

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

ФІЛІНСЬКА ТЕТЯНА ГЕННАДІЇВНА

УДК 665.1.09 + 544.478

**ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ ЖИРОВОЇ СИРОВИНИ У
ПРОДУКТИ БАГАТОЦІЛЬОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

Спеціальність 05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел і
парфумерно-косметичних продуктів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2013

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі хімічної технології високомолекулярних сполук Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ, Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

доктор технічних наук, доцент
Черваков Олег Вікторович,
Державний вищий навчальний заклад
“Український державний хіміко-технологічний
університет”, професор кафедри хімічної
технології високомолекулярних сполук

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Демидов Ігор Миколайович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри технології жирів та
продуктів бродіння

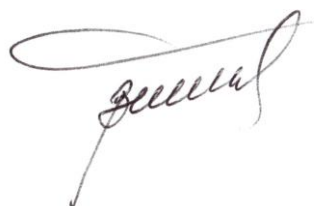
кандидат технічних наук, доцент
Бездєнєжних Лілія Андріївна,
Кременчуцький національний
університет імені Михайла Остроградського,
доцент кафедри екологічної безпеки та
організації природокористування

Захист відбудеться “ 20 ” лютого 2014 р. о 10 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д **64.050.05** Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “ 14 ” січня 2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 64.050.05



Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На теперішній час на території України накопичується велика кількість жирових відходів підприємств ресторанного господарства, птахофабрик і т. ін., що представляє собою низку проблем з їх утилізації та погіршує екологічний стан довкілля. Знешкодження і утилізація жирових відходів є вимушеним неекономічним процесом, який пов'язаний з транспортними та енергетичними витратами. Серед способів переробки вторинної жирової сировини перспективним є утилізація з одержанням низки продуктів харчового та технічного призначення, в основі технології яких використовується метод алкоголізу жирів.

Продукти алкоголізу жирової сировини (метилові, етилові естери жирних кислот, моно- і діацилгліцероли) знаходять широке застосування в якості біопалива, пластифікаторів полімерних та лакофарбових матеріалів, поверхнево-активних речовин, використовуються в харчовій, текстильній та косметичній промисловості. Використання жирових відходів, як сировини, дозволяє значно знижувати собівартість вищевказаних продуктів та одночасно вирішує ряд екологічних проблем.

Промислові технології переробки жирів методом алкоголізу пов'язані з застосуванням гомогенних лужних (NaOH) і кислотних (H₂SO₄) каталізаторів, що вимагає спеціального обладнання та ускладнює технологію із-за необхідності промивання цільового продукту від залишків каталізатору. Застосування гомогенного лужного каталізатору при переробці вторинної жирової сировини з високим вмістом вільних жирних кислот є недоцільним, оскільки утворюється значна кількість мил. Тому, перспективним є використання гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів під час переробки вторинної жирової сировини, що дозволяє вирішити низку технологічних і екологічних проблем.

Таким чином, розробка наукових засад ефективної технології переробки вторинної жирової сировини з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів у продукти багатocільового призначення є актуальним і перспективним науковим завданням, яке вирішує дисертаційна робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі хімічної технології високомолекулярних сполук ДВНЗ УДХТУ у рамках держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України: “Розробка методів синтезу та оптимізація властивостей нових полімерних матеріалів, нано- та мікрокомполімерів” (№ ДР 0109U001260), “Засади нової методології і визначення функціональної дії наноконпонентів у полімерних композиціях на основі геометричної фазової морфології” (№ ДР 0112U002063), “Синтез нових полімерних матеріалів для сучасних технологій та модифікаторів на основі відновлювальної сировини” (№ ДР 0111U008135), в яких здобувач була відповідальним виконавцем окремих етапів роботи.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає в розробці науково обґрунтованої технології переробки вторинної жирової сировини шляхом алкоголізу з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів.

Для досягнення мети поставлено наступні задачі:

– на підставі аналізу науково-технічної літератури та теоретичних узагальнень запропонувати удосконалені способи переробки вторинної жирової

сировини та обґрунтувати необхідність застосування гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів;

– дослідити термічну стабільність гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів, встановити раціональні технологічні умови їх використання в процесах метанолізу, етанолізу та гліцеролізу;

– запропонувати ефективну технологію переробки низькоякісного курячого жиру з високим вмістом вільних жирних кислот у продукти технічного призначення;

– розробити енергоощадну технологію переробки курячого жиру і відпрацьованої пальмової олії у харчові поверхнево-активні речовини;

– оцінити поверхнево-активні властивості продуктів гліцеролізу;

– розробити технологічні схеми метанолізу та гліцеролізу вторинної жирової сировини та проекти технічних умов на відповідні продукти; опочаткувати запропоновані технології у промислових умовах.

Об'єкт дослідження: процеси метанолізу, етанолізу та гліцеролізу ацилгліцеролів жирів.

Предмет дослідження: технологічні параметри, склад каталізатору, фізико-хімічні та поверхнево-активні властивості одержаних продуктів.

Методи дослідження. Вміст вологи, густину, температуру спалаху, кислотне (КЧ), йодне (ЙЧ) і пероксидне числа (ПЧ) жирової сировини і продуктів алкоголізу визначено за стандартними методиками; компонентний склад продуктів алкоголізу визначено методом тонкошарової хроматографії; вміст іоногенних груп у полімерних каталізаторах охарактеризовано статичною обмінною ємністю (СОЄ); СОЄ, загальну поруватість, водопоглинання і гранулометричний склад гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів визначено за стандартними методиками; експериментальні дослідження термічної стабільності гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів проведено за допомогою ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії і термогравіметричного аналізу в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ). Для обробки експериментальних даних застосовано статистичні методи аналізу з використанням програмного продукту Microsoft Excel.

Наукова новизна одержаних результатів:

– вперше науково обґрунтовано та експериментально підтверджено необхідність застосування гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів процесу алкоголізу жирової сировини (патент України на корисну модель «Спосіб виготовлення полімерного сульфокислотного каталізатору естерифікації»);

– вперше досліджено термічну стабільність гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів, встановлені раціональні технологічні умови їх використання в процесах метанолізу, етанолізу та гліцеролізу;

– запропоновано перспективну технологію переробки низькоякісного курячого жиру у продукти технічного призначення;

– розроблено енергоощадну технологію переробки курячого жиру і відпрацьованої пальмової олії у харчові поверхнево-активні речовини;

– встановлено, що продукти гліцеролізу за поверхнево-активними властивостями аналогічні промисловим;

– розроблено технологічні схеми метанолізу та гліцеролізу вторинної жирОВОЇ сировини і проекти технічних умов на продукти для використання у харчовій та хімічній промисловості.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробці технології переробки вторинної жирОВОЇ сировини з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів процесу алкохолізу, який передбачає отримання метилових естерів жирних кислот і неповних ацилгліцеролів.

Технологія переробки низькоякісного курячого жиру в метилові естери жирних кислот пройшла промислові випробування на підприємствах: ТОВ “Завод УКРБУДМАШ” (м. Полтава), ТОВ “Запорізький біопаливний завод” (м. Запоріжжя). Продукти гліцеролізу відпрацьованої пальмової олії, які отримали за технологією гетерогенного каталізу пройшли промислові випробування в умовах ПрАТ “Креатив груп” (м. Кіровоград). Практична цінність одержаних наукових результатів полягає також у розробці проектів технічних умов на отримані продукти метанолізу і гліцеролізу вторинної жирОВОЇ сировини: ТУ У 20.5-02070758-001-2012 “Багатофункціональна універсальна добавка”; ТУ У 20.5-02070758-002-2012 “Харчова добавка – емульгатор (суміш моно- і діацилгліцеролів)”. Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук ДВНЗ УДХТУ.

Особистий внесок здобувача. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи, які винесено на захист, одержано здобувачем особисто. Серед них: планування і виконання експериментальної частини, визначення ефективних параметрів алкохолізу, аналіз отриманих продуктів, узагальнення результатів, підготовка наукових публікацій і доповідей. На підставі експериментальних досліджень здобувачем особисто здійснено дослідно-промислові випробування та зроблено висновки про доцільність використання розробленої технології переробки жирОВОЇ сировини з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів.

