, P- углями с разным количеством протоногенных групп, в качестве тестовых для нахождения наиболее эффективных катализаторов протолитического синтеза биодизельного топлива – биодизеля. Установлено, что наиболее активные сильнокислотные углеродные катализаторы в выбранных процессах лучше всего ускоряли и реакцию получения биодизеля.

Известно, что окисленные угли (ОУ) [1] благодаря наличию на их поверхности разнообразных кислотных групп способны эффективно ускорять многие протолитические реакции как в жидкой, так и в паровой фазах [1, 2]. Одним из важных процессов такого типа является каталитическая модификация жировых смесей [3]. Она заключается в этерификации свободных жирных кислот глицерином, способствует снижению избыточной кислотности жиров, ухудшающей их качество (кроме того, обеспечивает дополнительное получение ценных жиров), и переэтерификации смесей (обмен радикалами между компонентами смеси глицеридов), что сопровождается улучшением их качества – достигаются заданная пластичность, необходимая консистенция, температура плавления и прочее, которые соответствуют требованиям хлебопекарной, кондитерской, фармацевтической, косметической и других отраслей промышленности.

В последние годы постоянно возрастает потребность в твердых жирах не только для пищевых, но и технических целей; активно развиваются работы, направленные на использование растительных масел и животных жиров в качестве основы для создания экологически безопасного моторного топлива для дизельных двигателей – биодизеля [4–7].

Биодизель производят из растительных масел и животных жиров, в том числе и жировых отходов, прошедших технический цикл на предприятиях пищевой промышленности. Это смесь моноалкильных эфиров высокомолекулярных жирных кислот и метанола, в настоящее время ее получают путем переэтерификации жиров и масел метиловым или этиловым спирта-

ми в присутствии гомогенных (NaOH, KOH) либо гетерогенных катализаторов (например, кислотных катализаторов на основе активных углей) [7, 8]. Образующиеся эфиры менее вязкие, чем исходные растительные масла, и не затвердевают при относительно низких температурах, что важно для биодизеля.

При подробном исследовании процесса каталитической переработки жировых смесей с помощью Na-форм ОУ, особенно технических, было замечено, что отдельные образцы ОУ проявляют разную каталитическую активность [1–3, 9]. Так, согласно данным о каталитических свойствах углей (ДОУ) увеличение общего количества протоногенных групп (СОЕ) благоприятствует каталитическому действию [9]. Однако однозначной связи между СОЕ и способностью угольных контактов ускорять реакции этерификации и переэтерификации жиров нет.

Действительно, образцы, имеющие одинаковую обменную емкость, проявляют разную каталитическую активность. Высокой активностью обладает образец с существенно меньшей емкостью.

Ранее отмечено [1, 2], что для ОУ, приготовленных из одного и того же материала и окисленных до разной степени в идентичных условиях, наблюдается пропорциональная зависимость каталитической активности в реакции этерификации карбоновых кислот от общего количества кислотных центров. Вероятно, в работе [9] были исследованы угли одной основы, но полученные в промышленных условиях в разное время, в разных условиях окисления: продолжительность эксперимента (на опытном заводе ЦНИЛХИ, г. Нижний Новгород, Россия), температура опыта, скорость движения дре-

весной основы по транспортеру и т.п.

Учитывая практическую важность перечисленных процессов, необходимо было определить влияние общего содержания протоногенных групп на ОУ одного происхождения, окисленных одним и тем же окислителем на примере модельных реакций этерификации (в данном случае – этерификации уксусной кислоты бутанолом и для сравнения – гидролиза этилацетата), в одинаковых температурных и временных условиях. Проведенные исследования, по нашему мнению, должны помочь установить, от чего зависит каталитическая активность кислотных катализаторов в протолитических реакциях, что позволит целенаправленно подходить к выбору углеродных катализаторов для ускорения практически важных процессов. Целесообразно использование несложных модельных реакций этерификации и гидролиза – можно довольно быстро выбирать в данной серии кислотных катализаторов наиболее эффективные и в дальнейшем применять, например, в реакции того же типа – в синтезе биодизеля.

