

УДК 542.952.6:547.91

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ ДЛЯ СИНТЕЗА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ ОТРАБОТАННОГО МАСЛА

© 2021 г. Ruidong Wu^a, Naotian Ying^a, Xuezheng Liang^a, *

^aШкола химии и химической технологии, Шаосинский университет, Шаосин, 312000 КНР

*e-mail: liangxuezheng@126.com

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 21.01.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2021 г.

Путем полимеризации ионной жидкости, 1-винил-3-(3-сульфонатопропил) имидазолия и 4-стиролсульфоновой кислоты приготовлен стабильный кислотный полимер. Одновременная полимеризация катиона и аниона привела к формированию кислотной полимерной ионной жидкости с пересекающимися ионными связями, что позволило избежать потери кислотных центров при использовании катализатора. Образование ионных пересекающихся связей между катионами и анионами увеличило активность и стабильность ионно-жидкостного полимера, температура разложения которого превышает 230°C. Полученный полимер проявил высокую активность в синтезе биодизельного топлива из отработанного масла: общий выход продуктов за 4 ч составил более 99%.

Ключевые слова: кислотный ионно-жидкостной полимер, образование новых пересекающихся ионных связей, синтез биодизельного топлив, высокая стабильность

DOI: 10.31857/S0453881121040146

1. ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ) обладают такими важными свойствами, как высокая проводимость, широкое электрохимическое окно стабильности, сильная растворяющая способность и очень низкое давление паров. Благодаря этому ИЖ привлекают большое внимание исследователей [1]. Структуры ИЖ легко поддаются функционализации, что значительно расширяет сферу их применения [2]. ИЖ, функционализированные сульфоновыми кислотными группами, по активности превосходят серную кислоту [3]. Хотя такие ИЖ отличаются высокой активностью, они с трудом поддаются регенерации, а их кислотные центры вымываются в ходе эксплуатации. Вот почему иммобилизация ИЖ является важной задачей [4]. Однако такой прием требует применения дорогостоящих сшивающих реагентов. В нашей предыдущей работе была показана возможность сополимеризации дивинилбензола с кислотными ИЖ с образованием пористых полимеров [5]. К сожалению, присутствие носителя значительно сни-

жает содержание ИЖ, что приводит к уменьшению концентрации активных центров. К тому же, помимо трудности регенерации, возникает проблема потери активных кислотных в процессе каталитического процесса с участием ИЖ, функционализированных сульфоновыми кислотными группами. Протонные центры H^+ легко перемещаются к анионам и образуют нейтральные молекулы кислот, а ИЖ дают цвиттерионы [6, 7]. В результате даже очень стабильные кислотные катализаторы на основе ИЖ теряют свои каталитические свойства.

Биодизель является хорошо известным возобновляемым топливом [8]. Однако в качестве сырья для его получения приходится использовать дорогостоящее растительное масло [9]. Более подходящим сырьем могло бы стать отработанное масло [10]. Такое масло обычно содержит большое количество свободных (неэтерифицированных) жирных кислот (НЭЖК), которые способны нейтрализовать основные группы катализатора. Соответственно, перед применением основных катализаторов необходимо проводить предварительную этерификацию масел [11, 12]. Более удобны в эксплуатации катализаторы кислотного типа, которые проявляют активность как в этерификации, так и в трансэтерификации [13]. В настоящее время в качестве катализаторов процесса прямого синтеза биодизеля используют раз-

Сокращения и обозначения: ИЖ – ионные жидкости; НЭЖК – свободные (неэтерифицированные) жирные кислоты; AIBN – азобисизобутиронитрил; ГХ – газовая хроматография; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ТГА – термогравиметрический анализ; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

личные твердые кислоты, такие как серная кислота на силикагеле [14], $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ [15], кислоты, нанесенные на уголь [16], молекулярные сита [17], а также кислые глины [18]. Однако подобные процессы приходится осуществлять при значительных реакционных температурах (220°C) и повышенном давлении [19]. Отсюда понятна необходимость разработки эффективного процесса для однократного синтеза биодизеля из отработанного масла.