Постановка задач дослідження, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків і розробка технічної документації проводились сумісно з науковим керівником д.т.н. Черваковим О.В.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи представлено на: IV та V Міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія і сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, 2009, 2011 р.); IV та V Всеукраїнських наукових конференціях студентів, аспірантів та молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (м. Донецьк, 2010, 2011 р.); VI Українсько-Польській конференції “Полімери спеціального призначення” (м. Дніпропетровськ, 2010 р.); VI Науково-технічній конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (м. Львів, 2012 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Технологія-2012” (м. Сєверодонецьк, 2012 р.); Міжнародній студентській науковій конференції “Інноваційні аспекти в питаннях технології, безпеки харчової продукції та екології” (м. Львів, 2012 р.); VII Польсько-Українській конференції “Полімери спеціального призначення” (м. Радом, 2010 р.); VII Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук “ВМС-2012” (м. Київ, 2012 р.); Другій Міжнародній науково-технічній конференції “Технічні науки: стан, досягнення і перспективи

розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей” (м. Київ, 2013 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 20 робіт, серед них – 5 статей у наукових фахових виданнях України, 1 стаття у зарубіжному виданні, 1 патент України на корисну модель, 13 – у матеріалах конференцій.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та 7 додатків. Роботу викладено на 192 сторінках з них: 32 рисунки і 38 таблиць по тексту, 4 рисунки і 4 таблиці на 11 окремих сторінках; список використаних джерел з 203 найменувань на 22 сторінках; 7 додатків на 30 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і задачі досліджень, визначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі проаналізовано і систематизовано науково-технічну інформацію за темою дослідження. Наведено узагальнену класифікацію каталізаторів алкоголізу жирОВОЇ сировини. Детально досліджено особливості використання існуючих гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів в процесі алкоголізу жирОВОЇ сировини, їх переваги і недоліки. На основі аналізу науково-технічної інформації визначено основні напрямки досліджень дисертаційної роботи.

У другому розділі наведено характеристику сировини та допоміжних матеріалів, які використано при проведенні досліджень, лабораторні установки, методи отримання та аналізу продуктів алкоголізу жирОВОЇ сировини. Фізико-хімічні характеристики жирОВОЇ сировини і продуктів алкоголізу визначено згідно стандартних методик. Наведено характеристику і методи аналізу синтезованих гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів. У роботі використано наступну жирОВУ сировину: олеїнова кислота (КЧ від 178,8 мг КОН/г до 190,1 мг КОН/г в залежності від зразка), олія соняшникова рафінована дезодорована (КЧ_{зразок 1} = 0,15 мг КОН/г, КЧ_{зразок 2} = 0,23 мг КОН/г), риб'ячий жир (КЧ = 0,84 мг КОН/г), курячий жир (КЧ_{зразок 1} = 24,6 мг КОН/г, КЧ_{зразок 2} = 19,1 мг КОН/г, КЧ_{зразок 3} = 5,0 мг КОН/г), відпрацьована пальмова олія (КЧ = 2,7 мг КОН/г). Як каталізатори використано: СКФО-Б – синтезовано взаємодією крезолсульфокислоти (КСК) та формальдегіду у 10% розчині мурашиної кислоти, який нанесено на базальтове волокно; С-ПВС – синтезовано взаємодією продуктів конденсації КСК і формальдегіду з полівініловим спиртом (ПВС) у 10% розчині мурашиної кислоти; СПВС-В – у 30% водному розчині; СКМ-К – у 30% водному розчині і нанесено на SiO₂; С-ПВС-Б – синтезовано за методикою С-ПВС і нанесено на базальтове волокно; С-ПА – продукт конденсації КСК з формальдегідом та поліамідом ПА-6 у 10% розчині мурашиної кислоти; наступні каталізатори синтезовано взаємодією продуктів конденсації фенолсульфокислоти і формальдегіду з ПВС і нанесено на SiO₂: СКМ-Ф-30 – у 30% водному розчині, СКМ-Ф-60 – у 60% водному розчині; СКМ-Ф-30(Л) і СКМ-Ф-60(Л) синтезовано аналогічно і нанесено на лігнін. Синтезовані і промислові каталізатори (КСМ-2, КУ-2-8 Purolite C150H), які використано для порівняння, перед використанням в реакції алкоголізу жирОВОЇ сировини висушено до вмісту вологи 0,5%. Дослідження по розробці науково обґрунтованої технології переробки вторинної жирОВОЇ сировини проведено за

схемою, наведеною на рис. 1.



Рис. 1. Загальна схема організації досліджень

При естерифікації вільних жирних кислот вихід естерів жирних кислот (ЕЖК) розраховано за зміною КЧ реакційної суміші. Вихід ЕЖК при переестерифікації триацилгліцеролів (ТАГ) розраховано за кількістю отриманої гліцеролової фракції.

Експериментальні дослідження проведено в лабораторії кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук ДВНЗ УДХТУ.

У третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень алкоголізу жирних кислот і жирОВОї сировини одноатомними спиртами з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів.

Принципову можливість застосування гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів при алкоголізі досліджено на модельній реакції естерифікації олеїнової кислоти бутанолом, оскільки алкоголіз та естерифікація мають подібні механізми протікання. Підбір нових каталізаторів процесу алкоголізу жирОВОї сировини полягав не тільки у виявленні каталізатору, який задовольняє технічним вимогам, а й характеризується кращою каталітичною активністю у порівнянні з відомими аналогами (гомогенні каталізатори – КСК і H_2SO_4 , а також промислові сульфокислотні іонообмінні смоли марок Purolite C150H і КСМ-2).

Порівняльні результати одержання бутілових естерів олеїнової кислоти (БЕОК) шляхом естерифікації олеїнової кислоти бутанолом при масовому співвідношенні 1:1 з використанням 1% мас. гомогенних і гетерогенних каталізаторів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Виходи БЕОК з використанням сульфокислотних каталізаторів

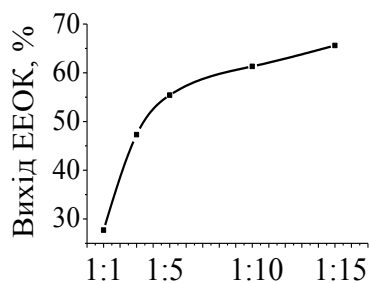
Каталізатор	СОЕ, мг-екв/г	Вихід БЕОК, %	Зовнішній вид БЕОК	Каталізатор	СОЕ, мг-екв/г	Вихід БЕОК, %	Зовнішній вид БЕОК
КСК	5,6	98,0	Прозора рідина коричневого кольору	С-ПВС	2,9	93,4	Прозора рідина жовтого кольору
H_2SO_4	-	96,4		С-ПА	3,1	58,8	
СКФО-Б	2,1	34,0		КСМ-2	4,0	40,1	
С-ПВС-Б	3,1	87,2		Purolite C150H	6,1	23,2	

Вміст гетерогенного каталізатору визначено за розрахунком еквівалентного вмісту сульфокислотних груп в каталізаторі (в перерахунку на СОЕ = 2 мг-екв/г).

Аналіз отриманих результатів (табл. 1) показує перспективність застосування гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів під час естерифікації жирних кислот. Незважаючи на високий вихід БЕОК, необхідно враховувати, що синтезований каталізатор С-ПВС характеризується термічною стабільністю до 130°C. Дані ІЧ-спектроскопії вказують на утворення в структурі полімерного матеріалу сульфоетерних зв'язків в результаті конденсації сульфокислотних і гідроксильних груп С-ПВС, що також підтверджується зникненням сульфокислотних груп в початковому матеріалі (СОЕ термічно обробленого при 130°C каталізатора практично дорівнює 0 мг-екв/г). Каталізатор С-ПА термічно стабільний до 230°C, що підтверджується даними ІЧ-спектроскопії, а також термогравіметричного і мас-спектрометричного досліджень. Більш низька каталітична активність С-ПА в порівнянні з С-ПВС в реакціях естерифікації може бути обумовлена можливістю взаємодії сульфокислотних і амідних груп зшитої полімерної матриці.

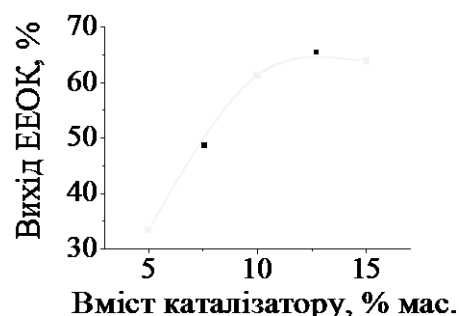
Відзначено, що для практичних потреб доцільно одержувати етилові естери жирних кислот. Привабливість використання етанолу для отримання відповідних естерів жирних кислот з жирних кислот і жирової сировини обґрунтовано також його доступністю, відносно невисокою ціною і меншою токсичністю.

