



ЮДАЕВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ
МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА**

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в отделении химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на кафедре основного органического и нефтехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева».

Научный руководитель:

Доктор технических наук, доцент
Ивашкина Елена Николаевна

Официальные оппоненты:

Загоруйко Андрей Николаевич,
доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г.Новосибирск, старший научный сотрудник

Кудряшов Сергей Владимирович,
доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г.Томск, заместитель директора по научной работе

Защита диссертации состоится «12» декабря 2019 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 225 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан « » 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного

совета ДС.ТПУ.23



Белинская Н.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В мире растет потребность в получении продуктов из возобновляемого сырья. Одним из основных источников сырья являются жиры растительного происхождения. Из растительных жиров получают продукт, который востребован как на энергетическом рынке, так и на рынке сырья для химической технологии продуктов органической химии (пластификаторы, стабилизаторы, ингибиторы коррозии и др.). Таким продуктом являются метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) или биодизель (БД).

Основным направлением использования МЭЖК является топливное направление. В странах Европейского Союза и США МЭЖК используют как экологически чистую добавку к дизельному топливу. Существует ряд способов получения модифицированных МЭЖК. Модификация МЭЖК подразумевает введение функциональных групп в жирнокислотный остаток. В основном модификацию проводят через несколько стадий, первая из которых образование эпоксидного цикла на месте расположения двойной связи в жирнокислотном остатке. Последующие стадии могут заключаться в раскрытии эпоксидного цикла с получением основных функциональных групп, таких как $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$.

Несмотря на то, что в России при получении эпоксидированных МЭЖК пользуются технологией надкислотного эпоксидирования, существует высокая потребность в разработке новых, более дешевых и простых способов получения эпоксидированных МЭЖК. Поэтому работа по созданию технологии эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха является актуальной.

В работе Черепановой А.Д. «Разработка научных основ технологии переработки метиловых эфиров жирных кислот в пластификаторы и органические полупродукты» освещается проблема установления физико-химических закономерностей и механизма процесса эпоксидирования. Вместе с тем, до настоящего времени не до конца изученными оставались диффузионные закономерности данного процесса и его термодинамика. Кроме того, возникла необходимость разработки упрощенной схемы превращений веществ в процессе

эпоксидирования, что позволило выполнить моделирование синтеза и предложить технологическую реализацию процесса.

Цель работы состояла в разработке новой отечественной технологии получения эпоксидированных МЭЖК, позволяющей осуществить процесс эпоксидирования, используя в качестве эпоксидирующего агента кислород воздуха, для снижения себестоимости получаемой продукции.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

1. Исследовать процесс эпоксидирования МЭЖК кислородом воздуха, установить схему протекания и определить его кинетические и технологические параметры.

2. Исследовать влияние диффузии кислорода из воздуха в жидкую фазу реакционной массы на процесс окисления МЭЖК в системе «газ-жидкость».

3. Разработать математическую модель процесса эпоксидирования МЭЖК, адекватно описывающую экспериментальные данные.

4. Разработать технологическую схему процесса эпоксидирования МЭЖК на основе полученных в результате исследования данных.

Объекты исследования. В работе исследовались закономерности процесса эпоксидирования МЭЖК кислородом воздуха при использовании гомогенного катализатора, содержащего молибден.

Методы исследования. В работе использовались: анализы на функциональные числа, газовая хроматография, газовая хроматография масс-спектрометрия, ИК- и ЯМР-спектроскопия, химические методы анализа. В работе применялся метод математического моделирования, а также методы квантовой химии для расчета термодинамических параметров реакций.

Научная новизна. В работе впервые установлено, что процесс эпоксидирования МЭЖК кислородом воздуха, проводимый в барботажном реакторе колонного типа, протекает только в диффузионной или переходной области.

Установлено, что диффузия кислорода в реакционную массу влияет на селективность и определено, что при проведении процесса в диффузионной области селективность повышается с 20% до 45%.

Впервые, на основе обобщенной схемы процесса окисления МЭЖК с образованием эпоксидных производных и других продуктов их превращений, разработана математическая модель процесса, адекватно описывающая экспериментальные данные с погрешностью менее 6%.

Впервые расчетным путем установлены группы реакций на различных стадиях процесса, приводящие к наибольшему тепловыделению и разогреву реакционной массы и проведен расчет оптимального теплового режима модели барботажного реактора окисления колонного типа объемом 1 м³.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых научных знаний о кинетических и диффузионных закономерностях реакций процесса эпоксидирования МЭЖК кислородом воздуха.

Практическая значимость работы. Разработаны основы новой технологии производства эпоксидированных МЭЖК с использованием Мо-содержащего катализатора и с использованием в качестве эпоксидирующего агента кислорода воздуха. В отличие от традиционных технологий, основанных на использовании надкислот и перекиси водорода, разработанная технология позволяет достигнуть сниженного количества отходов с одновременным снижением затрат на производство. Разработаны рекомендации по оптимальному проведению процесса эпоксидирования в барботажном реакторе.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Закономерности образования продуктов реакции эпоксидирования МЭЖК кислородом воздуха при гомогенном катализе Мо-содержащим комплексом.
2. Технология эпоксидирования МЭЖК кислородом воздуха при гомогенном катализе Мо-содержащим комплексом в барботажном реакторе.

3. Математическая модель и оптимальные значения параметров проведения процесса эпоксидирования в барботажном реакторе.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources. European Congress on Catalysis (Kazan, Russia, 2015); Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» Левинтерские чтения (Самара, Россия, 2016); Внутривузовская научно-практическая конференция «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство» (Стерлитамак, Россия, 2016); Проблемы геологии и освоения недр. XXI Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина (Томск, Россия, 2017); Химия и химическая технология в XXI веке. XVIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (Томск, Россия, 2017); XIX Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке» ХХТ-2018, (Томск, Россия, 2018).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи, 4 из которых в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, а также 2 статьи, индексируемые в базах данных Web of Science и Scopus, 7 тезисов докладов конференций, 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы, включающего 120 библиографических ссылок. Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок, 11 таблиц и 3 приложения.