Тем самым предлагается использовать достаточно хорошо изученные протолитические реакции, лежащие в основе производства биодизельного топлива (например, этерификации жирных кислот), в качестве теста на наиболее эффективные катализаторы в этом промышленно важном процессе.

Исследовано довольно большое количество образцов углей: из природного сырья – кокосового ореха (Aquacarb 607-C Chemviron Carbon) исходный и окисленный в 25%-м растворе HNO_3 до разной общей обменной емкости, который впервые использован в реакции этерификации.

Для сравнения был выбран синтетический уголь из фенолформальдегидной смолы ФОУ, окисленный воздухом до различных степеней (от 1,3 до 2,4 г-моль/г) [1] и азотной кислотой до разной обменной емкости за разное время синтетический азотсодержащий уголь СКН [1, 2].

Окисление углей – не единственный способ введения в их поверхностный слой привитых кислотных группировок. Протонная функционализация поверхности может быть достигнута также сульфированием активных углей (АУ) и иных углеродных материалов (УМ) концентрированной серной кислотой (сульфуголь) [7, 8] или фосфорилированием при термообработке фосфорной кислотой [10–13].

Для получения твердых кислотных катализаторов использовали пористые синтетические сополимеры и смолы (гранулированная фенолформальдегидная смола, акрилонитрильный и стиролдивинилбензолный сополимеры), а также дробленую кожуру кокосового ореха с размерами гранул 0,25–0,50 мм.

Исходные продукты подвергали карбонизации в инертной среде при определенных температурном и временном режимах. Полученный карбонизат активи-

ровали в инертной среде (CO_2 , N_2), а потом окисляли: ФАУ воздухом при 410 °С в течение различного времени до формирования образцов с разной обменной емкостью (COE), уголь 607-С обрабатывали при кипячении на водяной бане 25%-м раствором HNO_3 также в различном временном режиме.

Из активированных образцов получали сульфированные SS либо фосфорилированные угли. В первом случае угли подвергали сульфированию концентрированной серной кислотой при температуре 180 °С в течение 2 ч; соотношение УМ : кислота = 1 : 10, как в работах [7, 8]. Во втором случае исходный карбонизат обрабатывали фосфорной кислотой до коэффициента пропитки 0,9–1,2, высушивали на воздухе, затем нагревали в среде аргона либо влажного воздуха в течение 0,5 ч при 400–900 °С. После термообработки образец охлаждали в соответствующей среде до комнатной температуры, затем тщательно отмывали горячей дистиллированной водой до нейтрального pH промывных вод и высушивали при 100–110 °С, как указано в публикациях [10–12].

В работе [13] представлены данные о влиянии степени окисления УМ на подвижность протонов в поверхностных функциональных группах (ПФГ) ОУ, т. е. на их кислотность. Квантово-химические расчеты убедительно продемонстрировали увеличение подвижности протона (повышение кислотности) ПФГ по мере их накопления в кластерах. Доказано, что карбоксильные группы, связанные с поверхностью ОУ, обладают кислотностью на 2–3 порядка большей, чем те же группировки на карбоксильных смолах.

Подвижность протонов наиболее кислых карбоксильных групп в случае сильноокисленных углей характеризуется значениями $\text{pK} \approx 1,2\text{--}1,5$, для карбоксильных смол $\text{pK} = 3,5\text{--}4,1$ [13]. Известен факт, что на поверхности ОУ, обработанных любыми окислителями, обнаруживаются лишь протоногенные слабокислотные группировки фенольного типа и весьма кислые карбоксильные группы (слабо- и сильнокислые) [1, 13].

Каталитическую активность угольных катализаторов в реакции этерификации оценивали по степени последней – уменьшению количества уксусной кислоты в реакционной смеси после катализа, которое определяли титрованием по фенолфталеину [2, 13]. Реакцию проводили в статических условиях в круглодонном реакторе с обратным холодильником. Для исследования брали смесь кислоты с избытком бутанола (1 : 20), время реакции составляло 2 ч, $T \sim 120$ °С, как и в работе [2].

В статических условиях исследована также реакция гидролиза 0,4 М этилацетата на указанных выше углеродных катализаторах. О степени гидролиза этилацетата судили по количеству образовавшейся в результате реакции уксусной кислоты (титрование, как и в случае реакции этерификации). Время реакции – 2 ч, $T \sim 98$ °С.