Для аналізу ступеня впливу різних чинників на вихід етилових естерів олеїнової кислоти (ЕЕОК) застосовано метод факторного планування експерименту. Враховуючи техніко-економічні показники процесу, обрано тривалість проведення етанолізу 4 год. Аналіз впливу співвідношення олеїнова кислота:етанол (рис. 2) та вмісту каталізатора в реакційній масі (рис. 3) показав, що ефективними є проведення етанолізу при співвідношення олеїнова кислота:етанол 1:10 і 10% мас. С-ПВС.



Співвідношення олеїнова кислота:етанол

Рис. 2. Залежність виходу ЕЕОК від співвідношення олеїнова кислота:етанол при 75°C, впродовж 4 год у присутності 10% мас. каталізатору С-ПВС



Вміст каталізатору, % мас.

Рис. 3. Залежність виходу ЕЕОК від вмісту каталізатора С-ПВС при 75°C, впродовж 4 год та співвідношенні 1:10

Подальше збільшення вмісту спирту і каталізатору в реакційній суміші не призводить до значного підвищення виходу цільового продукту.

Слід враховувати, що при отриманні БЕОК високий вихід (до 93%) досягається за рахунок можливості проводити відгонку води з реакційної маси, що сприяє зсуву рівноваги у бік утворення цільового продукту. У разі використання під час алкохолізу етанолу реалізація такого способу неможлива оскільки його температура кипіння нижче температури кипіння води.

На підставі експериментальних здобутків, які одержано в модельних реакціях, проведено дослідження можливості використання каталізатора С-ПВС в процесах

етанолізу рибу'ячого жиру і соняшникової олії. Умови проведення етанолізу, а також кількісний та якісний склад продуктів взаємодії визначено за результатами тонкошарової хроматографії і наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Технологічні параметри процесу етанолізу жирової сировини та характеристика отриманих продуктів

Сировина	Параметри процесу			Кількісна характеристика продуктів					
	Каталізатор	Вміст каталізатору, % мас.	Тривалість, год	МАГ, %	ДАГ, %	Гліцерол, %	Рибу'ячий жир, %	Соняшникова олія, %	Етилові естери, %
Рибу'ячий жир	H ₂ SO ₄	1	4	5,5	37,6	0,10	-	-	56,8
	С-ПВС	10	4	1,8	8,6	0,05	70,8	-	18,8
	С-ПВС	10	20	2,2	13,1	0,10	47,2	-	37,4
Соняшникова олія	С-ПВС	10	20	2,1	18,7	0,05	-	56,8	22,3
	С-ПВС ¹	10	20	2,1	18,9	-	-	57,0	22,0

Примітка. ¹Продукт етанолізу промитий водою.

Враховуючи наявність в зазначених продуктах етанолізу моно- (МАГ) і діацилгліцеролів (ДАГ), проведено дослідження можливості використання продуктів етанолізу соняшникової олії як компонента композиційного емульгатору для отримання водно-жирових емульсій зворотнього типу. Встановлено, що заміна промислового емульгатора CREMODAN 60 VEG (суміш МАГ і ДАГ, містить мінімум 60% МАГ) до 50% продуктами етанолізу соняшникової олії забезпечує тривалу стійкість емульсії (кількість композиційного емульгатору в емульсії 1% мас., співвідношенні жир:вода 8:2).

Метилієві естери жирних кислот (МЕЖК) в країнах ЄС, Росії та США використовують також як глазуруючі агенти харчових продуктів (харчова добавка Е 911). Окрім цього, МЕЖК знаходять широке застосування як модифікатори полімерних та лакофарбових матеріалів, розчинників, а також біопалива.

В якості сировини для отримання МЕЖК обрано курячий жир з високим вмістом вільних жирних кислот, оскільки проблема утилізації низькоякісних жирів та їх використання при виробництві ЕЖК на теперішній час є актуальною.

Серед існуючих технологій переробки сировини з високим вмістом вільних жирних кислот належну увагу слід приділити двостадійному процесу, що включає стадію підготовки сировини шляхом естерифікації вільних жирних кислот з подальшою переестерифікацією нейтрального жиру. Тому подальші дослідження спрямовано на вдосконалення технології двостадійної переробки низькоякісного курячого жиру з використанням більш дешевих полімерних каталізаторів (СКМ-К та ін.).

Аналіз впливу вмісту каталізатора на вихід цільового продукту показав, що при використанні 5% мас. СКМ-К вихід МЕЖК складає 96,7% за 4 год, в той час як збільшення вмісту каталізатору до 10% мас. дозволяє отримати вихід 92,6%, практично на тому ж рівні, але вже за 1 год. Таким чином, в залежності від виробничих можливостей і потреб, метаноліз курячого жиру можна проводити при кількості каталізатору від 5 до 10% мас. впродовж 1-4 год.

Істотне значення при оцінці впливу гетерогенних сульфокислотних

полімерних каталізаторів на швидкість реакції відіграє структура їх просторової сітки, ступінь набрякання в реакційному середовищі, ступінь подрібнення та ін.

Експериментально встановлено, що попередня підготовка (витримування в метанолі або курячому жири) як промислових так і синтезованих каталізаторів суттєво не впливає на вихід МЕЖК. Також визначено, що подрібнення промислового каталізатору марки КСМ-2 сприяє збільшенню виходу МЕЖК з 80% до 89,7%, ймовірно, за рахунок додаткового збільшення його активної поверхні. Однак, використання порошкоподібного каталізатору пов'язано зі складністю вилучення його з реакційної маси після закінчення процесу естерифікації. В той же час, використання синтезованого каталізатору СКМ-К без подрібнення дозволяє провести естерифікацію вільних жирних кислот курячого жиру з виходом МЕЖК 96,7%.

Для встановлення можливості багаторазового використання синтезованого каталізатору СКМ-К досліджено його застосування в повторних синтезах як без регенерації, так і з її застосуванням (табл. 3). Дослідження проведено при вмісті каталізатору 10% мас., мольному співвідношенні курячий жир:метанол 1:7 і температурі 65-67°C.

Таблиця 3

Порівняльний аналіз багаторазового використання каталізатору СКМ-К при застосуванні різного виду регенерації

Цикл використання каталізатору	Вихід МЕЖК, %		
	Без регенерації	Повний метод регенерації	Неповний метод регенерації
1 цикл: через 1 год	85,3	85,3	85,3
через 2 год	94,1	94,1	94,1
2 цикл: через 1 год	-	78,5	75,0
через 2 год	56,5	92,1	91,0
3 цикл: через 1 год	-	15,7	12,0
через 2 год	10,5	22,0	19,0

Неповний метод регенерації полягає в обробці відпрацьованого каталізатору спочатку ізопропіловим спиртом для видалення залишків реакційної маси, потім 0,1 Н розчином HCl впродовж 24 год з наступною промивкою до нейтральної реакції та висушуванням при 90-100°C. При повному методі відпрацьований каталізатор після промивки спиртом додатково обробляють 0,1 Н розчином NaOH впродовж 24 год з наступною промивкою до нейтральної реакції. Вихід МЕЖК як при використанні каталізатора повної регенерації, так і неповної, майже тотожний (табл. 3), тому доцільно застосовувати менш тривалу неповну регенерацію.

Для здешевлення сульфокислотних гетерогенних каталізаторів отримано аналоги СКМ-К на основі більш дешевої фенолсульфокислоти та наповнювача лігніну (СКМ-Ф-30 (Л) та СКМ-Ф-60 (Л)). Порівняльні результати отримання МЕЖК з використанням синтезованих каталізаторів наведено на рис. 4. Аналіз рис. 4 показує, що вихід МЕЖК при використанні каталізаторів СКМ-К, СКМ-Ф-30 і СКМ-Ф-30 (Л) становить 96-97%, в той час як при застосуванні каталізаторів СКМ-Ф-60 і СКМ-Ф-60 (Л) лише 68-69%, що, ймовірно, пояснюється меншим значенням поруватості, і відповідно активності останніх. Відомо, що в процесі гетерогенного каталізу швидкість протікання реакції залежить від структури та площі активної поверхні каталізатора. Поруватість синтезованих каталізаторів

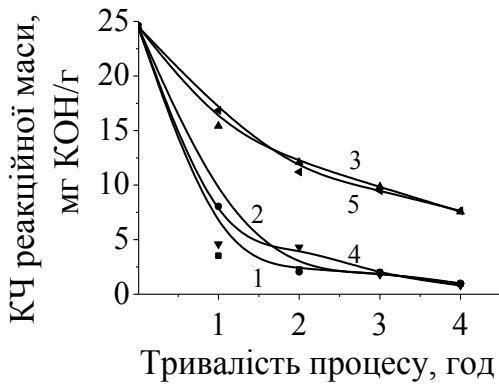


Рис. 4. Залежність КЧ реакційної маси від тривалості процесу при використанні 5% мас. каталізатору: де 1 – СКМ-К; 2 – СКМ-Ф-30; 3 – СКМ-Ф-60; 4 – СКМ-Ф-30 (Л); 5 – СКМ-Ф-60 (Л)

залежить від умов їх синтезу, в першу чергу, від концентрації початкових речовин в реакційній суміші. Для всіх зразків полімерних каталізаторів, отриманих з 30%-вого водного розчину (СКМ-К, СКМ-Ф-30 і СКМ-Ф-30 (Л)), значення поруватості знаходяться в інтервалі 8,2-9,7 см³/г. Збільшення концентрації реагуючих речовин у воді до 60% і, відповідно, зменшення кількості води, що видаляється з отриманої в результаті синтезу твердої фази полімерного каталізатора, призводить до істотного зниження поруватості синтезованих каталізаторів до 4,9-5,0 см³/г (СКМ-Ф-60 і СКМ-Ф-60 (Л)) і площі активної поверхні, тобто активності каталізатору.