Личный вклад автора. Диссертант участвовал в создании лабораторных установок, отработке методик физико-химических методов исследования процессов эпоксидирования МЭЖК кислородом воздуха. Постановка и проведение экспериментальных исследований, а также систематизация, обработка и интерпретация полученных данных осуществлены непосредственно самим

диссертантом. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, практическая значимость, сформулирована научная новизна полученных результатов исследования, отражены цель и задачи работы.

В первой главе диссертации представлен критический анализ литературных данных по способам проведения реакции эпоксицирования соединений содержащих одну или несколько двойных связей, а также катализаторов для проведения данного процесса. Также в литературном обзоре рассмотрены возможные пути превращения основных компонентов и механизмы превращения. На основании проведенного анализа сделаны выводы и поставлены цели и задачи научного исследования.

Во второй главе приводятся характеристики используемых веществ и вспомогательных материалов. В качестве исходного сырья использовались метиловые эфиры жирных кислот, которые были предоставлены компанией ООО «АВК-Хим».

Описаны схемы и принцип действия лабораторных установок для проведения процесса эпоксицирования метиловых эфиров жирных кислот, а также методики приготовления катализатора и синтеза эпоксицированных МЭЖК.

Подробно рассмотрены методики всестороннего анализа реакционной массы. Для анализа продуктов реакции (эпоксицированных метиловых эфиров жирных кислот) использовали анализ на функциональные числа, а также газожидкостной хроматограф «КристалЛюкс 4000», оборудованный капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором. Анализ методом газовой хроматографии проводили на приборе Agilent 7890A, с колонкой HP Chirasil Dex CB (25 м, 0,25 μ м) и ДТП-детектором (катарометр). ЯМР- спектрометр Bruker AVANCE III 400 при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ фирмы Bruker. Анализ методом инфракрасной

спектроскопии проводили на приборе ФТ-ИК Varian Excalibur 3600 в режиме неполного внутреннего отражения (предоставлены ООО «НИОСТ»).

В третьей главе диссертации представлено подробное исследование влияния различных технологических параметров на процесс эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот, составлена схема протекания процесса и определены наблюдаемые константы скорости всех реакций процесса эпоксидирования.

Приведены результаты исследований общих закономерностей реакции окислительного эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот, такие как влияние концентрации катализатора, типа инициатора – перекиси водорода, состава исходного сырья для процесса получения эпоксидированных метиловых эфиров жирных кислот. В качестве сырья использовали МЭЖК, полученные из масел различного происхождения, было выявлено, что расходование основных компонентов, содержащих двойную связь, и образование продуктов реакции подчиняется единому закону.

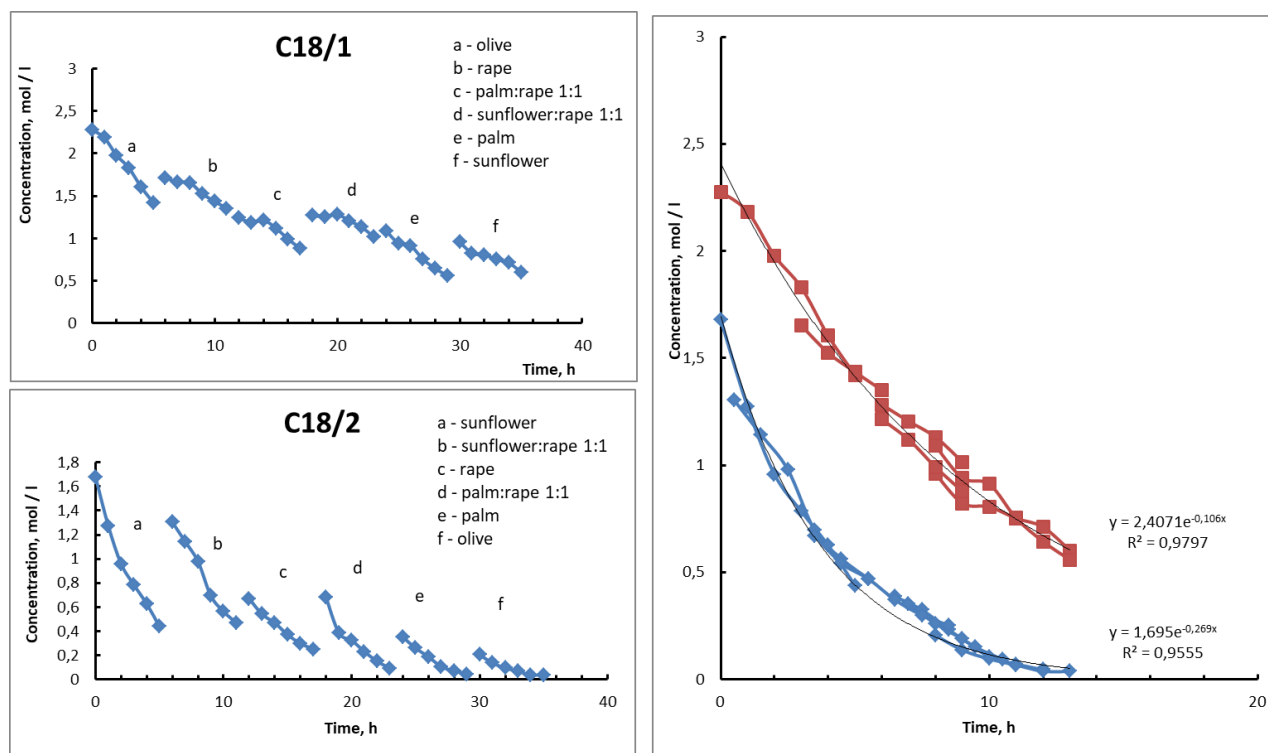


Рис. 1 – Зависимость концентрации исходных компонентов сырья от времени проведения синтеза

В результате было выявлено, что расходование $C_{18/1}$ и $C_{18/2}$ подчиняется единому закону и не зависит от типа сырья. Следовательно, можно применить единую кинетическую модель расходования компонентов.