Таблица 1. Жидкофазный синтез бутилацетата на окисленных воздухом углях ФОР разной степени окисления (СОЕ) в Н-форме и сульфокатионите КУ-2 (для сравнения)

Уголь (сорбент)	СОЕ, мМоль/г	N·10 ²⁰	Э, %	Концентрация эфира, г-моль/л	АКА·10 ²² , г-моль/(ч·л·г _{кат})
ФОР-Н ₁	1,3	7,8	29,9	0,153	1,31
ФОР-Н ₂	1,7	10,2	41,2	0,212	1,39
ФОР-Н ₃	2,1	12,6	50,7	0,260	1,38
ФОР-Н ₄	2,4	14,4	56,1	0,300	1,39
КУ-2	3,7	22,2	96,4	0,495	1,49

Примечание. N – количество активных центров на 1 г угля; Э – этерификация; АКА – атомная каталитическая активность. Здесь и в табл. 2 и 3: кат – катализатор.

Таблица 2. Этерификация уксусной кислоты бутанолом и гидролиз этилацетата в жидкой фазе на исходных углях марок 607-С и СКН, окисленных 25%-м раствором азотной кислоты до различной статической обменной емкости

Уголь	СОЕ, мМоль/г	Этерификация		Гидролиз	
		%	W	%	W
607-С _{исх}	0,62	4,6	0,27	1,05	0,05
607-С _{окисл}	1,7	13,8	0,83	25,9	1,29
То же	1,8	10,6	0,62	27,0	1,35
То же	2,6	18,8	10,83	72,9	3,64
СКН _{исх}	0,6	–	–	3,6	0,19
СКНО	0,8	4,1	0,25	9,0	0,45
То же	0,88	9,9	0,60	14,0	0,70
“ ”	1,28	12,6	0,77	21,4	1,07
“ ”	2,04	19,0	1,14	33,0	2,0

Примечание. Здесь и в табл. 3: W – производительность катализатора, мМоль/(л·ч·г_{кат})

Таблица 3. Катализ реакции этерификации уксусной кислоты бутанолом фосфорсодержащими углями 607-С, термообработанными в широком интервале температур в аргоне и воздухе. m = 0,5 г; V = 25 мл; T = 120 °С, исходная смесь кислота : спирт = 1 : 20, исходная концентрация кислоты С₀ = 0,03 г/мл, длительность опыта – 2 ч)

Показатель	СОЕ, мМоль/г	С _p кислоты, г/мл	Количество кислоты на реакцию, г/мл	Этерификация	
				%	W
607-С _{исх}	–	0,0282	0,018	6,0	0,03
607-С-О	1,8	0,0267	0,033	11,0	0,055
Обработка воздухом при температуре					
400 °С	0,8	0,0241	0,0059	19,7	0,098
500 °С	0,8	0,0231	0,0090	23,0	0,115
600 °С	0,8	0,0183	0,0117	39,0	0,195
700 °С	0,8	0,0180	0,0120	40,0	0,200
800 °С	0,4	0,0159	0,0141	47,0	0,235
900 °С	0,8	0,0153	0,0147	49,0	0,245
Обработка аргонном при температуре					
400 °С	1,2	0,0246	0,054	17,3	0,090
500 °С	1,0	0,0244	0,0056	24,9	0,093
600 °С	1,3	0,0195	0,0105	33,6	0,175
700 °С	1,5	0,0185	0,0115	35,0	0,175
800 °С	1,0	0,0211	0,0089	44,0	0,165
900 °С	1,4	0,0091	0,0209	45,2	0,235

Примечание. исх – исходный

Полученные данные приведены в табл. 1–3.

Активность катализатора определяли в процентах прореагировавшей (этерификация) либо выделившейся (гидролиз) уксусной кислоты, либо характеризовали производительностью W катализатора – количеством

кислоты, определенной в единицу времени на единицу массы катализатора, либо в виде атомной каталитической активности (АКА) – рассчитывали активность одного активного центра, например кислотного Н⁺ (табл. 4).