Для визначення можливості подальшого використання отриманої суміші після естерифікації вільних жирних кислот низькоякісного курячого жиру досліджено процес її переестерифікації з використанням лужного каталізатору. Попередньо відфільтровану від гетерогенного каталізатора суміш продуктів естерифікації низькоякісного курячого жиру (КЧ = 0,8 мг КОН/г) без додаткових технологічних операцій направляють на лужну переестерифікацію. Встановлено, що найбільший вихід МЕЖК спостерігається при використанні каталізатору КОН у кількості 0,6-0,8% мас. Після лужної переестерифікації з реакційної суміші відділяють гліцерол, шляхом відстоювання впродовж 2 год, відганяють надлишок метанолу і очищають від залишків гомогенного лужного каталізатору і мил за допомогою адсорбенту Amberlite BD10DRY.

Властивості очищених МЕЖК, які отримано з низькоякісного курячого жиру за двостадійним способом переробки, наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Властивості МЕЖК, які отримано за двостадійним способом переробки курячого жиру

Показник	Значення показника	Показник	Значення показника
Зовнішній вид	Прозора рідина, жовтого кольору	КЧ, мг КОН/г	0,29
		ЙЧ, г J ₂ /100 г	86,7
Густина, кг/м ³	890	Вміст води, %	0,1
Вміст естерів, %	97,1	Температура спалаху, °С	128

У четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень гліцеролізу жирової сировини з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів. Для визначення ефективності використання синтезованих гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів гліцероліз соняшникової олії, як модельної сировини, проведено також і з використанням промислових каталізаторів марок КСМ-2 та КУ-2-8. Встановлено, що використання синтезованих каталізаторів СКМ-К і С-ПА сприяє більш високому виходу МАГ в порівнянні з промисловими КСМ-2 і КУ-2-8.

Виділення чистих МАГ з суміші із ДАГ і ТАГ проведено екстракцією

ізопропіловим спиртом. Чистоту МАГ, концентрованих з суміші, перевірено тонкошаровою хроматографією.

Для визначення ефективних умов одержання продуктів гліцеролізу досліджено вплив співвідношення початкових реагентів, вміст каталізатору, температури і тривалості процесу. Встановлено, що ефективно проводити гліцероліз при кількості каталізатору СКМ-К в реакційній масі 10% мас. і співвідношенні соняшникова олія:гліцерол 1:3. Подальше збільшення значення показників не дало пропорційно високого виходу МАГ, тому являється економічно недоцільним. Визначено, що раціональною температурою проведення гліцеролізу є 140°C. Однак слід враховувати, що при 140-180°C отримані МАГ мають жовтий колір, що вказує на можливе окиснення їх киснем повітря, яке починається при температурах менше 140°C. Таким чином, гліцероліз доцільно проводити за температури 100°C, в такому випадку процес є і менш енергоємним.

Наступний етап дослідження гліцеролізу – проведення процесу з використанням курячого жиру і відпрацьованої пальмової олії і з застосуванням більш дешевого каталізатору СКМ-Ф-30 (Л). Гліцероліз проведено за температури 100°C, при співвідношенні жир:гліцерол 1:3, впродовж 4 год з використанням 10% мас. каталізатору СКМ-Ф-30(Л). Встановлено, що попередня підготовка каталізатора СКМ-Ф-30 (Л) суттєво впливає на вихід МАГ (табл. 5).

Таблиця 5

Виходи МАГ і суміші ДАГ і ТАГ при гліцеролізі жирової сировини

Сировина	Попередня підготовка каталізатору	Вихід МАГ, %	Вихід суміші ДАГ і ТАГ, %
Курячий жир	без підготовки	9,7	87,3
	витриманий в гліцеролі впродовж 24 год	49,0	48,0
Відпрацьована пальмова олія	без підготовки	15,6	82,1
	витриманий в гліцеролі впродовж 24 год	24,9	71,9

Для визначення ефективних умов одержання продуктів гліцеролізу курячого жиру і відпрацьованої пальмової олії досліджено вплив температури (рис. 5) і тривалості процесу (рис. 6). Як видно з рис. 5 високий вихід МАГ (49%) спостерігається вже при 100°C, що забезпечує низьку енергоємність процесу. Тривалість процесу гліцеролізу залежить від типу сировини. Встановлено, що найбільший вихід МАГ, які отримали з курячого жиру, досягається при тривалості процесу 4 год. В той же час, найбільший вихід МАГ, які отримали з відпрацьованої пальмової олії, досягається лише за 8 год (рис. 6). Також встановлено, що раціональним вмістом каталізатора СКМ-Ф-30 (Л) в реакційній масі є 10% мас. Аналіз впливу співвідношення жир:гліцерол показав, що при отриманні МАГ з курячого жиру ефективним є співвідношення 1:3, а з відпрацьованої пальмової олії – 1:2.

Для визначення можливості багаторазового застосування синтезованого каталізатору СКМ-Ф-30 (Л) під час гліцеролізу жирів досліджено доцільність його повторного використання. Визначено, що після першого циклу використання каталізатора СКМ-Ф-30 (Л) вихід МАГ з курячого жиру становить 49%, при 2 і 3 циклі повторного використання, відповідно 37% і 24%. Після кожного циклу каталізатор відновлювали методом неповної регенерації.

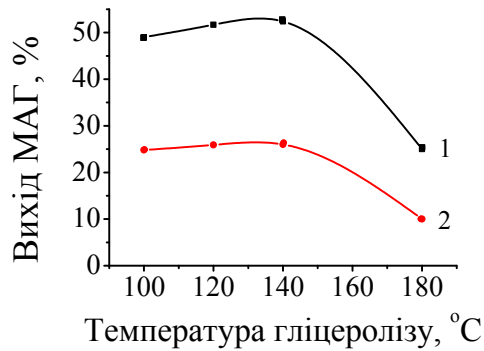


Рис. 5. Залежність виходу МАГ від температури при перемішуванні впродовж 4 год, співвідношенні жир:гліцерол 1:3 у присутності 10% мас. СКМ-Ф-30 (Л), де 1 – курячий жир; 2 – відпрацьована пальмова олія

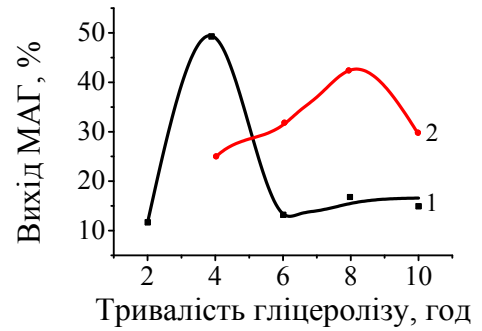


Рис. 6. Залежність виходу МАГ від тривалості процесу при 100°C, співвідношенні жир:гліцерол 1:3 у присутності 10% мас. СКМ-Ф-30 (Л), де 1 – курячий жир; 2 – відпрацьована пальмова олія

Характеристику продуктів гліцеролізу курячого жиру і відпрацьованої пальмової олії наведено в табл. 6.

