

**Т.Г. ФІЛІНСЬКА**, мол. наук. співр., ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ;  
**О.В. ЧЕРВАКОВ**, д-р. тех. наук, доц., ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ;  
**К.О. ГЕРАСИМЕНКО**, канд. хім. наук, ас., ДВНЗ УДХТУ,  
Дніпропетровськ;  
**О.В. ЦАПКО**, студ., ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ;  
**А.О. ФІЛІНСЬКА**, ас., ДВНЗ УДХТУ, Дніпропетровськ

## **ПЕРЕРОБКА ЖИРОВІСНОЇ СИРОВИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ**

В статті наведено результати дослідження гліцеролізу соняшникової олії та курячого жиру з використанням нових гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів. Розглянуто можливість застосування продуктів гліцеролізу соняшникової олії та курячого жиру в якості емульгаторів водно-жирових емульсій.

**Ключові слова:** гліцероліз, жировмісна сировина, гетерогенні сульфокислотні полімерні каталізатори, емульгатори.

Основна властивість, яка обумовлює широке використання моно- (МГ) і діацилгліцеролів (ДГ) в харчовій промисловості та інших областях народного господарства, в медицині та косметичі полягає в їх емульгуючій здатності.

Однак, виробництво такого типу емульгаторів в Україні майже не представлено і виробники закупають їх закордоном. Тому розробка методів синтезу МГ і ДГ з вітчизняної дешевої сировини є актуальною задачею.

При синтезі МГ і ДГ традиційно використовують гомогенні каталізатори (KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Однак використання таких каталізаторів пов'язано з утворення побічних продуктів реакції, корозійною дією каталізаторів на устаткування, неможливістю регенерації каталізатора та інше [1].

Враховуючи вищевказані недоліки традиційних гомогенних (лужних і кислотних) каталізаторів, актуальним є використання нових гетерогенних каталізаторів, які дозволяють спростити технологію, поліпшити екологічні та економічні показники процесу виробництва МГ і ДГ.

Метою даної роботи є визначення ефективності використання нових гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів в реакціях гліцеролізу жировмісної сировини; підбір ефективних умов проведення реакції та дослідження емульгуючої здатності продуктів гліцеролізу.

## Експериментальна частина

В роботі проведено гліцероліз жировмісної сировини з використанням гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів.

В якості вихідної сировини для синтезу МГ і ДГ використана рафінована соняшникова олія та курячий жир, характеристика яких наведена в табл. 1 і гліцерол кваліфікації «ч» за ГОСТ 6259-75.

Визначення якісних показників жировмісної сировини та продуктів гліцеролізу: густина, вміст вологи, кислотне число (К.Ч.), йодне число (Й.Ч.), проводили по стандартним методикам [2-5].

Таблиця 1 – Характеристика сировини

Жировмісна сировина	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Вологість, %	К. Ч., мг КОН/г	Й. Ч., г I <sub>2</sub> /100г
Олія соняшникова рафінована	920	0,20	0,15	124,60
Курячий жир	980	0,6	5,5	87,42

В якості каталізаторів процесу гліцеролізу використано нові гетерогенні полімерні каталізатори – сульфокислотні похідні поліаміду (С-ПА) [6] та сульфокислотний композитний матеріал (СКМ-К) [7] на основі сульфокислотного крезолформальдегідного полімеру, що містить 50 % нанорозмірного SiO<sub>2</sub>.

Каталізатори розроблені на кафедрі Хімічної технології високомолекулярних сполук ДВНЗ УДХТУ.

Для визначення ефективності використання нових каталізаторів гліцеролізу проводили також з використанням промислових іонообмінних смол марок КСМ-2 та КУ-2-8 (ДП «Смоли», Україна) [8]. Характеристика каталізаторів наведена в табл. 2.

Таблиця 2 – Характеристика каталізаторів

Каталізатор	Структура	Статична обмінна ємність, мг-екв/г	Загальна пористість, см <sup>3</sup> /г
Дослідні зразки			
С-ПА	гелева	2,57	2,32
СКМ-К	пориста	1,78	8,3
Промислові			
КУ-2-8	гелева	5,5	2,8
КСМ-2	пориста	4,7	4,0

Кількість іоногенних груп в каталізаторі визначали за методикою, наведеною в роботі [9].