В настоящей работе описано получение катализатора, который представляет собой стабильную кислотную полимерную ионную жидкость, путем полимеризации 1-винил-3-(3-сульфатопропил) имидазолия и 4-стиролсульфоновой кислоты (схема 1). Новый катализатор показал очень высокую активность в синтезе биодизеля, которая не снижается при повторном использовании.

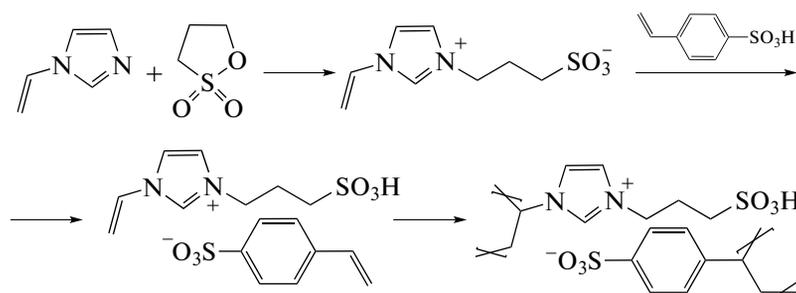


Схема 1. Последовательность синтеза кислотных полимерных ИЖ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы коммерческие реактивы с чистотой 98%, которые не подвергали дополнительной очистке.

2.1. Синтез кислотного полимера на основе ионных жидкостей

Смесь, содержащую винил имидазол (0.92 г, 0.01 моля), 1,3-пропан сульфат (1.22 г, 0.01 моля) и 10 мл тетрагидрофурана перемешивали с использованием магнитной мешалкой 48 ч при комнатной температуре. Образовавшийся белый твердый осадок цвиттер-ионов отфильтровали и несколько раз промыли этиловым эфиром. После вакуумной сушки (25°C , 1.33 Па) были получены цвиттер-ионы с высоким выходом (94%). Затем стиролсульфоновую кислоту, цвиттер-ионы (2.16 г, 0.01 моля) и азобисизобутиронитрил (AIBN 0.01 г) растворяли в смеси, состоящей из 5 мл метанола и 10 мл толуола. Раствор перемешивали при 25°C в течение 4 ч. Смесь переносили в автоклав и выдерживали 12 ч при 120°C до образования органического геля с пересекающимися связями. Гель растирали до порошкообразного состояния и трижды промывали этанолом. После высушивания при 100°C образовалась полимерная ионная жидкость.

2.2. Синтез биодизельного топлива из использованного масла для жарки

Для синтеза биодизеля использовали отработанное масло для жарки. Кислотность исходного отработанного масла составляла 45 мг КОН/г. Состав масла анализировали по методике международной организации по стандартизации (5509:2000). Масло, метанол и катализатор перемешивали в автоклаве при 140°C в течение заданного промежутка времени. Ход реакции контролировали с помощью газохроматографического анализа. После завершения реакции катализатор фильтровали и отправляли на рецикл. Качественный анализ продукта проводили на хроматографе GC-14C (“Shimadzu”, Япония) по описанному ранее методу [20]. Общий выход продукта оценивали по конверсии жирной кислоты, содержащейся в НЭЖК и триглицеридах. Конверсию рассчитывали по степени превращения жирных кислот, содержащихся в НЭЖК и триглицеридах, а общий выход продукта – по результатам ГХ-анализа с использованием внутреннего стандарта.