Таблиця 6

Характеристика продуктів гліцеролізу

Продукти гліцеролізу	Фізико-хімічні показники				Зовнішній вид (при 20°C): консистенція / колір
	Вологість %	КЧ, мг КОН/г	ПЧ, $\frac{1}{2}$ O ммоль/кг	ЙЧ, г I ₂ /100 г	
Курячого жиру:					
– МАГ (екстраговані)	0,2	1,0	1,2	27,0	мазеподібні / білі рідкі / світло-жовті
– ПГКЖ (суміш з 49% МАГ, 48% ДАГ і ТАГ та 3 % гліцеролу)	0,2	2,1	3,0	83,1	
Відпрацьованої пальмової олії:					
– МАГ (екстраговані)	0,2	0,7	1,3	21,4	тверді / світло-коричневі тверді / коричневі
– ПГПО (суміш з 48% МАГ, 50% ДАГ і ТАГ і 2% гліцеролу)	0,2	1,3	4,6	61,1	

Відомо, що МАГ та ДАГ є поверхнево-активними речовинами. Оцінка поверхнево-активних властивостей продуктів гліцеролізу відпрацьованої пальмової олії (ПГПО), дозволила зробити висновок, що як екстраговані МАГ, так і ПГПО сприяють утворенню стабільної водно-жирової емульсії зворотнього типу. Експериментальними дослідженнями встановлено, що водно-жирова емульсія стійка при співвідношенні жир:вода 8:2 і 1% мас. емульгатора – екстрагованих МАГ з відпрацьованої пальмової олії. При використанні ПГПО як емульгатору у кількості 2% мас. стійка емульсія також утворюється при співвідношенні жир:вода 8:2.

Дослідженнями встановлено, що МАГ з курячого жиру і суміш після гліцеролізу курячого жиру (ПГКЖ), утворюють нестабільну емульсію неналежної консистенції, тому в процесі роботи встановлено можливість введення їх до складу промислових

емульгаторів CREMODAN 60 VEG і DIMODAN HP (дистильований МАГ, містить мінімум 90% МАГ). Дослідження проведено при загальному вмісті композиційного емульгатора 1% мас. і співвідношенні жир:вода 8:2. Встановлено, що при заміні промислових емульгаторів DIMODAN HP і CREMODAN 60 VEG до 50% ПГКЖ зберігається стійкість емульсії.

Оскільки МАГ з відпрацьованої пальмової олії і ПГПО проявили достатню емульгуючу здатність, то на підставі отриманих даних доцільно дослідити емульгуючі властивості композиційного емульгатора до складу якого входять ПГПО і ПГКЖ. Дослідження емульгуючої здатності проведено при загальному вмісті композиційного емульгатора 2% мас. і співвідношенні жир:вода 8:2 (табл. 7).

Таблиця 7

Дослідження емульгуючої здатності композиційного емульгатора

Час, за який починається розшарування емульсії	Відсоток відділення водної фази, % об.		
	0,25 % ПГПО + 0,75 % ПГКЖ	0,5 % ПГПО + 0,5 % ПГКЖ	0,75 % ПГПО + 0,25 % ПГКЖ
10 хв	0	0	0
20 хв	0	0	0
40 хв	10	0	0
60 хв	25	0	0
120 хв	40	0	0
72 год	80	0	0

ПГПО можна використовувати в якості емульгатора як індивідуально, так і в композиції з ПГКЖ. При цьому під час здійснення гліцеролізу використано дешеву вторинну жирову сировину, з технологічного процесу виключено стадію розділення продуктів гліцеролізу (екстракція МАГ), що робить його економічно доцільним.

У п'ятому розділі запропоновано технологічні схеми переробки вторинної жирової сировини методами метанолізу та гліцеролізу з використанням гетерогенного сульфокислотного полімерного каталізатору СКМ-Ф-30 (Л). Виконано порівняльний аналіз традиційних та запропонованих технологій виробництва продуктів алкохолізу і економічно обґрунтовано доцільність використання синтезованого гетерогенного сульфокислотного каталізатору.

Технологія переробки низькоякісного курячого жиру в МЕЖК включає наступні стадії: естерифікація метанолом вільних жирних кислот, які містяться в курячому жирі, з використанням каталізатору СКМ-Ф-30 (Л); відділення каталізатору від реакційної маси; переестерифікація реакційної суміші з використанням гомогенного КОН; очищення реакційної суміші від залишків гомогенного каталізатору і мил; відгонка метанолу; відстоювання.

Технологічну схему процесу одержання МЕЖК з використанням гетерогенного сульфокислотного полімерного каталізатору наведено на рис. 7.

У перспективі економія витрат на переробку 2 т/добу низькоякісного курячого жиру в МЕЖК за рік складатиме приблизно 2,12 млн. грн. МЕЖК можуть бути рекомендовані до використання як біопаливо дизельне або як біокомпонент інших видів палива, а також як пластифікатори і модифікатори полімерних, лакофарбових і гумових матеріалів.

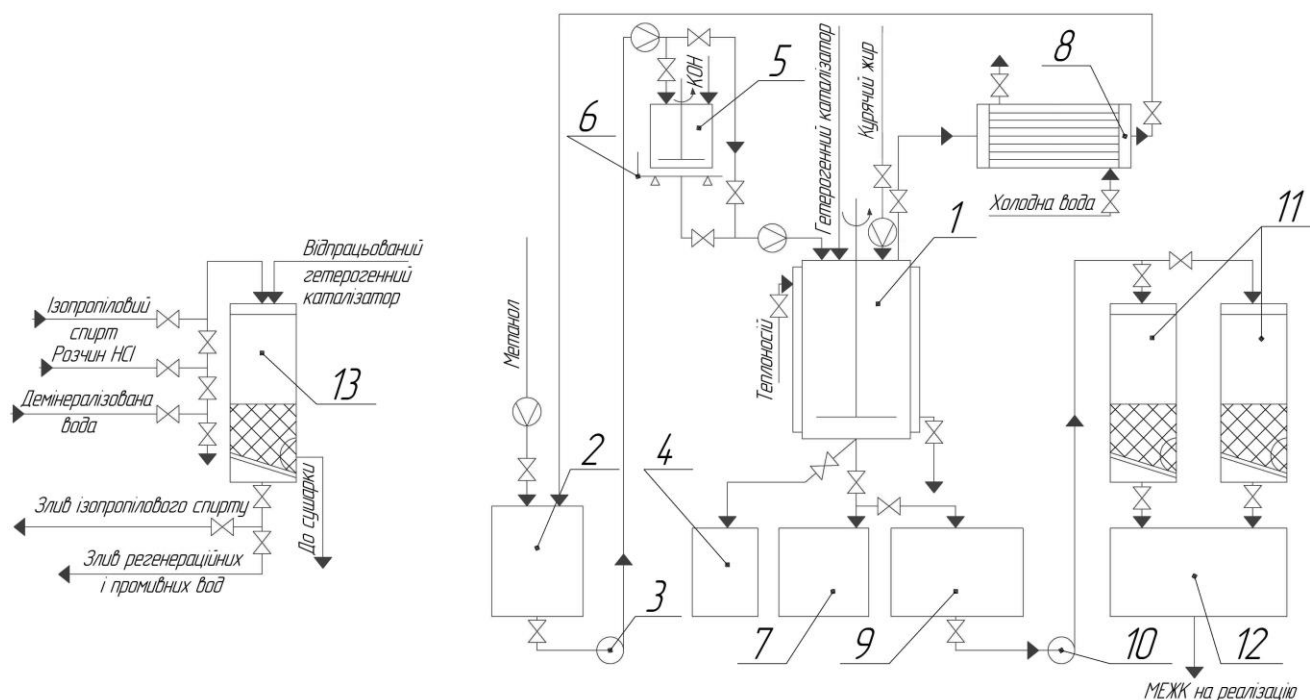


Рис. 7. Технологічна схема процесу одержання МЕЖК та вузол регенерації відпрацьованого каталізатору:

1 – реактор; 2 – ємність для метанолу; 3 – відцентровий насос; 4 – ємність для відпрацьованого гетерогенного каталізатору; 5 – ємність для приготування розчину КОН; 6 – ваги; 7 – ємність для гліцеролової фракції; 8 – теплообмінник; 9 – ємність для неочищених МЕЖК; 10 – шестерний насос; 11 – колонний апарат для очищення МЕЖК; 12 – ємність для очищених МЕЖК; 13 – колонний апарат для регенерації гетерогенного каталізатору

Технологія переробки курячого жиру або відпрацьованої пальмової олії в емульгатори включає наступні стадії: гліцероліз жирової сировини при 100°C з використанням каталізатору СКМ-Ф-30 (Л); охолодження реакційної суміші і, за необхідності, екстракцію МАГ з використанням ізопропілового спирту. Технологічну схему процесу одержання емульгаторів з використанням гетерогенного сульфокислотного полімерного каталізатору наведено на рис. 8.