Для іонітів, до яких можна віднести і синтезовані каталізатори, показник, яких характеризує кількість іоногенних груп є статична обмінна ємність (СОЄ). Загальну пористість каталізаторів визначали по поглинанню органічних розчинників, за методикою наведеною в роботі [10].

Якісний аналіз складу продуктів гліцеролізу проводили методом тонкошарової хроматографії [11, 12].

Для дослідження використовували готові пластини для тонкошарової хроматографії Silufol (20 × 20 см; підкладка – алюмінієва фольга; сорбент – силікагель; зв'язуюча речовина – крохмаль), в якості рухомої фази (елюент) використовували суміш гексану, діетилового ефіру і оцтової кислоти (80 : 20 : 2).

На шар сорбенту наносили краплі досліджуваних зразків і занурювали край пластини в елюент, який знаходиться на дні скляної камери, що герметично закривається.

Елюент піднімається по шару сорбенту, аналізована суміш переміщається в тому ж напрямку, компоненти суміші поділяються і розташовуються на пластині окремими зонами.

Зони речовин виявляли в парах йоду. Ідентифікацію розподілених речовин проводили шляхом порівняння з відомими зразками.

Гліцероліз проводили за узагальненою методикою:

- змішування жировмісної сировини, гліцеролу та каталізатору;
- проведення реакції гліцеролізу при інтенсивному перемішуванні та нагріванні;
- виділення з реакційної суміші відпрацьованого гетерогенного каталізатору шляхом фільтрування або декантацією;
- розділення продуктів гліцеролізу екстракцією ізопропіловим спиртом;
- відгонка ізопропілового спирту з екстрактів та визначення виходу МГ.

### **Обговорення результатів**

З метою визначення ефективності використання нових гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів проведено гліцероліз соняшникової олії рафінованої, як модельної сировини (табл. 3).

Порівняльні результати гліцеролізу соняшникової олії з використанням промислових і синтезованих каталізаторів, а також визначення впливу попередньої підготовки каталізаторів на вихід МГ наведено в табл. 3.

Спираючись на отримані дані (табл. 3), можна зробити висновок, що найбільш ефективним є використання каталізатору СКМ-К.

Таблиця 3 – Гліцероліз соняшникової олії з використанням синтезованих і промислових каталізаторів

Каталізатор	Попередня підготовка каталізатору	Вихід МГ, %
Дослідні зразки		
СКМ-К	без підготовки	4
	замочений в гліцеролі при 20 °С протягом 24 год	5
	замочений в соняшниковій олії при 20 °С протягом 24 год	5
С-ПА	без підготовки	3,1
	замочений в гліцеролі при 20 °С протягом 24 год	1,1
	замочений в соняшниковій олії при 20 °С протягом 24 год	3,9
Промислові каталізатори		
КСМ-2	без підготовки	3,8
	замочений в гліцеролі при 20 °С протягом 24 год	4,3
	замочений в соняшниковій олії при 20 °С протягом 24 год	4,4
КУ-2-8	без підготовки	2,9
	замочений в гліцеролі при 20 °С протягом 24 год	1
	замочений в соняшниковій олії при 20 °С протягом 24 год	3,5

Примітки: мольне співвідношення соняшникова олія:гліцерол 1 : 3; температура процесу – 100 °С; тривалість – 4 год; кількість каталізатору – 10 % від маси соняшникової олії

Низький вихід МГ при використанні замочених в гліцеролі каталізаторів С-ПА та КУ-2-8 може бути пояснено, ймовірно, високою адсорбцією гліцеролу на активних центрах і в такому випадку каталізатори фактично є інгібіторами реакції.

Аналіз впливу мольного співвідношення соняшникова олія:гліцерол (рис. 1) та кількості каталізатору (рис. 2) показує, що ефективна кількість каталізатору СКМ-К в реакційній масі 10 %, а мольне співвідношення соняшникова олія:гліцерол 1 : 3 оскільки подальше збільшення значення показників не дає пропорційно високого виходу МГ, тому являється економічно невигідним.

З рис. 3 видно, що ефективна температура проведення гліцерилізу – 140 °С. Однак слід враховувати, що при 140 – 180 °С отримані МГ мають жовтий колір, що вказує на можливе окислення киснем повітря, яке починається вже при температурах менше 140 °С.

Отже, на нашу думку, доцільно проводити гліцероліз при 100 °С, оскільки в такому випадку процес є менш енергоємним, а утворені МГ мають білий колір.