Таблица 4. Гидролиз этилацетата (Г, %), этерификация уксусной кислоты бутанолом (Э, %) и перэтерификация (ПЭ) рапсового масла (степень превращения, %) на серусодержащих углях типа SS с разным количеством кислотных групп

Уголь	COE, мМоль/г	Г, %	Э, %	ПЭ, %
SS-2*	0,8	7,7	5,1	65,2
SS-8	1,2	37,5	30,2	80,1
SS-6	1,8	64,9	44,9	88,5
SS-3	2,4	66,6	46,0	92,2
SS-7	2,8	74,2	51,1	94,0

* Подробно об этих углях см. в работе [8]

На примере модельных реакций синтеза бутилацетата и гидролиза этилацетата показано (рис. 1, табл. 1, 2, 4), что с ростом общего количества ПФГ (величины статической обменной емкости COE) каталитическая активность ОУ, как правило, повышается.

Интересно отметить, что на выбранных углях 607-С (табл. 2) процесс гидролиза этилацетата протекает более интенсивно, чем синтез сложного эфира (этерификация), причем модифицированные (фосфорсодержащие и сульфированные) образцы ускоряли исследуемые реакции намного больше, чем окисленные той же природы. По нашему мнению, это свидетельствует о том, что для более успешного протекания исследуемых протолитических реакций необходимо одновременное наличие добавок помимо кислорода на угле еще и серы либо фосфора. Исходный же образец (табл. 2, 3), не содержащий этих добавок, был практически неактивным в исследуемых процессах.

Действительно, скорость синтеза бутилацетата на окисленном угле 607-С составляла ~ 11 %, тогда как фосфорсодержащие угли типа 607-С были в 4–5 раз

активнее немодифицированных той же природы – на них реагирующие вещества превращались в конечный продукт уже на 45–49 % (табл. 3). Объяснить это можно установленной в работе [12] выраженной кислотностью привитых к поверхности фосфатных группировок Р–ОН или $(\equiv \text{P}-\text{O}-\text{P} \equiv)_x(\text{OH})_y$, т. е. синтезированный нами фосфорсодержащий уголь оказался активным кислотным катализатором.

Из окисленных образцов 607-С и СКНО (рис. 1, табл. 2) в Н-форме более активными в реакции (гидролиз) были угли из кожуры кокосового ореха; введение же атомов азота на поверхность угля мало влияло на их каталитическую активность в исследуемых протолитических реакциях в отличие от окислительно-восстановительных процессов на углях этого типа [9, 14], где азотсодержащие сорбенты СКН проявляли заметную активность.

Результаты проведенных сравнительных исследований каталитических свойств выбранных углей – сильнокислотных твердых катализаторов в кислотно-основных модельных и имеющих промышленно важное значение (табл. 4) убедили нас в том, что наиболее активные углеродные катализаторы в реакциях этерификации и гидролиза могут эффективно ускорять и реакцию синтеза биодизеля. Реакцию перэтерификации рапсового масла, лежащую в основе получения биодизельного топлива, проводили, как в работах [7, 8, 14], в герметичных стальных сосудах при 140–160 °С и давлении до 10 атм; соотношение катализатор : рапсовое масло обычно составляло 1 : 10, продолжительность опыта – 5–6 ч.

Степень конверсии рапсового масла определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Удалось добиться весьма высоких степеней превращения (до 94 %) на серусодержащих УМ на основе стиролдивинилбензолного сополимера (SS) (рис. 2). Про-

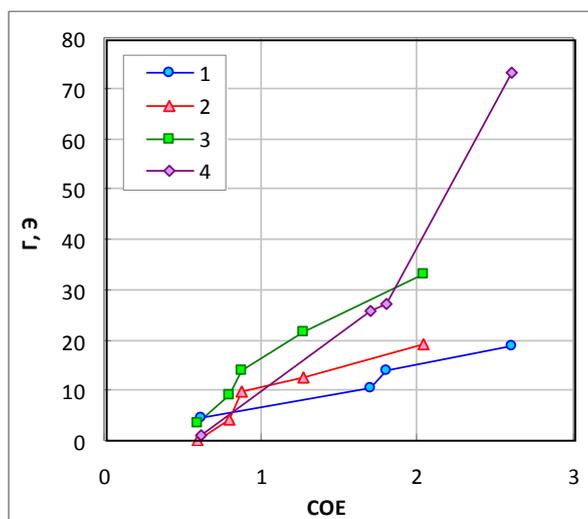


Рис. 1. Зависимость скорости этерификации (Э, %) уксусной кислоты бутанолом (1, 2) и гидролиза этилацетата (Г, %) (3, 4) на углях 607-С (1, 4) и СКНО (2, 3) от степени их окисления (COE, мМоль/г)