Исследование температурной зависимости скорости эпексидирования МЭЖК было проведено в исходном диапазоне температур $70 \div 110^\circ\text{C}$. Данный температурный диапазон был выбран, исходя из следующих соображений:

1. При температуре ниже 70°C наблюдается низкая скорость первичной реакции образования гидропероксидного радикала (ROO^*).
2. При температуре свыше 110°C наблюдается резкое увеличение скорости образования побочных продуктов реакции, в том числе деструктивного окисления и уплотнения.

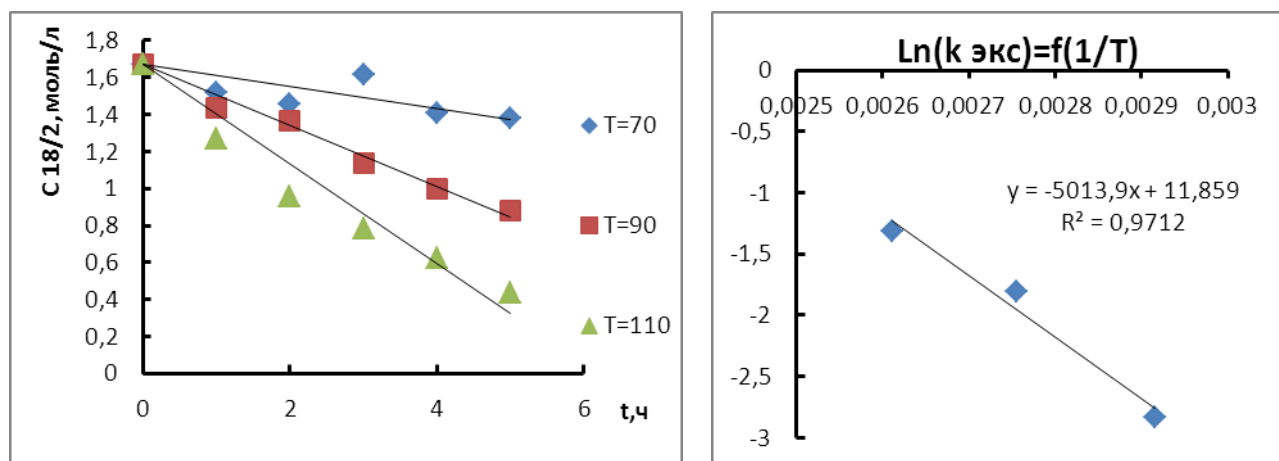


Рис. 2 – Зависимость концентрации исходных компонентов сырья от времени (слева) и температурная зависимость наблюдаемой константы скорости в Аррениусовских координатах (справа)

Наблюдаемая энергия активации каталитического эпексидирования метиловых эфиров ненасыщенных жирных кислот подсолнечного масла составила 41 кДж/моль. Данное значение энергии активации процесса свидетельствует о том, что процесс протекает в переходной области, поэтому стоит рассмотреть влияние диффузии на процесс окисления.

Исследовано влияние диффузии кислорода в реакционную массу при проведении процесса эпексидирования МЭЖК в барботажном изотермическом реакторе колонного типа.

Поскольку при пузырьковом режиме размер пузырьков практически не зависит от скорости подачи газа в жидкость, для реакций, протекающих в диффузионной и, частично, в переходной области следовало бы ожидать линейное увеличение коэффициента массоотдачи ($f \cdot \beta$) с увеличением подачи воздуха, т.е. с пропорциональным изменением площади контакта фаз. Однако, результаты исследований показали, что в интервале температур 110 – 120 °С эта зависимость хорошо описывается полиномом второго порядка (см. рис. 3А и уравнение 1).

Полученные полиномы можно представить уравнениями (1)

$$(f \cdot \beta) = \begin{cases} 0.0055 \\ 0.0055 \cdot W^2 + \\ 0.005 \end{cases} \begin{cases} 0.013 \\ 0.0091 \cdot W, \\ 0.0082 \end{cases} \text{ ч}^{-1} \quad (1)$$

где W – приведенная линейная скорость барботажа, см/с;

коэффициенты перед W – численные значения коэффициентов полинома для температуры, при которой производится барботаж (100, 110 и 120 °С, соответственно).