Дані, наведені на рис. 4, вказують на те, що ефективна тривалість процесу гліцеролізу складає 8 год, що ймовірно пов'язано з рівновагою реакції, яка

встановлюється при даних параметрах.

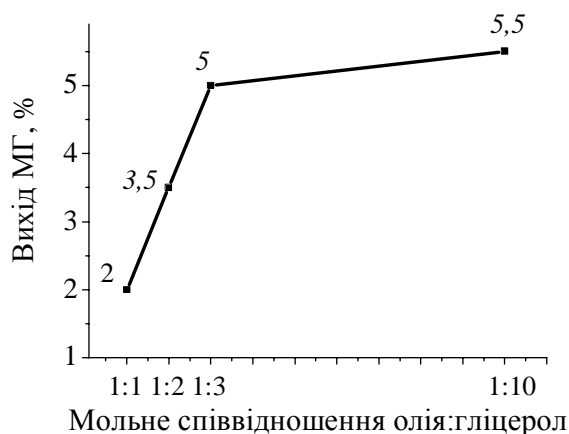


Рис. 1 – Залежність виходу МГ від мольного співвідношення олія:гліцерол при 100 °С, протягом 4 год та кількості каталізатору СКМ-К 10 % від маси олії

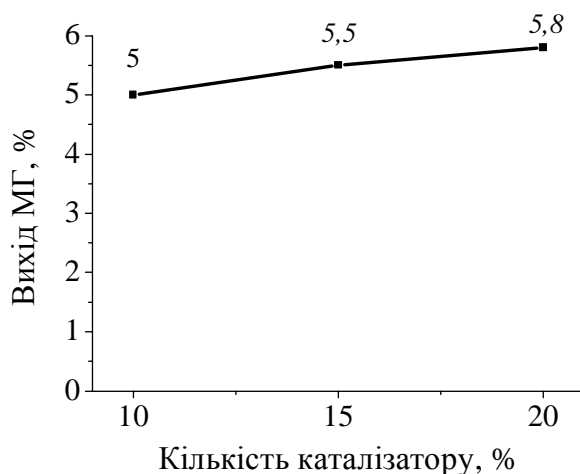


Рис. 2 – Залежність виходу МГ від кількості каталізатору СКМ-К в реакційній масі при 100 °С, протягом 4 год і мольному співвідношенні олія:гліцерол = 1:3

В ході роботи також визначено кількість гліцеролу, що знаходиться в продукті реакції гліцеролізу (табл. 5). Визначення проводили шляхом промивання продукту теплою водою (50 – 60 °С).

З метою встановлення можливості багаторазового використання каталізатору СКМ-К досліджено зміну його статичної обмінної ємності в залежності від тривалості реакції (табл. 6).

Визначивши на соняшниковій олії прийнятні параметри процесу, а саме: мольне співвідношенні олія : гліцерол = 1 : 3, кількості каталізатору СКМ-К –

10 % від маси олії, тривалість – 8 год і температура – 100 °С, проведено гліцеролізу на більш дешевому курячому жирі.

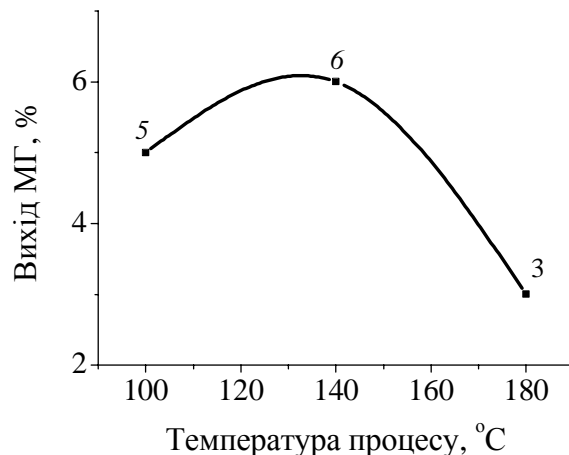


Рис. 3 – Залежність виходу МГ від температури процесу при перемішуванні протягом 4 год, мольному співвідношенні олія : гліцерол = 1 : 3 та кількості каталізатору СКМ-К 10 % від маси олії