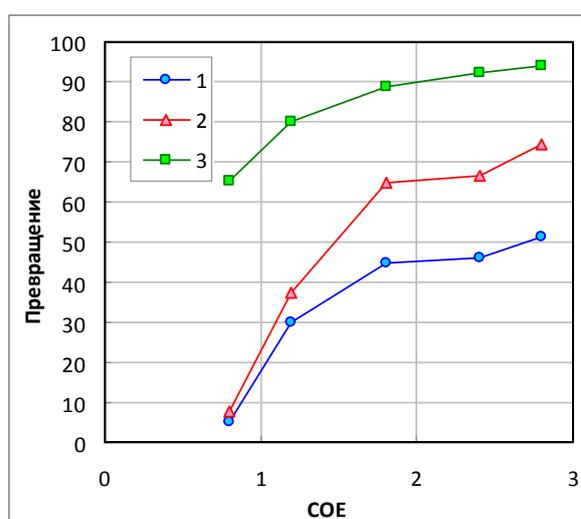


Рис. 2. Сопоставление скорости этерификации (1), гидролиза этилацетата (2) и реакции перэтерификации рапсового масла (3) (Превращение, %) (синтез биодизеля) на сульфированных углях SS разной степени окисления (COE, мМоль/г)

считается явная параллельная зависимость между каталитической активностью выбранных образцов с разной степенью окисления (от 0,8 до 2,8 мМ/г) в реакциях гидролиза этилацетата и этерификации уксусной кислоты бутанолом и переэтерификации рапсового масла: уголь с высокой активностью, например в случае гидролиза до 74,2 %, оказался самым активным и в процессе синтеза биодизеля (94,1 %).

В работе [8] нами была оценена подвижность протонов в сульфированных образцах SS по кривым потенциометрического титрования, из хода которых установлено, что кислотность углей после сульфирования резко повышается: уже при pH ~ 1,5–2,0 происходит сорбция катионов Na⁺. Это свидетельствует о наличии в поверхностном слое материала ощутимого количества группировок с весьма подвижным протоном (рK_a ~ 1,0–1,5).

Таким образом, в случае переэтерификации рапсового масла спиртами было установлено особое свойство сильнокислотных (сульфированных) УМ, а именно их способность катализировать процессы переноса протонов.

Проведенные исследования позволяют заключить, что исследуемые нами модельные реакции кислотного типа (этерификация и гидролиз) реально могут быть тестовыми на наиболее активный углеродный катализатор при переэтерификации растительных жиров – в синтезе биодизеля.

Выводы

1. Получены окисленные и модифицированные серой, фосфором, азотом угли различного происхождения (из природного и синтетического сырья) в качестве твердых кислотных катализаторов синтеза и гидролиза сложных эфиров с разным содержанием в них ПФГ (СОЕ от 0,6 до 2,8 мМоль/г), а следовательно, и кислотностью.

2. Изучена каталитическая активность синтезированных углей в модельных реакциях этерификации уксусной кислоты бутанолом (некоторые из них исследованы в данной реакции впервые – угли из кожуры кокосового ореха 607-С в Н-форме, угли SS и фосфорсодержащие образцы с разным количеством модифицирующей добавки), гидролиза уксусноэтилового эфира и синтеза биодизеля.

3. Прослежена связь между каталитической активностью УМ и количеством ПФГ в них: увеличение содержания ПФГ способствует ускорению исследуемых реакций. Найдено, что эффективнее всего протекает процесс гидролиза эфира на всех углеродных катализаторах по сравнению с реакцией этерификации. Модифицированные серой и фосфором угли были более активны, чем окисленные в Н-форме модификации.