Прогнозована економія витрат при переробці 1 т/добу відпрацьованої пальмової олії в ПГПО за рік складає приблизно 3,64 млн. грн. Продукти гліцеролізу можуть бути рекомендовані до використання в якості харчових емульгаторів водно-жирових емульсій після проведення необхідних медико-біологічних досліджень.

У додатках наведено акти промислових випробувань технології переробки вторинної жирової сировини з використанням гетерогенного сульфокислотного полімерного каталізатору в умовах ТОВ “Запорізький біопаливний завод” (м. Запоріжжя) і ТОВ “Завод УКРБУДМАШ” (м. Полтава), акт випробувань продуктів гліцеролізу як емульгатору водно-жирових емульсій в умовах ПрАТ “Креатив груп” (м. Кіровоград), акт впровадження результатів дисертаційної роботи у навчальний процес кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук ДВНЗ УДХТУ. Також наведено розроблені проекти технічних умов ТУ У 20.5-02070758-001-2012 “Багатофункціональна універсальна добавка” і ТУ У 20.5-02070758-002-2012 “Харчова добавка – емульгатор (суміш моно- і діацилгліцеролів)”.

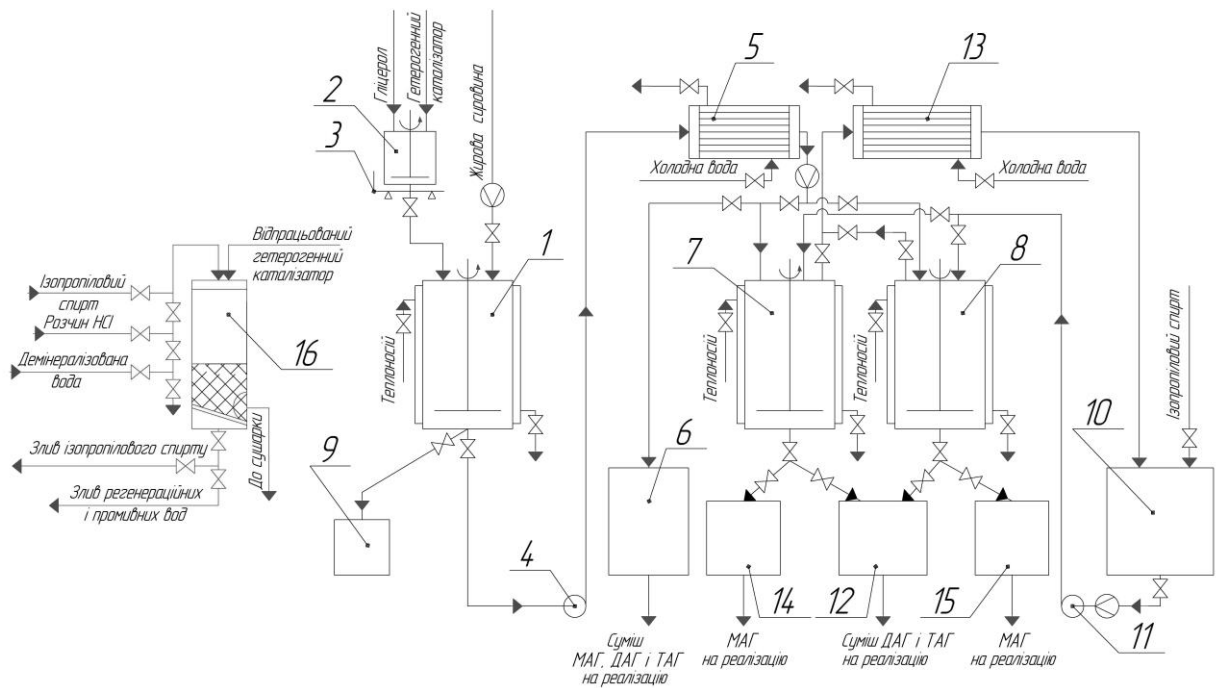


Рис. 8. Технологічна схема процесу одержання продуктів гліцеролізу і МАГ та вузол регенерації відпрацьованого каталізатору:

1 – реактор; 2 – ємність для підготовки гетерогенного каталізатору; 3 – ваги; 4 – шестерний насос; 5, 13 – теплообмінник; 6 – ємність для продуктів гліцеролізу (суміш МАГ, ДАГ і ТАГ); 7, 8 – екстрактор; 9 – ємність для відпрацьованого каталізатору; 10 – ємність для ізопропілового спирту; 11 – відцентровий насос; 12 – ємність для суміші ДАГ і ТАГ; 14, 15 – ємність для МАГ; 16 – колонний апарат для регенерації каталізатору

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-практичного завдання щодо розробки наукових засад технології переробки вторинної жирової сировини шляхом алкоголізу з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів.

На основі проведених досліджень сформульовано наступні висновки:

1. Науково обґрунтовано можливість і доцільність застосування гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів при переробці жирових відходів підприємств ресторанного господарства, птахофабрик методом алкоголізу, а саме: метанолізом, етанолізом та гліцеролізом.

2. Визначено, що синтезовані гетерогенні сульфокислотні полімерні каталізатори (С-ПА, С-ПВС, СКМ-К, СКМ-Ф-30 (Л)) виявляють кращу каталітичну активність у порівнянні з промисловими (Purolite C150H, КУ-2-8, КСМ-2) і є термічно стабільними в діапазоні температур до 130°C для каталізаторів С-ПВС, СКМ-К, СКМ-Ф-30 (Л) і до 230°C для каталізатору С-ПА.

3. Визначено, що низькоякісний курячий жир (КЧ = 19-25 мг КОН/г) ефективно переробляти за двостадійною технологією з використанням методів естерифікації та переестерифікації. Основні технологічні параметри естерифікації вільних жирних кислот курячого жиру метанолом: температура 65-67°C, кількість

каталізатору СКМ-Ф-30 (Л) 10% мас., співвідношення жир:метанол 1:7, тривалість 4 год.; переестерифікації отриманої суміші продуктів естерифікації: температура 65-67°C, кількість каталізатору КОН 0,8% мас.

Кінцеві продукти – МЕЖК можна рекомендувати до застосування як біопаливо дизельне або як біокомпонент інших видів палива, а також як пластифікатори і модифікатори полімерних, лакофарбових і гумових матеріалів.

4. Показано, що шляхом гетерогенного каталітичного процесу гліцеролізу курячого жиру та відпрацьованої пальмової олії можна одержати поверхнево-активні речовини – стабілізатори водно-жирових емульсій зворотнього типу. Технологічні параметри гліцеролізу курячого жиру: співвідношення жир:гліцерол 1:3, температура 100°C, кількість каталізатору СКМ-Ф-30 (Л) 10% мас., тривалість 4 год. Основі умови проведення гліцеролізу відпрацьованої пальмової олії: співвідношення жир:гліцерол 1:2, температура 100°C, кількість каталізатору СКМ-Ф-30 (Л) 10% мас., тривалість 8 год. Запропоновані умови проведення процесу гліцеролізу є енергоощадними.

5. За оцінкою поверхнево-активних властивостей продуктів гліцеролізу виявлено їх високу емульгуючу здатність. Встановлено можливість повної заміни промислових емульгаторів DIMODAN HP і CREMODAN 60 VEG продуктами гліцеролізу відпрацьованої пальмової олії або їх сумішшю з продуктами гліцеролізу курячого жиру при використанні у кількості 2% мас., що сприяє зниженню собівартості готової продукції.

6. Запропоновано технологію і розроблено технологічні схеми переробки вторинної жирової сировини з використанням гетерогенного сульфокислотного полімерного каталізатору. Розроблено проекти технічних умов на продукти метанолізу ТУ У 20.5-02070758-001-2012 “Багатофункціональна універсальна добавка” і гліцеролізу жирової сировини ТУ У 20.5-02070758-001-2012 “Харчова добавка – емульгатор (суміш моно- і діацилгліцеролів)”. Технологію отримання МЕЖК випробувано в умовах ТОВ “Запорізький біопаливний завод” і ТОВ “Завод УКРБУДМАШ”. Продукти гліцеролізу відпрацьованої пальмової олії випробувано як емульгатор в умовах ПрАТ “Креатив груп”.

8. Результати наукових досліджень запроваджено у навчальний процес на кафедрі хімічної технології високомолекулярних сполук ДВНЗ УДХТУ.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Филинская Т.Г. Способы переэтерификации жиросодержащего сырья методом алкоголиза / О.В. Черваков, Т.Г. Филинская, В.О. Копитон // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ, 2009. – № 4. – С. 72-79.