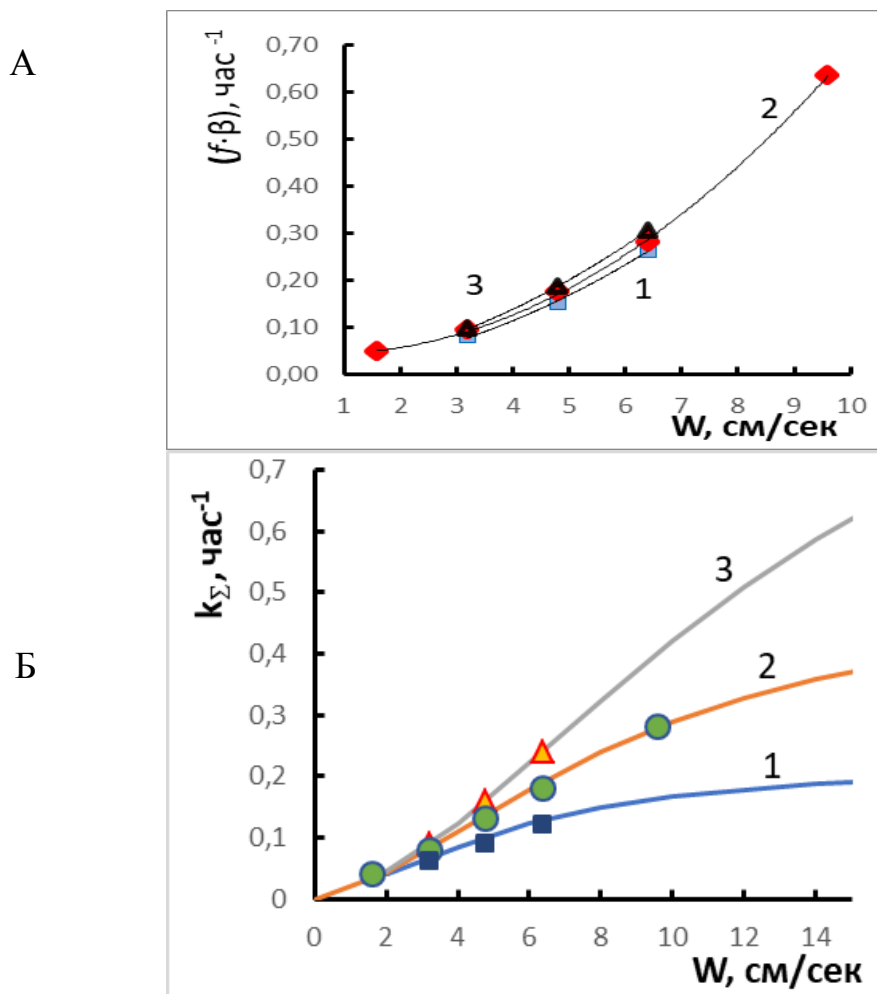


Рис. 3 – Изменение коэффициента массоотдачи ($f \cdot \beta$) (символы) и полиномиальные линии тренда (А) и зависимость суммарной константы скорости (k_{Σ}) (символы) и расчетные кривые по уравнению (2) (Б) от приведенной линейной скорости барботируемого воздуха при температуре 100, 110 и 120 °С (кривые 1, 2 и 3, соответственно)

Для оценки селективности процесса была исследована зависимость выхода продуктов эпексидирования от скорости подачи воздуха в систему (рис. 4). Было установлено, что при повышении линейной скорости барботажа селективность процесса снижается с 45% до 20%, что доказывает гипотезу о том диффузионная составляющая процесса влияет на кинетику протекания основных и побочных реакций окислительного эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот.

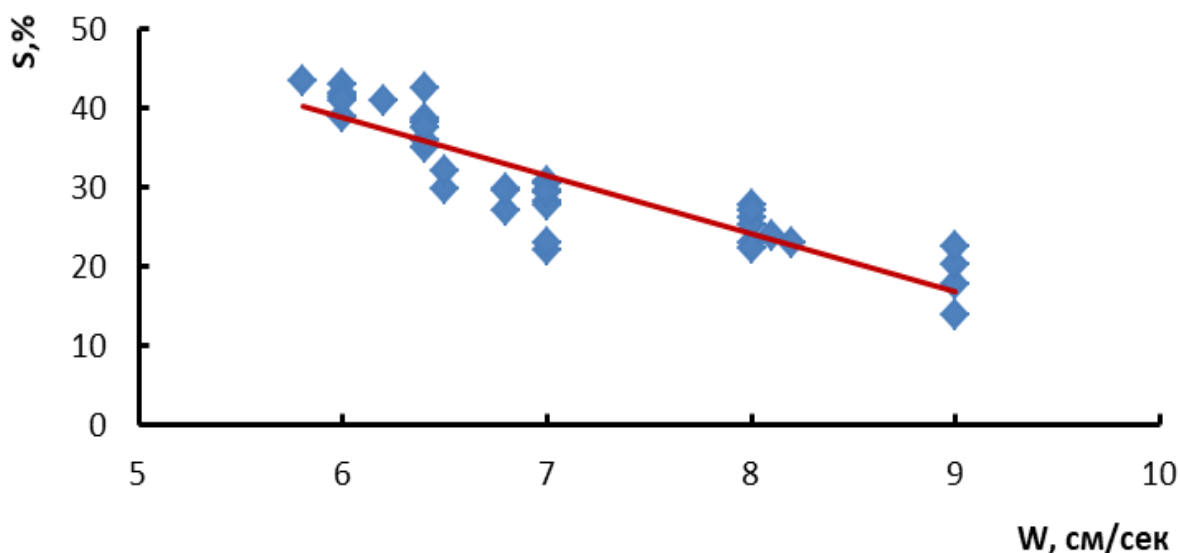


Рис. 4 – Зависимость селективности образования эпоксидных соединений от линейной скорости барботажа

На основе полученных результатов разработана схема протекания и кинетической модель процесса. На основании анализа реакционной массы оксидата, полученного в результате проведения реакции эпоксидирования, были выделены ключевые компоненты для разработки схемы превращений: метиловый эфир олеиновой кислоты ($C_{18/1}$), метиловый эфир линолевой кислоты ($C_{18/2}$), гидропероксид метилового эфира линолевой кислоты ГПС_{18/1}, гидропероксид метилового эфира линолевой кислоты ГПС_{18/2}, альдегиды (А), надкислоты (Н), кислоты (К), эпоксиды (ЭП) и побочные продукты (ПП).