4. Установлено, что наиболее каталитически активными являются углеродные контакты, протонную функционализацию которых проводили сульфированием

синтетического угля из полимерного сырья (типа SS).

5. Сопоставление их каталитической активности в исследуемых модельных реакциях и в синтезе биодизеля, в основе которого лежат процессы переэтерификации растительных жиров, а также этерификации свободных жирных кислот спиртами, показало, что лучшие угли в модельных протолитических реакциях являются одновременно и наиболее эффективными в производстве биодизельного топлива.

6. Установлено, что поиск наиболее активного катализатора в модельной кислотно-основной реакции имеет большое практическое значение, так как может служить тестом на лучший оптимальный УМ в качестве катализатора синтеза биодизеля.

1. Тарковская И.А. *Окисленный уголь*, Киев, Наук. думка, 1981.

2. *Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах*, под ред. академика НАН Украины В.В. Стрелко, Киев, Наук. думка, 2008.

3. Ставицкая С.С., *Журн. прикл. химии*, 1998, **71** (7), 1145–1150.

4. Lotero E., Liu Y, Lopez D.E. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **84**, 179–292.

5. Macalla Gerald S., Robertson Andrew W., Johnson Charles et al., *Catal. Lett.*, 2008, **122**, 205–211.

6. Suwannakarn Kaevta, Lotero Edgar, Games G., *J. Catal.*, 2008, **255**, 279–284.

7. Стрелко В.В., Федоришин А.А., Ставицкая С.С., Денисович В.А., *Катализ и нефтехимия*, 2012, (21), 137–141.

8. Федоришин А.А., Стрелко В.В., Ставицкая С.С. и др., *Журн. прикл. химии*, 2010, **83** (2), 282–287.

9. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Завьялов А.Н., *Укр. хим. журн.*, 1984, **50** (1), 1151–1154.

10. Пузий А.М., Ставицкая С.С., Викарчук В.М. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2012, **48** (4), 252–256.

11. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Ковтун М.Ф. и др., *Химия и технол. воды*, 2014, **36** (2), 203–210.

12. Ставицкая С.С., Поддубная О.И., Пузий А.А., *Теоретич. и эксперим. химия*, 2014, **50** (3), 185–189.

13. Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Gorlov Yu.I., *Chin. J. Catal.*, 2014, **35** (6), 815–823.

14. Ставицкая С.С., *Каталитические свойства активных углей, пути их регулирования и использования*, Saarbrücken, Германия, Lambert Acad. Publ., 2012.

15. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Стрелко В.В., *Укр. хим. журн.*, 1983, **49** (1), 16–21.

Вивчення каталітичних властивостей модифікованого вугілля в модельних реакціях синтезу і гідролізу складних естерів як тестового методу знаходження ефективних каталізаторів синтезу біодизельного палива

О.С. Федоришин, С.С. Ставицька

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13;
тел.: (044) 452-93-28, факс: (044) 452-93-27; e-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

Вивчено і запропоновано модельні реакції кислотного типу (естерифікація і гідроліз складних естерів), що пришвидшуються модифікованим О-, N-, S-, Р- вугіллям із різною кількістю протоногенних груп як тестові для знаходження найефективніших каталізаторів протолітичного синтезу біодизельного палива – біодізелю. Встановлено, що найактивніші сильнокислотні вуглецеві каталізатори у вибраних процесах найкраще пришвидшували також реакцію отримання біодізелю.

Study of catalytic properties of the modified coals in the model reactions of synthesis and hydrolysis of ethers as a test method of being of effective catalysts for biodiesel fuel

A.S. Fedorishin, S.S. Stavitskaya

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, Gen. Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine;
Tel.: (044) 452-93-28, Fax: (044) 452-93-27; e-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

The model reactions of acid type (esterification and hydrolysis of ethers), accelerated by O-, N-, S-, P- modified coals with the different amount of protogenic groups, as the test methods of being of the most effective catalysts of biodiesel synthesis. It is found that the most active strong-acid carbon catalysts in the chosen processes are the best for the acceleration of the reaction of biodiesel reception.