Здобувачем проведено аналіз існуючих способів проведення переестерифікації жирової сировини, встановлено вплив різних чинників на ефективність даного процесу та вихід цільового продукту, підготовлені матеріали до друку.

2. Філінська Т.Г. Переестерифікація рослинних та тваринних жирів методом алкоголізу з використанням лужного та кислотного каталізатору / Т.Г. Філінська, О.В. Черваков // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УДХТУ, 2010. – № 2. – С. 34-38.

Здобувачем проведено дослідження впливу типу сировини на вихід цільового

продукту. Встановлено ефективну концентрацію каталізатору, оброблені експериментальні дані та підготовлено матеріали до друку.

3. Филинская Т.Г. Сульфокислотные полимерные катализаторы в реакциях этерификации жирных кислот / Т.Г. Филинская, О.В. Черваков, К.О. Герасименко, В.А. Стрельникова, С.Н. Остапюк, А.А. Филинская // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: ГВУЗ УДХТУ, 2011. – № 3. – С. 41-48.

Здобувачем визначено вплив типу каталізатору на процес естерифікації жирних кислот. Визначено ефективну кількість каталізатору, підготовлено матеріали до друку.

4. Філінська Т.Г. Етаноліз жирних кислот і жировмісної сировини з використанням гетерогенних кислотних каталізаторів / Т.Г. Філінська, О.В. Черваков, К.О. Герасименко, В.В. Галабурда, Ю.М. Кобельчук // Обладнання та технології харчових виробництв: темат. зб. наук. пр. – Донецьк: ДонНУЕТ, 2012. – Вип. 28 – С. 69-77.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження, аналіз та визначення поверхнево-активних властивостей продуктів етанолізу жирів. Оброблені та узагальнені результати дослідження, підготовлені матеріали до друку.

5. Філінська Т.Г. Переробка жировмісної сировини з використанням гетерогенних каталізаторів / Т.Г. Філінська, О.В. Черваков, К.О. Герасименко, О.В. Цапко, А.О. Філінська // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2012. – № 63. – С. 136-144.

Здобувачем визначено вплив типу каталізатору на процес гліцеролізу жирової сировини. Визначено раціональні умови проведення процесу, узагальнені результати дослідження, підготовлені матеріали до друку.

6. Филинская Т.Г. Применение новых гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов при переработке отходов жироперерабатывающих производств / Т.Г. Филинская, О.В. Черваков, К.О. Герасименко, Ж.Ю. Танько // Катализ в промышленности. – Москва: ЗАО “Калвис”, 2013. – № 3. – С. 75-81.

Здобувачем проведено дослідження метанолізу жирової сировини, проаналізовано вплив умов проведення процесу на вихід цільового продукту, узагальненні результати і підготовлені матеріали до друку.

7. Пат. 80560 Україна, МПК¹³ B01J 37/00 Спосіб виготовлення полімерного сульфокислотного каталізатору естерифікації / Черваков О.В., Герасименко К.О., Філінська Т.Г.; Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”. – № u 201211322; заявл. 01.10.12; опубл. 10.06.13. – 5 с.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження з використанням синтезованих каталізаторів, прийнято участь у проведенні патентного пошуку, трактуванні результатів та написанні патенту.

8. Філінська Т.Г. Синтез та властивості біодизельного палива на основі жировмісної сировини / В.О. Копитон, Т.Г. Філінська, О.В. Черваков, П.Я. Чернов // IV Міжнар. наук.-техніч. конф. студ., аспір. та молод. вчених “Хімія та сучасні технології”: тези допов. (Дніпропетровськ, 22-24 квітня 2009 р.). – Дніпропетровськ, 2009. – С. 157.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження по визначенню ефективних умов отримання біопалива переестерифікацією олій і жирів.

9. Филинская Т.Г. Новые полимерные катализаторы реакций переэтерификации жиросодержащего сырья / Т.Г. Филинская, О.В. Черваков, В.А. Стрельникова, К.О. Герасименко // IV Всеукр. наук. конф. студ., аспір. та молод. учених “Хімічні проблеми сьогодення”: тези допов. (Донецьк, 16-18 березня 2010 р.). – Донецьк, 2010. – С. 205.

Здобувачем запропоновано використання гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів під час отримання естерів жирних кислот.

10. Filinska T.G. High-molecular sulfonated derivates in the synthesis of fatty acids esters / T.G. Filinska, O.V. Chervakov, V.A. Strelnikova, K.O. Gerasymenko // VI Polish-Ukrainian scientific conf. “Polymer of special application”: тези допов. (Дніпропетровськ, 20-23 вересня 2010 р.). – Дніпропетровськ, 2010. – Р. 28.

Здобувачем визначено вплив типу каталізатору на вихід естерів жирних кислот.

11. Філінська Т.Г. Синтез етилових ефірів жирних кислот з використанням гетерогенних каталізаторів / Т.Г. Філінська, О.В. Черваков, К.О. Герасименко, В.В. Галабурда // V Всеукр. наук. конф. студ., аспір. та молод. учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення”: тези допов. (Донецьк, 14-17 березня 2011 р.). – Донецьк, 2011. – С. 121.

Здобувачем одержано дані щодо отримання етилових естерів жирних кислот з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів.

12. Філінська Т.Г. Синтез та властивості нових сульфокислотних похідних полівінілового спирту / О.В. Черваков, К.О. Герасименко, Т.Г. Філінська, А.М. Щербина, Ю.М. Кобельчук // V Всеукр. наук. конф. студ., аспір. та молод. учених “Хімічні проблеми сьогодення”: тези допов. (Донецьк, 14-17 березня 2011 р.). – Донецьк, 2011. – С. 204.

Здобувачем прийнято участь в синтезі нових сульфокислотних похідних, які використовують як каталізатори в органічному синтезі.

13. Філінська Т.Г. Синтез ефірів жирних кислот з використанням гетерогенних каталізаторів / Т.Г. Філінська, О.В. Черваков, К.О. Герасименко, В.В. Галабурда // V Міжнар. наук.-техніч. конф. студ., аспір. та молод. вчених “Хімія та сучасні технології”: тези допов. (Дніпропетровськ, 20-22 квітня 2011 р.). – Дніпропетровськ, 2011. – С. 189.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження, кількісний і якісний аналіз продуктів етанолізу жирів.

14. Філінська Т.Г. Гліцероліз жировмісної сировини з використанням гетерогенних каталізаторів / Т.Г. Філінська, О.В. Черваков, К.О. Герасименко // V Міжнар. наук.-техніч. конф. студ., аспір. та молод. вчених “Хімія та сучасні технології”: тези допов. (Дніпропетровськ, 20-22 квітня 2011 р.). – Дніпропетровськ, 2011. – С. 273.

Здобувачем порівняно реакцію гліцеролізу з використанням гомогенних і гетерогенних каталізаторів.

15. Филинская Т. Синтез алкиловых эфиров жирных кислот с использованием гетерогенных полимерных катализаторов / О. Черваков, Т. Филинская, К. Герасименко // VI Наук.-техніч. конф. “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”: тези допов. (Львів, 25-28 квітня 2012 р.). – Львів, 2012. – С. 262.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження, якісний аналіз продуктів метанолізу і бутанолізу олеїнової кислоти.

16. Филинская Т.Г. Новые нанокпозиционные катализаторы / К.О. Герасименко, Т.Г. Филинская, О.В. Черваков // Міжнар. наук.-техн. конф. “Технологія-2012”: тези допов. (Севеодонецьк, 6-7 квітня 2012 р.). – Севеодонецьк, 2012. – С. 93-94.

Здобувачем прийнято участь в синтезі нових нанокпозиційних каталізаторів процесу естерифікації жирних кислот.

17. Філінська Т.Г. Синтез поверхнево-активних речовин на основі жировмісної сировини з використанням гетерогенних каталізаторів / Т.Г. Філінська, О.В. Черваков, О.В. Цапко, К.О. Герасименко // Міжнар. студ. наук. конф. “Інноваційні аспекти в питаннях технології, безпеки харчової продукції та екології”: тези допов. (Львів, 17-18 травня 2012 р.). – Львів, 2012. – С. 207-208.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження і якісний аналіз продуктів гліцеролізу соняшникової олії.

18. Filinska T.G. Ionogenic polymer materials in organic synthesis / O.V. Chervakov, K.O. Gerasymenko, T.G. Filinska // VII Polish-Ukrainian conf.: тези допов. (Radom, 24-27 sept. 2012). – Radom, 2012. – P. 25.