Схему превращения разделили на 2 части. В составе каждой из частей присутствуют аналогичные реакции, протекающие с исходными реагентами, содержащими одну и две двойные связи соответственно. По представленной схеме на первой стадии протекает реакция окисления $C_{18/1}$ и $C_{18/2}$ до соответствующих гидропероксидов (ГП). ГП в свою очередь подвергаются дальнейшему окислению с разрывом двойной связи. Окисление протекает до образования А, которые были обнаружены в оксидате. Альдегиды в присутствии кислорода доокисляются до надкислот (Н). ГП и Н являются основными эпоксилирующими агентами. Вступая в реакцию эпоксидирования с $C_{18/1}$ и $C_{18/2}$, надкислоты (Н) превращаются в соответствующие кислоты (К). Надкислоты (Н), в свою очередь являются нестабильными соединениями и разваливаются, с

выделением атомарного кислорода и кислоты (K). На следующем шаге необходимо было подтвердить протекание данных реакций вычислением энергии Гиббса (ΔG) посредством квантово-химических расчётов (КХР). Для расчета было представлено 17 реакций, согласно схеме превращений описанной выше. Все реакции являются термодинамически разрешенными.

Наиболее значимыми реакциями являются реакции первичного окисления до гидропероксидов, так как запускают цепочку последовательно-параллельных реакций всего процесса. Тепловой эффект данных реакций не превышает 110 кДж/моль, но так как через первичные реакции окисления проходит высокий процент исходный соединений (не менее 50 % исходных МЭЖК), общий вклад в тепловой эффект процесса значительный. Также высокий вклад в тепловой эффект процесса вносят реакции деструктивного окисления так как тепловой эффект данных реакций превышает 350 кДж/моль.

Значимые с точки зрения тепловыделения могли бы являться реакции димеризации и конденсации. Тепловые эффекты реакций такого типа по литературным данным могут достигать 500 кДж/моль. Но в исследуемой системе по результатам анализа продуктов димеризации и конденсации присутствует незначительное количество, а следовательно, данные реакции вносят невысокий вклад в тепловой эффект всего процесса.

При составлении кинетической модели процесса эпоксидирования МЭЖК учитывались вышеперечисленные результаты расчета.

Скорость образования и расходования отдельных компонентов формализованной схемы превращений выражается комбинацией скоростей отдельных реакций:

$$d[C18/1]/dt = -R1 - R6 - R7 - R10 - R13 \quad (2)$$

$$d[HP18/1]/dt = R1 - R3 - R6 - R8 \quad (3)$$

$$d[C18/2]/dt = -R2 - R8 - R9 - R11 - R14 \quad (4)$$

$$d[HP18/2]/dt = R2 - R4 - R7 - R9 \quad (5)$$

$$d[A]/dt = 2 \cdot R3 + 2 \cdot R4 - R5 + R12 - R15 \quad (6)$$

$$d[P]/dt = R5 - R10 - R11 - R16 \quad (7)$$

$$d[EP]/dt = 2 \cdot R_6 + 2 \cdot R_7 + 2 \cdot R_8 + 2 \cdot R_9 + R_{10} + R_{11} - R_{12} \quad (8)$$

$$d[K]/dt = R_{10} + R_{11} + R_{12} - R_{13} - R_{14} + R_{16} - R_{17} \quad (9)$$

$$d[PP]/dt = R_{13} + R_{14} + R_{15} + R_{17} \quad (10)$$

Для определения кинетических параметров представленной модели использовались экспериментальные данные, полученные при проведении процесса на сырье, произведенном из различных масел: рапсового, подсолнечного и оливкового. В результате расчетов были получены следующие значения кинетических параметров, табл. 2.

Таблица 2 – Значения констант скоростей реакций при температуре 120°C и атмосферном давлении

№пп	Константа, размерность	Значение констант скоростей реакции		
		Подсолнечный БД	Рапсовый БД	Оливковый БД
1	$10^2 \times k_1, \text{ч}^{-1}$	0,22±0,02	3,85±0,11	5,74±0,21
2	$10^2 \times k_2, \text{ч}^{-1}$	17,32±0,52	17,32±0,52	17,32±0,52
3	$10^2 \times k_3, \text{ч}^{-1}$	0,31±0,05	424,05±7,49	191,06±6,33
4	$10 \times k_4, \text{ч}^{-1}$	63,99±1,62	5,07±0,37	0,54±0,07
5	$10^2 \times k_5, \text{ч}^{-1}$	21,82±1,07	34,68±1,82	21,82±1,07
6	$10 \times k_6, \text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$	2,97±0,12	13,89±0,48	52,60±0,58
7	$10 \times k_7, \text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$	17,41±0,63	9,56±0,37	17,41±0,63
8	$10^2 \times k_8, \text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$	15,69±0,52	15,69±0,52	575,73±12,06
9	$10^2 \times k_9, \text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$	68,97±1,58	29,24±1,09	38,97±1,23
10	$10^2 \times k_{10}, \text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$	7,72±0,07	17,21±0,21	157,28±6,51
11	$10^2 \times k_{11}, \text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$	8,14±0,14	6,14±0,12	6,14±0,12
12	$10^2 \times k_{12}, \text{ч}^{-1}$	1,61±0,02	1,61±0,02	1,61±0,02
13	$10^2 \times k_{13}, \text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$	7,07±0,52	27,07±0,52	57,10±0,52
14	$10^2 \times k_{14}, \text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$	10,08±0,33	10,08±0,33	10,08±0,33
15	$10^2 \times k_{15}, \text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$	31,65±0,71	11,65±0,59	11,65±0,59
16	$10^2 \times k_{16}, \text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$	30,89±0,72	10,89±0,24	10,89±0,24
17	$10^2 \times k_{17}, \text{ч}^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-1}$	5,52±0,52	10,52±0,29	10,52±0,29

Параметры и их доверительные интервалы определены при уровне значимости 0,05 (доверительная вероятность 95 %). Корреляцию экспериментальных и расчётных значений концентраций проводили с помощью метода наименьших квадратов (метод НМК). Для каждого сырья модель адекватно описывает зависимость концентраций от времени, в целом, погрешность расчетов по модели не превышает $\pm 6\%$.