Термогравиметрический анализ (ТГ) проводили с использованием устройства термогравиметрического и дифференциального термического анализа TGA/SDTA851 STAR (“METTLER-TOLEDO”, Италия). Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье записывали с помощью прибора Nicolet Nexus 670 (“Thermo Scientific”, США) с разрешением 4 см^{-1} . Удельную площадь поверхности определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с применением прибора фирмы “Micromeritics”, USA. Исследования методом

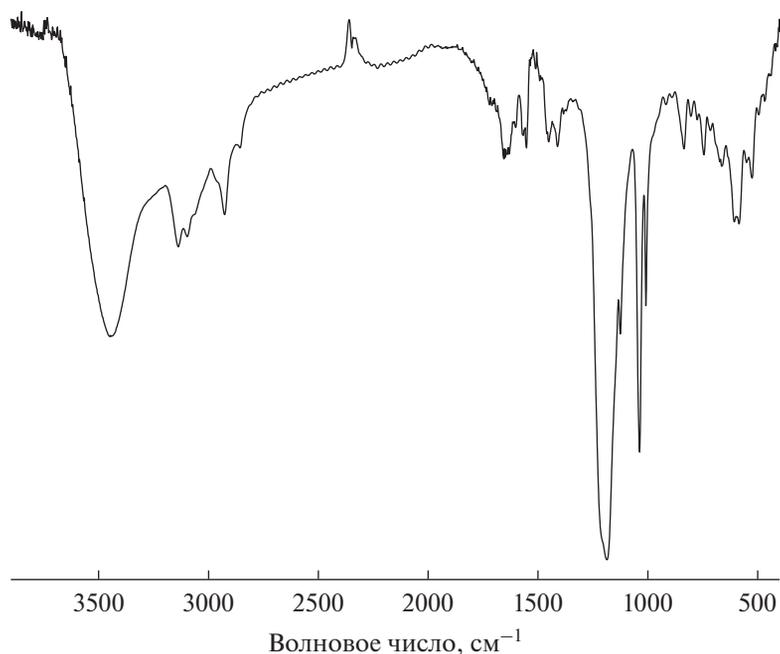


Рис. 1. ИК-спектр кислотной полимерной ИЖ.

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполняли на приборе JSM-6360LV (“JEOL”, Япония).

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Характеристика кислотной полимерной ИЖ

Кислотность полимерной ИЖ составляет 2.5 ммоль/г. Полимерная ИЖ содержит больше кислотных центров, чем обычные твердые кислоты [18]. Количество кислотных центров соответствует химическому составу полимера. Источником кислотности является стиролсульфоновая кислота, которая реагирует с цвиттер-ионами с образованием фрагментов ИЖ. Протоны (H^+) могут прикрепляться как к цвиттер-ионам, так и к сульфатным группам [12]. Легкий переход кислотных центров может усилить синергетический эффект.

В ИК-спектре полимера наблюдаются интенсивные полосы поглощения $O-H$ -групп (3400 см^{-1}) и $S=O$ -связей (1040 см^{-1}) (рис. 1). Максимумы в области $2900-3100\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей $Ag-H$ и $C-H$. Максимум при 1185 см^{-1} связан с колебаниями $C-N$ [13].

На рис. 2 представлены изображения кислотных полимерных ИЖ в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Видно, что полимер, сформированный при мольном отношении стиролсульфоновой кислоты и цвиттер-ионов (R), равном 0.8, состоит из мелких частиц размером

менее 50 нм. При эквимольном отношении стиролсульфоновой кислоты и цвиттер-ионов размер частиц увеличивается до 80 нм. Когда мольное отношение R возрастает до 1.2, наблюдается разделение фаз. При этом размер крупных частиц превышает 1 мкм, а размер мелких частиц не достигает 0.2 мкм. Эти результаты позволяют предположить, что причиной неоднородного распределения частиц по размерам может быть слабое взаимодействие мономерной ионной жидкости со стиролсульфоновой кислотой.

Измерение низкотемпературной адсорбции азота показало, что по мере увеличения содержания стиролсульфоновой кислоты размер удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) кислотного ионно-жидкостного полимера снижается. Большая величина $S_{БЭТ}$ ($266\text{ м}^2/\text{г}$) полимера отмечена для образца, полученного при мольном отношении стиролсульфоновой кислоты и цвиттер-ионов равном 0.8. Повышение этого отношения до 1.0 приводит к сокращению внешней поверхности до $132\text{ м}^2/\text{г}$. Полимер, синтезированный при $R = 1.2$, отличается высокой кислотностью (2.74 ммоль/г), но очень малой удельной поверхностью ($18\text{ м}^2/\text{г}$).