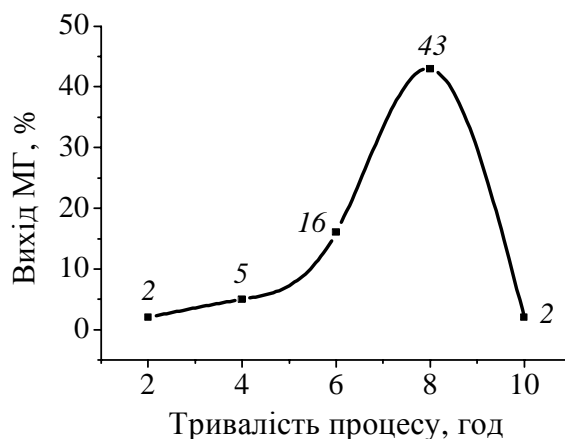


Рис. 4 – Залежність виходу МГ від тривалості процесу при 100 °С, мольному співвідношенні олія : гліцерол = 1 : 3 та кількості каталізатору СКМ-К 10 % від маси олії

Таблиця 5 – Визначення кількості гліцеролу в суміші після гліцеролізу

Розділення продуктів гліцеролізу	Мольне співвідношення соняшникова олія:гліцерол	Температура, °С	Тривалість процесу, год	Кількість каталізатора від маси олії, %	Вихід МГ, %
З промиванням водою	1 : 3	100	8	10	40
Без промивання водою					43

Таблиця 6 – Вплив тривалості реакції гліцеролізу на СОЕ каталізатора

Каталізатор	Тривалість, год	СОЕ до синтезу	СОЕ після синтезу	Зменшення СОЕ в ході синтезу, %
СКМ-К	4	1,78	1,68	5,23
	6	1,78	1,27	28,65
	8	1,78	0,84	52,81

Властивості продуктів гліцеролізу соняшникової олії і курячого жири наведені в табл. 7.

Таблиця 7 – Характеристика сировини

Продукти гліцеролізу	Вологість, %	К. Ч., мг КОН/г	Й. Ч., г I <sub>2</sub> /100г	Зовнішній вид (при 20°C)
Олії соняшникової рафінованої:				
- МГ (концентровані)	0,1	0	105	рідкі, білого кольору
- суміш з 43 % МГ, 54 % ДГ і ТГ та 3 % гліцеролу	0,2	0,1	116	рідкі, жовтого кольору
Курячого жиру:				
- МГ (концентровані)	0,15	0	69	рідкі, жовтого кольору
- суміш з 48 % МГ, 49 % ДГ і ТГ і 3 % гліцеролу	0,2	0,15	78	рідкі, жовтого кольору

Враховуючи те, що МГ і ДГ характеризуються дифільною структурою молекули, проведено дослідження емульгуючих властивостей продуктів гліцеролізу.

З метою виділення чистих МГ з суміші з ди- і триацилгліцеролом (ТГ) використана їх розчинність при 50 °С в ізопропіловому спирті [1].

Чистоту МГ, концентрованих з суміші, перевіряли тонкошаровою хроматографією.

Емульгуючу здатність МГ та сумішей після гліцеролізу порівнювали з дією промислового емульгатора DIMODAN HP (дистильовані МГ).

Попередні дослідження показали, що МГ і суміш МГ, ДГ і ТГ, отримані під час гліцеролізу, утворюють нестабільну емульсію неналежної консистенції, тому в процесі роботи була досліджена можливість часткової заміни промислового емульгатора DIMODAN HP (табл. 8).

При комбінуванні емульгаторів використано МГ і суміш МГ, ДГ і ТГ, отриманих з курячого жиру та рафінованої соняшникової олії.

Дослідження проводили при кількості емульгатору – 1,3 %, співвідношенні олія : вода – 5 : 1.

Таблиця 8 – Дослідження емульгуючої здатності при комбінуванні різних емульгаторів за рецептурою рідкого маргарину

Час за який починається розшарування суміші	Відсоток відділення водної фази від загальної кількості води в суміші з використанням комбінованих емульгаторів, % об'ємний				
	50% DIMODAN HP + 50% МГ з рафінованої соняшникової олії	25% DIMODAN HP + 75% МГ з рафінованої соняшникової олії	50% DIMODAN HP + 50% суміші МГ, ДГ і ТГ з рафінованої соняшникової олії	50% DIMODAN HP + 50% МГ з курячого жиру	25% DIMODAN HP + 75% МГ з курячого жиру
0 хв	0	0	0	0	0
5 хв	0	0	0	0	0
10 хв	0	0	0	0	14
20 хв	0	0	0	0	20
40 хв	0	3	0	0	27
60 хв	0	10	2	0	39
80 хв	0	15	5	0	44
100 хв	0	18	5	0	51
120 хв	0	24	5	0	58
24 год	0	39	5	0	67

З табл. 8 видно, що заміна промислового емульгатора DIMODAN HP до 50% продуктами гліцеролізу позитивно впливає на стійкість емульсії. Особливо хорошу емульгуючу здатність виявляють МГ та суміш МГ, ДГ і ТГ, одержані з рафінованої соняшникової олії і МГ, які отримані з курячого жиру.