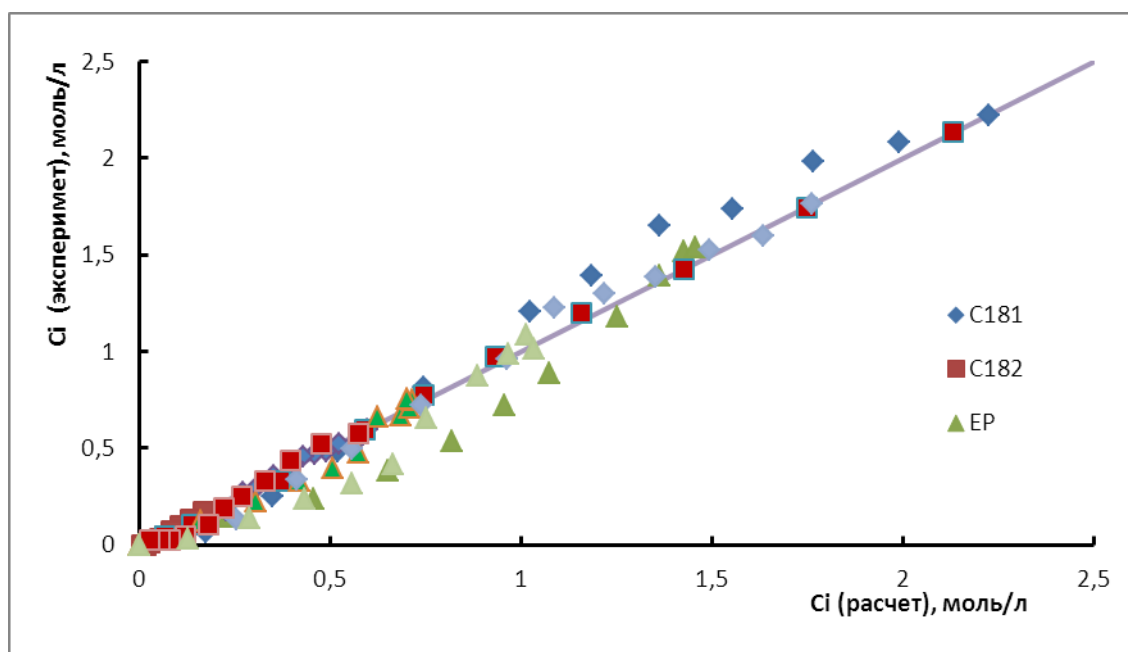


Рис.4 – Корреляция экспериментальных и расчетных значений концентраций компонентов МЭЖК

В работе выполнен расчет теплового баланса процесса эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха. Исходя из схемы превращения тепловой эффект в каждый момент времени проведения процесса рассчитывали по формуле (11):

$$\frac{dH}{dt} = \left(\sum_{i=1}^n R_i \cdot \Delta H_i \right) \frac{dX}{dt}, \quad (11)$$

где n – число реакций

R_i – скорость i -той реакции

ΔH_i – тепловой эффект i -той реакции

По данным, полученным в результате расчета, наблюдали закономерности обусловленные составом исходного сырья. С увеличением полиненасыщенности

исходного сырья, наблюдается увеличение тепловыделение на начальном этапе проведения процесса, также увеличивается суммарный тепловой эффект процесса. В результате увеличения теплового эффекта процесса на начальном этапе возможно возникновение локальных зон перегрева. Перегрев негативно сказывается на селективности процесса, увеличивая скорость образования побочных продуктов синтеза.

Для осуществления процесса выбран типовой реактор колонного типа, в работе проведен расчет гидродинамических параметров реактора и теплового баланса реактора процесса эпоксидирования МЭЖК.

Для оценки доли продуктов, образовавшихся в перечисленных реакционных зонах, необходимо оценить удельную поверхность раздела фаз и толщину пленки над жидкой фазой реакционной смеси.

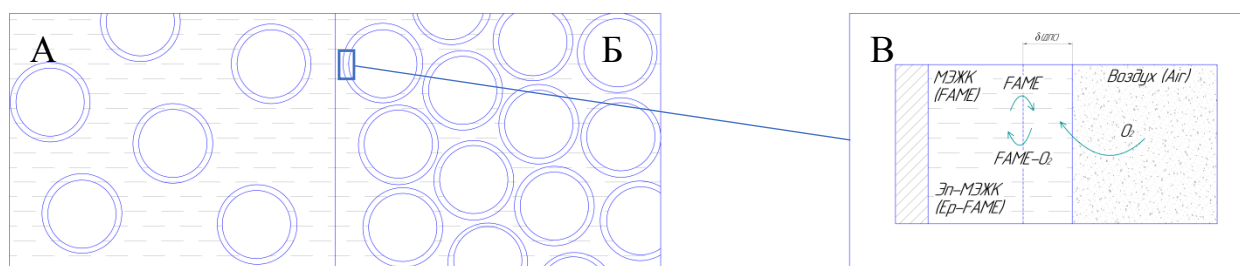


Рис.5 – Схематическое изображение: А – газосодержание $\varphi_r < 0.6$;

Б – газосодержание $\varphi_r > 0.6$; В – процессы, протекающие на границе раздела фаз и в пограничном слое

Проведя расчет соотношения объемов, находящихся вблизи границы раздела фаз «газ» – «жидкость» было установлено, что показатель газосодержания напрямую влияет на аппаратное оформление реакционного узла. Для теплового расчета реактора барботажного типа в первом приближении оптимальное газосодержание, равное 0,6, которое соответствует линейной скорости газа в реакторе равной 6,4 см/сек – максимальная линейная скорость газа до перехода в пенный режим барботажа.