Обратимся к результатам термогравиметрического анализа. Выяснилось, что термостабильность полимера в значительной степени зависит от содержания стиролсульфоновой кислоты. У образца полимера с мольным отношением $R = 0.8$ потеря веса начинает регистрироваться при температуре выше 230°C . Основная потеря веса, которая приходится на температурный интервал

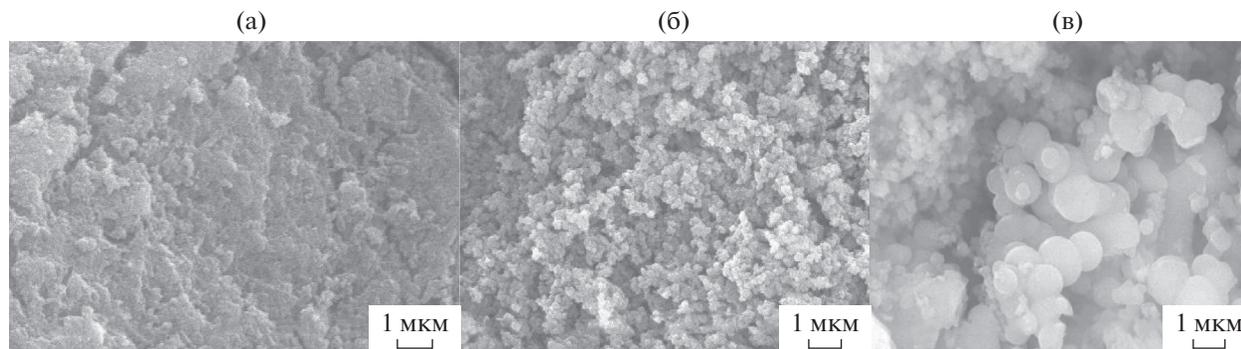


Рис. 2. СЭМ-изображения кислотных полимерных ИЖ с различными R : 0.8 (а); 1.0 (б); 1.2 (в).

290–340°C, вызвана разложением полимерной цепи. Разложение полимера с мольным отношением 1.2 начинается при температуре 130°C. Учитывая, что полимер с $R = 1.2$ характеризуется низкой термической стабильностью, от использования этого полимера в реакции пришлось отказаться.

3.2. Каталитическая активность в синтезе биодизеля из отработанного масла для жарки

Синтез биодизельного топлива из отработанного масла для жарки проводили в присутствии кислотной полимерной ионной жидкости, полученной при мольном отношении стиролсульфоновой кислоты и цвиттер-ионов, равном 0.8 и 1.0 (рис. 3). Кислотная полимерная ИЖ с $R = 0.8$ оказалась наиболее активной, и общий выход продукта за 4 ч превысил 99%. Такой показатель был достигнут при температуре более низкой (140°C), чем стандартные рабочие температуры твердых кислот (>220°C) [13–15]. Новый ионно-жидкостной полимер обладает большой поверхностью, что повышает эффективность процессов массопереноса. Фрагменты ИЖ выполняют роль активных центров. Была проведена сополимеризация цвиттер-ионов и стиролсульфоновой кислоты без стадии формирования фрагментов ИЖ. Полученный полимер был не очень активным, общий выход продукта за 4 ч составил 95.2%. Тем не менее, в начальный период реакции (<2.5 ч) выход продукта в его присутствии был больше по причине его высокой кислотности (2.5 ммоль/г). Очевидно, что реакция этерификации свободных жирных кислот, которые не вызывают стерических затруднений, протекает значительно легче. Полимер, обладающий большой кислотностью, имеет повышенную концентрацию активных