Здобувачем прийнято участь в синтезі нових полімерних каталізаторів, проведено метаноліз жирних кислот з їх використанням.

19. Филинская Т.Г. Синтез метилових ефіров жирних кислот с использованием новых гетерогенных катализаторов / О.В. Черваков, Т.Г. Филинская, К.О. Герасименко // VII Відкрита укр. конф. молодих вчених з високомолекулярних сполук: тези допов. (Київ, 15-18 жовтня 2012 р.). – Київ, 2012. – С. 93.

Здобувачем прийнято участь в синтезі нових полімерних каталізаторів, проведено метаноліз жирних кислот низькоякісного курячого жиру.

20. Филинская Т.Г. Поверхностно-активные вещества на основе отходов жироперерабатывающих производств / Т.Г. Филинская, О.В. Черваков, Н.В. Тарнавская, К.О. Герасименко // Друга міжнар. наук.-техн. конф. “Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей”: тези допов. (Київ, 20-21 березня 2013 р.). – Київ, 2013. – С. 142.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження і якісний аналіз продуктів гліцеролізу курячого жиру.

АНОТАЦІЇ

Філінська Т.Г. Технологія переробки вторинної жирової сировини у продукти багатопільового призначення. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.06 – технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, Харків, 2013.

Дисертація присвячена розробці науково обґрунтованої технології переробки вторинної жирової сировини з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів.

Доведено можливість використання нових гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів під час алкоголізу жирової сировини. Встановлено температурні режими використання каталізаторів і можливість їх багаторазового застосування. Показано ефективність і кращу каталітичну активність синтезованих каталізаторів (С-ПВС, С-ПА, СКМ-К, СКМ-Ф-30 (Л)) в порівнянні з промисловими (Purolite C150H, КУ-2-8 та КСМ-2).

Визначено раціональні умови проведення алкоголізу (метаноліз, гліцероліз): вміст гетерогенного сульфокислотного полімерного каталізатору, співвідношення реагентів, тривалість і температуру процесу.

Запропоновано двостадійну технологію переробки низькоякісного курячого жиру з високим вмістом вільних жирних кислот з метою отримання естерів жирних кислот, які використовують як компонент біопалива, в якості пластифікаторів полімерних матеріалів та інше. Розроблено енергоощадну технологію переробки курячого жиру і відпрацьованої пальмової олії з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів в поверхнево-активні речовини. Показано, що продукти гліцеролізу (суміш моно- і діацилгліцеролів) можливо використовувати при виробництві харчових продуктів як емульгатор водно-жирових емульсій зворотнього типу. Розроблені технології випробувано в промислових умовах, на продукти метанолізу і гліцеролізу розроблено проекти технічних умов. Результати наукових досліджень запроваджено у навчальний процес на кафедрі хімічної технології високомолекулярних сполук ДВНЗ УДХТУ.

Ключові слова: технологія переробки жирів, курячий жир, відпрацьована пальмова олія, метаноліз, гліцероліз, гетерогенний сульфокислотний полімерний каталізатор, естери жирних кислот, моноацилгліцероли, емульгатор.

Филинская Т.Г. Технология переработки вторичного жирового сырья в продукты многоцелевого назначения. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.18.06 – технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт” Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2013.

Диссертация посвящена разработке научно обоснованной технологии переработки вторичного жирового сырья с использованием гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов.

Показано возможность использования новых гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов в реакциях алкоголиза жирового сырья.

Подобраны катализаторы процесса алкоголиза и установлены особенности их химических превращений в условиях синтеза. Методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и термогравиметрического анализа, данные которых изложены в диссертации, установлено, что катализаторы на основе поливинилового спирта термостабильны до 130°C, а на основе полиамида до 230°C. Показано эффективность, возможность многократного использования и лучшая каталитическая активность синтезированных катализаторов по сравнению с промышленными (Purolite C150H, КУ-2-8 и КСМ-2).

Установлено, что этанолиз жиросодержащего сырья является технологически сложным и требует дальнейших исследований, однако показано возможность применения продуктов неполного этанолиза подсолнечного масла в качестве эмульгаторов водно-жировых эмульсий.

Определено, что низкокачественный куриный жир, можно перерабатывать в две стадии. На первой стадии проводить этерификацию свободных жирных кислот, содержащихся в курином жире, с использованием гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов. На второй стадии – переэтерификацию полученной смеси продуктов этерификации с использованием щелочного катализатора. Для достижения выхода метиловых эфиров жирных кислот более 90% метанолиз целесообразно проводить с использованием гетерогенного полимерного сульфокислотного катализатора СКМ-Ф-30 (Л) в количестве 5-10% от массы жиросодержащего сырья, мольном соотношении жир:метанол 1:7 в течение 1-4 час.

Исследован процесс и установлены эффективные условия проведения глицеролиза куриного жира и отработанного пальмового масла. Определено, что реакцию можно эффективно проводить при 100°C, что указывает на меньшую энергоёмкость процесса. Оценено поверхностно-активные свойства продуктов глицеролиза. Установлено возможность полной замены промышленных эмульгаторов DIMODAN HP и CREMODAN 60 VEG продуктами глицеролиза отработанного пальмового масла или их смесью с продуктами глицеролиза куриного жира.

Разработаны технологии и технологические схемы переработки жиросодержащего сырья методом алкоголиза с использованием гетерогенного сульфокислотного полимерного катализатора. Выполнен сравнительный анализ традиционных и предложенных технологий получения продуктов алкоголиза и экономически обоснована целесообразность использования синтезированного катализатора при переработке низкокачественного сырья, отходов птицефабрик и предприятий ресторанного хозяйства.

Разработаны проекты технических условий на продукты метанолиза и глицеролиза жиросодержащего сырья. Технологию получения метиловых эфиров жирных кислот испытано в условиях ООО “Запорожский биотопливный завод” и ООО “Завод УКРБУДМАШ”. Продукты глицеролиза жиросодержащего сырья, которые получено с использованием гетерогенного сульфокислотного полимерного катализатора, испытаны как эмульгатор в условиях ЧАО “Креатив групп”.

Ключевые слова: технология переработки жиров, куриный жир, отработанное пальмовое масло, метанолиз, глицеролиз, гетерогенный сульфокислотный полимерный катализатор, эфиры жирных кислот, моноацилглицеролы, эмульгатор.

Filinska T.G. Technology processing of secondary fatty raw materials in the multipurpose products. – On the rights of manuscript.

Dissertation for obtaining of the degree of candidate of technical sciences on speciality 05.18.06 – technology of fats, essential oils and perfumery-cosmetic products. – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkov, 2013.

The dissertation is dedicated to the development of science-based technology for the processing of secondary fatty raw materials using heterogeneous sulfonated polymeric catalysts.

The possibility of using new heterogeneous sulfonated polymeric catalysts in alcoholysis of fatty raw materials is shown. Temperature modes of use catalysts and possibility of their repeated use are defined. Efficiency and better catalytic activity of the synthesized catalysts (S-PVA, S-PA, SAC-C, SAC-Ph-30 (L)) in comparison with industrial (Purolite C150H, KU-2-8, KSM-2) is shown.


Rational conditions of alcoholysis (methanolysis, glycerolysis) were defined: contents of sulfonated polymeric catalysts, ratio of reagents, temperature and time reaction.

Two-stage technology processing of the low quality chicken fat with the high content of free fatty acids for the purpose to obtain of fatty acids esters which use as biofuel or a component of biofuel, plasticizers of polymeric materials etc. was offered.

Energy-saving technology for the processing of chicken fat and palm oil after frying with the use of heterogeneous sulfonated polymeric catalysts to surfactants was developed. It is shown that glycerolysis products (mixture of mono- and diacylglycerols) can be used in food products as emulsifiers of water-fat emulsions reverse type.

The developed technologies were tested in an industrial environment, on products of methanolysis and glycerolysis drafted specifications. The results of scientific research application in the educational process of department of chemical technology of high molecular weight compounds SHEI USUCE.

Keywords: processing technology of fat, chicken fat, waste palm oil, methanolysis, glycerolysis, heterogeneous sulfonated polymeric catalyst, fatty acid esters, monoacylglycerols, emulsifier.



Автор висловлює подяку к.х.н. Герасименко К.О. за допомогу при тлумаченні особливостей хімічних перетворень гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів.

Підписано до друку 10.12.13. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф. Умов.-друк. арк. 0,73. Облік.-вид. арк. 0,78. Тираж 100 прим. Замовлення №9. Свідоцтво ДК №303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс Інком центру