Была поставлена задача – выяснить требуется ли дополнительный отвод тепла, для чего был проведен тепловой расчет реактора эпоксидирования МЭЖК. Решение уравнений теплового баланса реактора представлено в графическом виде

в координатах «температура в реакторе от времени проведения процесса», на рисунке 6.

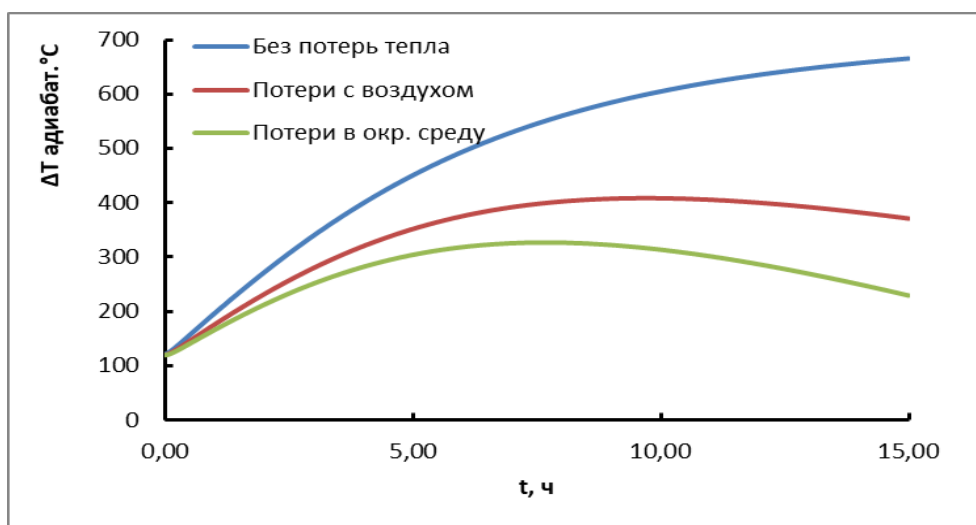


Рис. 6 – Зависимость величины адиабатического разогрева от времени синтеза

В процессе эпексидирования МЭЖК необходимо использовать реактор с дополнительными теплообменными устройствами. Поддержание температуры обеспечивается клапаном на линии продуцирующегося пара, то есть температура в реакторе поддерживается температурой кипящего конденсата.

Производство эпексидированных МЭЖК можно разделить на несколько основных узлов, каждый из которых включает в себя определенный набор аппаратов. Производство эпексидированных МЭЖК включает в себя следующие узлы (рис.7):

- узел приема и хранения МЭЖК;
- узел подготовки окислителя (осушки воздуха);
- узел приготовления катализатора;
- реакционный узел;
- узел выделения катализатора из реакционной массы;
- узел осушки продукта.