центров, что способствует увеличению активности. В общем случае процесс этерификации включает три стадии, в ходе которых образуются промежуточные соединения — диглицериды и моноглицериды — и побочный продукт — глицерин. На начальном этапе реакции масло плохо растворяется в полярном метаноле, и реакция протекает медленно. Однако через какое-то время начинается образование диглицеридов, а затем и моноглицеридов. Эти промежуточные продукты содержат гидроксильные группы и поэтому легко растворяются в метаноле, что способствует усилению взаимодействия между реагентами. В результате на этой стадии выходы продуктов быстро увеличиваются. У полимера с $R = 0.8$ концентрация кислотных центров высока (2.2 ммоль/г), а благодаря большой удельной поверхности (266 м²/г) эти кислотные центры легко доступны для реагентов. Соответственно, как глицериды, так и НЭЖК, содержащиеся в масле для жарки, превращаются в компоненты биодизельного топлива, и таким образом происходит утилизации отработавшего масла. Этерификация и переэтерификация представляют собой обратимые реакции. Если в качестве сырья использовать обычное отработанное масло, то в реакционной смеси можно обнаружить существенную концентрацию компонентов биодизельного топлива, что неблагоприятно сказывается на степени превращения сырья. В настоящей работе температуру реакции подняли до 140°C и тем самым добились хорошего выхода продуктов. Высокую каталитическую активность полученной системы можно объяснить сочетанием значительной удельной поверхности полимера и его специфической структуры. В полимере, содержащем большие количества стиролсульфоновой кислоты, присутствуют свободные полистирольные свободные кислоты, которые способны ускорять обратимые реакции, что в конечном счете снижает выход продуктов.

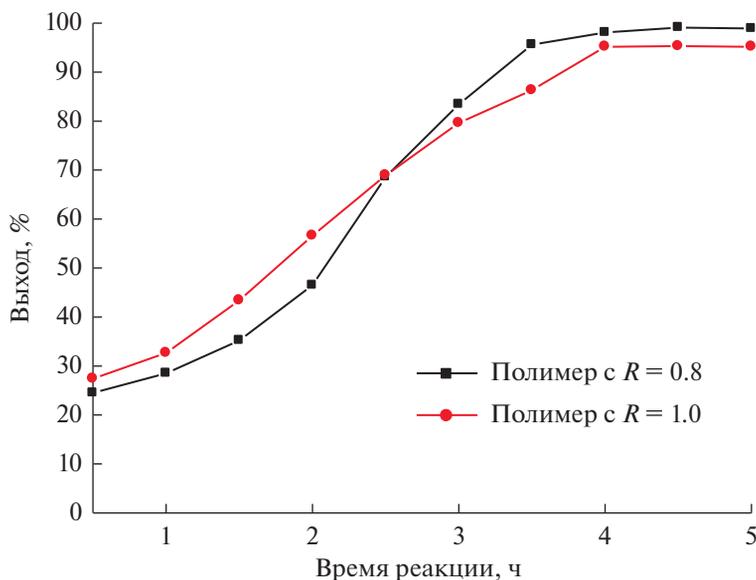


Рис. 3. Каталитическая активность кислотных полимерных ИЖ. Условия реакции: масло для жарки – 5 г, метанол – 2.91 г, кислотная полимерная ИЖ – 0.04 г, 140°C.

3.3. Активность полимерной ИЖ после рециркуляции

Были исследованы каталитические свойства полимерной ИЖ после рециркуляции. Полученные результаты подтвердили стабильную активность полимера с $R = 0.8$, в присутствии которого даже после 10 рабочих циклов выход продуктов не снижался. Кроме того, масс-спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой не обнаружил в фильтрате серы, что указывает на устойчивость кислотных центров. Так, содержание кислотных центров у полимера, прошедшего 10-цикловый период осталось практически без изменения (2.17 ммоль/г). Мольное отношение R имеет прямое отношение к стабильности работы полимера. В частности, полимер с $R = 1.0$ оказался менее стабильным. Его активность снизилась через 7 рабочих циклов, что может быть вызвано разложением стиролсульфоновой кислоты. В полимере с $R = 1$ не удалось достичь равномерного распределения фрагментов ИЖ, структура которой близка к неустойчивой структуре полистиролсульфоновой кислоты. В тоже время у полимера с мольным отношением $R = 0.8$ сульфоновая кислота вступает в сильное взаимодействие с цвиттер-ионами, образуя устойчивые фрагменты ИЖ.