Це дозволяє використовувати для виробництва емульгаторів дешеву жирову сировину та виключити з технології стадію розділення продуктів гліцеролізу при використанні рафінованої соняшникової олії.

## Висновки

В результаті проведених досліджень:

- визначено ефективність використання нових гетерогенних сульфокислотних полімерних каталізаторів в реакції гліцеролізу жировмісної сировини;
- досліджено вплив параметрів процесу на вихід МГ;
- встановлена можливість заміни промислового емульгатора DIMODAN HP до 50% продуктами гліцеролізу, що сприятиме зниженню собівартості готової продукції.



**Список літератури:** **1.** Горяев М. И. Синтез и применение моноглицеридов / М. И. Горяев. – Алма-Ата.: «Наука» КазССР, 1975. – 137 с. **2.** Олії. Методи визначання густини: ДСТУ 4633:2006. – [Введ. 2007-01-07]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 19 с. **3.** Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення вмісту вологих та легких речовин: ДСТУ ISO 662:2004. – [Введ. 2006-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 10 с. **4.** Олії. Методи визначання кислотного числа: ДСТУ 4350:2004. – [Введ. 2005-01-10]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 18 с. **5.** Масла растительные. Методы определения йодного числа: ГОСТ 5475-69. – [Введ. 1970-01-01]. – М.: Госстандарт, 1970. – 6 с. **6.** Филинская Т.Г. Сульфокислотные полимерные катализаторы в реакциях этерификации жирных кислот / [Т.Г. Филинская, О.В. Черваков, К.О. Герасименко и др.] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 3. – С. 41 – 48. **7.** Герасименко К.О. Новые нанопозиционные катализаторы / К.О. Герасименко, Т.Г. Филинская, О.В. Черваков // Технологія-2012: Міжнар. наук.-техн. конф., 6-7 квіт. 2012 р.: тези доповідей. – Сєверодонецьк, 2012. – С. 93 – 94. **8.** Катиониты: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.uacu.org.ua/kationit.php>. **9.** Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко; за ред. проф. А.Ф. Николаева. – Л.: Химия, 1972. – 416 с. **10.** Полянский Н. Г. Методы исследования ионитов. / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н. Л. Полянская. – М.: Химия, 1976. – 208 с. **11.** Rodrigues S. Optimization of the production of ethyl esters by ultrasound assisted reaction of soybean oil and ethanol / [S. Rodrigues, L.C.A. Mazzone, F.F.P. Santos at el.] // Braz. J. Chem. Eng. – 2006. – № 2. – P. 361 – 366. **12.** Шталь Э. Хроматография в тонких слоях / Э. Шталь. – М.: «МИР», 1965. – 508 с.

Надійшла до редколегії 23.10.12

УДК 665.1.09:544.478

**Переработка жиродержащего сырья с использованием гетерогенных катализаторов / Т.Г. ФИЛИНСКАЯ, О.В. ЧЕРВАКОВ, К.О. ГЕРАСИМЕНКО, Е.В. ЦАПКО, А.А. ФИЛИНСКАЯ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (939). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 136 – 144. – Библиогр.: 12 назв.**

В статье приведены результаты исследования глицеролиза подсолнечного масла и куриного жира с использованием новых гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов. Рассмотрена возможность использования продуктов глицеролиза подсолнечного масла и куриного жира в качестве эмульгаторов водно-жировых эмульсий.

**Ключевые слова:** глицеролиз, жиродержащее сырье, гетерогенные сульфокислотные полимерные катализаторы, эмульгаторы.

The glycerolysis researches results of sunflower oil and chicken fat with new heterogeneous catalysts are represented. The possibility of using sunflower oil and chicken fat glycerolysis products as emulsifiers in water-lipid emulsions are studied.

**Keywords:** glycerolysis, fatty raw materials, heterogeneous sulfoacid polymeric catalysts, emulsifiers