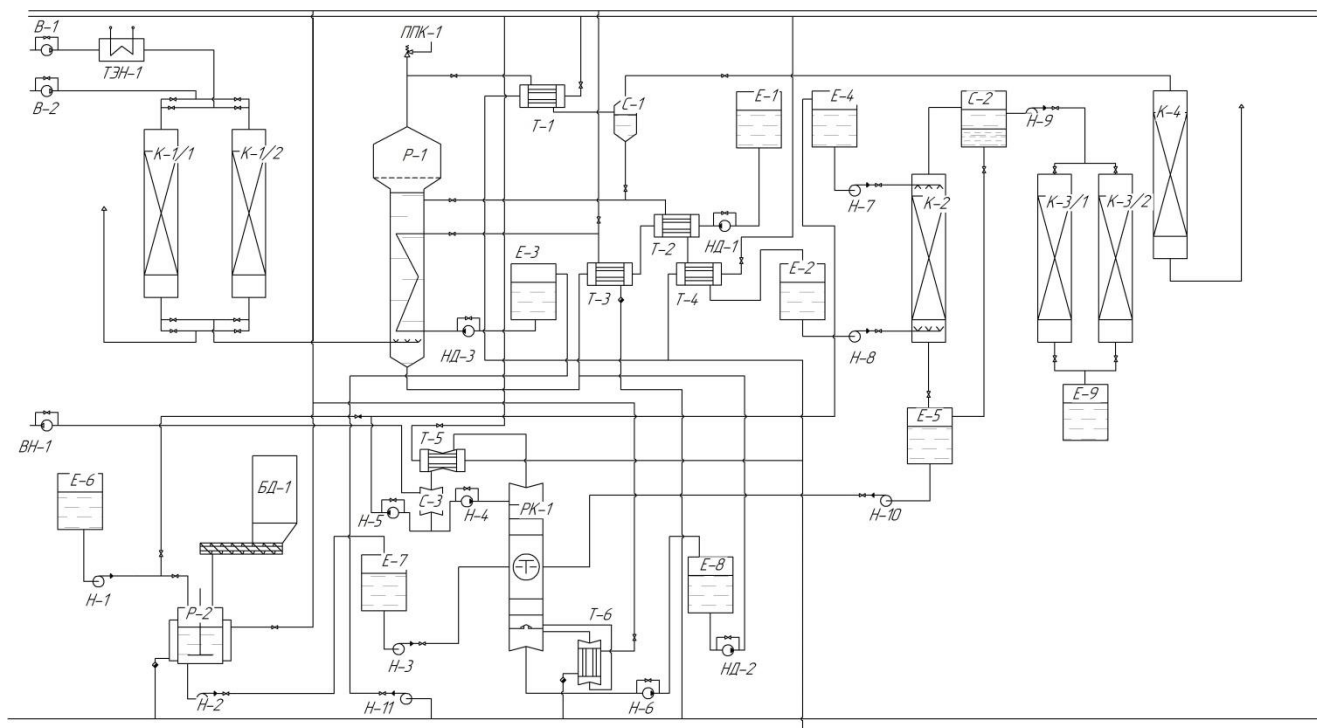


Рис.7 – Принципиальная технологическая схема производства эпоксирированных МЭЖК

Таким образом, предложена технологическая схема, по которой возможно осуществить процесс получения эпоксирированных МЭЖК и определены оптимальные параметры реакторного блока (температура – 120°C, давление – атмосферное, теплосъем – кипящим конденсатом, линейная скорость подачи воздуха – 6,4 см/сек.), при которых выход продукта не менее 80%, в пересчете на исходное сырье.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлена схема протекания процесса эпоксирирования МЭЖК в барботажном реакторе при катализе Мо-содержащим комплексом, в которой присутствуют реакции образования основных и побочных продуктов реакции из ненасыщенных компонентов МЭЖК, таких как $C_{18/1}$ и $C_{18/2}$.
2. Рассчитаны значения кинетических и диффузионных параметров, а также построена математическая модель процесса, адекватно описывающая полученные экспериментальные данные. Наблюдаемая константа скорости окисления $C_{18/1}$ $k_1 = 0,106 \pm 0,008 \text{ ч}^{-1}$, а константа скорости окисления $C_{18/2}$

- $k_2=0,269\pm0,005 \text{ ч}^{-1}$. Стандартное отклонение расчетных данных от экспериментальных данных составляет не более 6%.
3. Впервые было установлено, что диффузия кислорода в реакционную массу влияет на селективность процесса и показано, что для повышения селективности процесса с 25% до 40%, необходимо проводить процесс в диффузионной области. Рассчитаны коэффициенты массоотдачи кислорода из воздуха в реакционную массу, которые составили 0,1 – 0,5 ч^{-1} .
 4. Произведен тепловой расчет реактора барботажного типа для проведения процесса эпексидирования МЭЖК кислородом воздуха с использованием в качестве катализатора органических соединений молибдена. Показано, что в процессе эпексидирования МЭЖК необходимо использовать реактор с дополнительными теплообменными устройствами.
 5. На основании полученных в результате исследования данных предложена технологическая схема процесса эпексидирования МЭЖК в барботажном реакторе при катализе Мо-содержащим комплексом. Оптимальные параметры проведения процесса: температура – 120°C, давление – атмосферное, теплосъем – кипящим конденсатом, линейная скорость подачи воздуха – 6,4 см/сек.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в центральной печати (перечень ВАК):

1. Юдаев С.А., Ивашкина Е.Н., Долганова И.О., Кулажская А.Д., Сапунов В.Н. Разработка математической модели процесса эпексидирования биодизеля в присутствии молибденового катализатора // Химическая промышленность сегодня, 2017, №1 с.22-33.
2. Черепанова А.Д., Юдаев С.А., Сапунов В.Н., Козловский Р.А. // Кинетика окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха // Химическая промышленность сегодня, 2018, №2 с.8-14.

Статьи в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science:

3. Sapunov V.N., Voronov M.S., Yudaev S.A., Makarov A.A., Kaleeva E.S., Makarova E.M. Highly Selective Process for Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Peroxyacetic Acid // Russian Journal of Applied Chemistry, издательство Maik

Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation) 2017, vol. 90, № 10, pp. 1598-1604

4. **Sergey Yudaev**, Elena Ivashkina, Anna Cherepanova, Mikhail Voronov, Valentin Sapunov // KINETICS ON BIODIESEL OXIDATION BY AIR OXYGEN CATALYZED BY MOLYBDENUM COMPLEX // Petroleum and Coal, 2019, vol. 61, № 5, pp. 965-972

Другие публикации:

5. Kulazhskaya A.D., Sapunov V.N., **Udaev S.A.**, Voronov M.S. Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters of Vegetable Oils by Air // EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources. European Congress on Catalysis. Kazan (Russia) 30 Aug. - 4 Sept., 2015. abstracts – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis. Kazan (Russia), 2015. pp.1969-1970

6. Кулажская А.Д., **Юдаев С.А.**, Воронов М.С., Ларина С.О., Сапунов В.Н. Эпоксидирование метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла кислородом воздуха, // Успехи в химии и химической технологии., – 2015.– Т. 29. – № 7(166). – С. 97-99,

7. **Юдаев С.А.**, Ивашкина Е.Н., Кулажская А.Д., Ларина С.О. // Процесс окислительного эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел // Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения), 2016, Самара, с.312-313.

8. **Юдаев С.А.**, Ивашкина Е.Н., Кулажская А.Д., Ларина С.О. // Исследование процесса эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха при гомогенном катализе Мо-содержащим комплексом // Внутривузовская научно-практическая конференция «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство». Сборник материалов, том 1, 2016, Стерлитамак, с.194-195.

9. **Юдаев С.А.**, Долганова И.О. Эпоксидирование биодизеля при катализе Мо-содержащим комплексом // Проблемы геологии и освоения недр. Труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина, том 2, 2017, Томск, с.368-369.

10. **Юдаев С.А.**, Долганова И.О. Термодинамика процесса эпоксидирования биодизеля // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, 2017, Томск, с.344-345

11. **Юдаев С.А.**, Жила М.Ю., Воронов М.С., Шпакова П.И., Гладышева А.А., Модифицированные кубы дистилляции метиловых эфиров жирных кислот-новые стабилизаторы полимерных композиций // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, 2018, Томск, с.251-252

12. Пат. № 2581051, RU, Способ получения пластификаторов, Сапунов В.Н., Кустов А.А., Кузнецова И.В., Макарова Е.М., Кулажская А.Д., **Юдаев С.А.**,

Воронов М.С., Чепелкина Н.В., Сучков Ю.П. - Заявл. 20.04.2015, № 2015114609/04. Оpubл. 10.04.2016, Бюл. № 10. Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева" (РХТУ им. Д. И. Менделеева), 2016 МКИ C07D303/04; C07D301/06.