3.4. Сопоставление различных катализаторов

В табл. 1 приведены результаты сравнения свойств различных катализаторов. Образец ИЖ $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$, содержащий льюисовские центры [21], проявил низкую активность в превращении масла для жарки. Очевидно, в разложении

этой ИЖ-системы сыграла роль вода, которая является побочным продуктом реакции. Невысокий выход наблюдался и в присутствии H_2SO_4 . Вероятно, активные протоны H^+ быстро поглощаются водой, что вызывает интенсивный гидролиз. Большой выход продуктов отмечен для катализатора $[\text{SO}_3\text{HPMIM}]\text{HSO}_4$, и таким образом было установлено, что структура ионной жидкости способствует протеканию реакции. Еще более высокий выход получен в присутствии катализатора $[\text{SO}_3\text{HPMIM}]\text{PTSA}$, для которого характерно значительное сродство к органическим реагентам. Кислотная полимерная ИЖ отличается развитой удельной поверхностью, и благодаря этому процессы массопереноса протекают быстрее.

3.5. Качество рафинированного биодизельного продукта

После завершения реакции биодизельную массу собрали и высушили в течение 5 ч (110°C, 1.33 Па). В табл. 2 приведены характеристики рафинированных биодизельных продуктов. Данные табл. 2 свидетельствуют, что полученный рафинированный биодизель соответствует строгим стандартам. В этой же таблице имеются сведения о качестве биодизельного топлива, полученного традиционным методом из очищенного рапсового масла. Все эти результаты служат дополнительным доводом в пользу того, что в присутствии кислотной полимерной ИЖ из отработанного масла для жарки можно получать высококачественное биодизельное топливо.

Таблица 1. Сравнение различных кислотных катализаторов*

Катализатор	Навеска катализатора, г	Время реакции, ч	Конверсия НЭЖК**, %	Выход*, %
Кислотный полимерная ИЖ	0.05	4	98.8	99.1
[SO ₃ HPMIM]HSO ₄	0.1	6	94.3	95.7
[SO ₃ HPMIM]PTSA	0.055	6	97.5	97.6
[Et ₃ NH]Cl–AlCl ₃	0.12	9	84.6	79.9
H ₂ SO ₄	0.05	7	95.3	94.5

* Условия реакции: масло для жарки – 5 г, метанол – 2.91 г, 140°C. ** Конверсия рассчитана по степени превращения жирных кислот, а выход – по результатам ГХ-анализа продуктов с использованием внутреннего стандарта.

Таблица 2. Качество рафинированного биодизельного продукта

Характеристики	Продукт из отработанного масла	Продукт из рапсового масла
Плотность (15°C), г/см ³	0.87	0.86
Вязкость (40°C), мм ² /с	4.2	4.1
Содержание серы, мг/кг	1.5	1.4
Содержание воды, мг/кг	169	170
Содержание метанола, %	0.02	0.02
Содержание биодизеля, %	99.2	99.1
Содержание глицерина, %	0.01	0.01

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем полимеризации 1-винил-3-(3-сульфопропил) имидазолия и 4-стиролсульфоновой кислоты можно получить кислотную полимерную ионную жидкость. Кислотность и структуру полимера можно регулировать, изменяя мольное отношение исходных мономеров. Активные центры могут быть связаны как с цвиттер-ионами, так и со стиролсульфонатом, и это облегчает процессы масопереноса. Структура ИЖ значительно повышает стабильность системы и тем самым способствует сохранению активности после рециркуляции. За счет участия в сополимеризации как катионов, так и анионов подавляются процессы, приводящие к потере протонов H⁺. Кислотная полимерная ИЖ была активна в синтезе биодизеля, общий выход продукта составил 99.1%. Согласно полученным результатам отличительными характеристиками кислотного ионно-жидкостного полимера являются высокая каталитическая активность, регулируемая структура, большая удельная поверхность, присутствие легкодоступных активных центров и стабильность его работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wasserscheid P., Keim W.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 112. P. 3926.
2. *Azizi N., Abdoli-Senejani M., Abbasi F.* // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57. P. 5009.
3. *Liu S., Chen C., Yu F., Li L., Liu Z., Yu S., Xie C.* // *Fuel.* 2015. V. 159. P. 803.
4. *Rashinkar G., Kamble S., Kumbhar A.* // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. P. 1442.
5. *Liang X.* // *Energy.* 2013. V. 63. P. 103.
6. *Liang X., Yang J.* // *Green Chem.* 2010. V. 12. P. 201.
7. *Liu X., Song Z., Wang H.* // *Struct. Chem.* 2009. V. 20. P. 509.
8. *Muhammad F., Anita R., Abdul N., Muhammad N., Ali S.L., Saeed K.N., Fouzia P.* // *Int. J. Energ. Res.* 2019. V. 43. P. 5438.
9. *Lathiya D.R., Bhatt D.V., Fouzia K.C.* // *J. Sci. Ing. Res.* 2019. V. 78. P. 106.
10. *Felizardo P., Correia M.J.N., Raposo I.* // *Waste Management.* 2006. V. 26. P. 487.

11. Zhang L., Xian M., He Y., Li L., Yang J., Yu S., Xu X. // *Bioresource Technol.* 2009. V. 100. P. 4368.
12. Fang D., Yang J., Jiao C. // *ACS Catal.* 2011. V. 1. P. 42.
13. Peng B.X., Shu Q., Wang J.F., Wang G.R., Wang D.Z., Han M.H. // *Process Saf. Environ.* 2008. V. 86. P. 441.
14. Shah K.A., Parikh J.K., Maheria K.C. // *BioEnerg. Res.* 2014. V. 7. P. 206.
15. Lam M.K., Lee K.T., Mohamed A.R. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2009. V. 93. P. 134.
16. Shu Q., Gao J., Nawaz Z., Liao Y., Wang D., Wang J. // *Appl. Energy.* 2010. V. 87. P. 2589.
17. Melero J.A., Bautista L.F., Iglesias J., Morales G., Sánchez-Vázquez R. // *Catal. Today.* 2012. V. 195. P. 44.
18. Olutoye M.A., Hameed B.H. // *Appl. Catal. A: General.* 2013. V. 450. P. 57.
19. Kumaran P., Mazlini N., Hussein I., Nazrain M., Khairul M. // *Energy.* 2011. V. 36. P. 1386.
20. Alcantara R., Amores J., Canoira L., Fidalgo E., Franco M.J., Navarro A. // *Biomass & Bioenergy.* 2010. V. 18. P. 515.
21. Liang X., Gong G., Wu H., Yang J. // *Fuel.* 2009. V. 88. P. 613.

Novel Efficient Acidic Ionic Liquid Polymer for Biodiesel Synthesis from Waste Oils

Ruidong Wu¹, Haotian Ying¹, and Xuezheng Liang^{1, *}

¹*School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing, 312000 China*

**e-mail: liangxuezheng@126.com*

A highly stable acid ionic liquid polymer was prepared *via* the polymerization of 1-vinyl-3-(propyl-3-sulfonyl)imidazolium 4-styrenesulfonate. Both the cations and anions were polymerized to form the acidic ionic cross-linked polymer and the formation of cross-linked bonds prevented the loss of acidic sites. The ionic-crosslinking between cations and anions enhance the activity and stability of the ionic liquid polymer that decomposes at temperatures over 230°C. The polymer is very efficient for biodiesel synthesis from waste oils with the total yield exceeding 99% within 4 h.

Keywords: acidic ionic liquid polymer, ionic-crosslinking, biodiesel synthesis, high stability