Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

На правах рукописи

ЮДАЕВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент Ивашкина Е.Н.

Томск – 2019

ВВЕДЕНИЕ 4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9
1.1 Механизм окисления МЭЖК 9
1.2 Способы эпоксидирования МЭЖК и растительных масел 11
1.3 Методы эпоксидирования с использованием надкислот 12
1.4 Эпоксидирование биодизеля в условиях гомогенного катализа металлоорганическими соединениями 19
1.5 Химико-ферментативное эпоксидирование 23
1.6 Гетерогенно-каталитический метод 26
1.7 Выводы и цели 28
Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ 31
2.1 Характеристик и исходных веществ 31
2.2.Методики исследования 32
2.2.1 Методика приготовления катализатора (MoO_2PrGl_2) 32
2.2.2 Методика проведения эксперимента 33
2.2.3 Методики анализа реакционной массы 34
2.2.3.1 Пероксидное число (ПЧ) 34
2.2.3.2 Кислотное число (КЧ) 35
2.2.3.3 Эпоксидное число (ЭЧ) 36
2.2.3.4 Йодное число (ЙЧ) 37
2.2.3.5 Хроматографический анализ 37
2.2.3.6 Анализ методом ядерного магнитного резонанса 1H и 13C 41
2.2.3.7 Анализ методом индуктивно-связанной плазмы – масс-спектрометрии (ИСП-МС) 41
2.2.3.8 Анализ методом инфракрасной спектроскопии 42
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 43
3.1 Общие закономерности окисления МЭЖК кислородом воздуха 43
3.1.1 Влияние концентрации катализатора на процесс эпоксидирования 43
3.1.2 Влияние концентрации инициатора H_2O_2 на процесс эпоксидирования 45
3.1.3 Влияние исходного сырья на процесс эпоксидирования 49

3.1.4 Влияние температуры на процесс эпоксидирования 56
3.2 Влияние диффузии на процесс эпоксидирования МЭЖК 58
3.2.1 Предварительное исследование 59
3.2.2 Влияние режима барботирования на скорость процесса 61
3.2.3 Закономерности диффузии 64
3.3 Разработка схемы превращений и кинетическая модель процесса 71
3.3.1 Обобщенная схема превращений и выбор ключевых реакций 71
3.3.2 Выбор ключевых реакций и математическая модель реакций 82
3.3.3 Расчет тепловыделения в процессе эпоксидирования 87
3.4 Расчет реактора колонного типа процесса производства эпоксидированных МЭЖК 90
3.4.1 Расчет гидродинамических параметров реактора 90
3.4.2 Тепловой расчет реактора 94
3.5 Разработка технологического процесса и технологической схемы процесса производства эпоксидированных МЭЖК 99
3.5.1 Узел приема и хранения МЭЖК 104
3.5.2 Узел подготовки окислителя 104
3.5.3 Узел приготовления катализатора 105
3.5.4 Реакционный узел 106
3.5.5 Узел выделения катализатора из реакционной массы 107
3.5.6 Узел осушки продукта 108
ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ 110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 111
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 126
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 130
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 133

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные соединения – химические вещества, в состав которых входят эпоксидные кольца (одно или несколько). Эпоксидное кольцо, по существу, это один атом кислорода, связанный с двумя атомами углерода. Они реагируют с амино-, гидроксильными и карбоксильными группами, а также с минеральными кислотами, образуя относительно стабильные соединения. Эпоксидные соединения нашли широкое применение как в производстве растворителей, пластификаторов, клеев и синтетических смол. Они часто используются в различных отраслях промышленности: производство ПВХ, производство эпоксидных смол и лакокрасочных продуктов, а также для получения конструкционных материалов с требуемыми свойствами. Таким образом, направление развития новых способов их получения является довольно перспективным. Одним из наиболее дешевых и общеупотребительных методов получения эпоксидов является процесс окисления биодизеля – различные растительные масла, а также их смеси, содержащие ненасыщенные соединения. Использование биодизеля имеет неоспоримые преимущества – это экологически чистое, относительно дешевое сырье. С учетом расширения сфер и важности применения эпоксидных соединений разработка промышленных методов окисления биодизеля является одним из приоритетных направлений современной химической технологии.[1-5]

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. Но 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 –OH, $–NH_2$.

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 работы по созданию технологии эпоксидорования метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха является актуальной.

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 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 барботажного реактора окисления колонного типа объемом 1м^3.

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

Практическая значимость работы. Разработаны основы новой технологии производства эпоксидированных МЭЖК с использованием Мо-содержащего катализатора, а 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 Мждународная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке» XXT-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.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Механизм окисления МЭЖК

В рамках изучения окислительной стабильности метиловых эфиров жирных кислот в основном рассматривается топливное назначение продуктов переэтерификации жиров с метанолом[1-5]. Изучение окислительной стабильности и контроль процессов радикального окисления МЭЖК дает представление о возможности проведения процессов окисления в контролируемом режиме. Во многих работах представлен основной механизм радикального окисления[5-7].

Механизм окисления начинается с зарождения цепи при котором происходит отрыв протона от углеводородной цепочки, наиболее предпочтительное положение для отрыва – это α-положение от кратной связи. В продолжении механизма происходит присоединение молекулярного кислорода к полученному радикалу, после чего происходит разветвление с образованием множества продуктов реакции. Основные продукты реакции являются пероксиды, эпоксиды, эфиры, альдегиды, кетоны, кислоты, продукты сшивки радикалов [7-15]. Радикальное окисление – это широко изученный процесс, так как представляет интерес как в области изучения процессов горения и получения энергии, так и процесс для получения широкого спектра продуктов органической химии.

Наиболее полно представлен механизм радикального окисления участка, содержащего кратные связи в работе [8], закономерности и механизм парциального окисления МЭЖК представлены на рисунке 1.

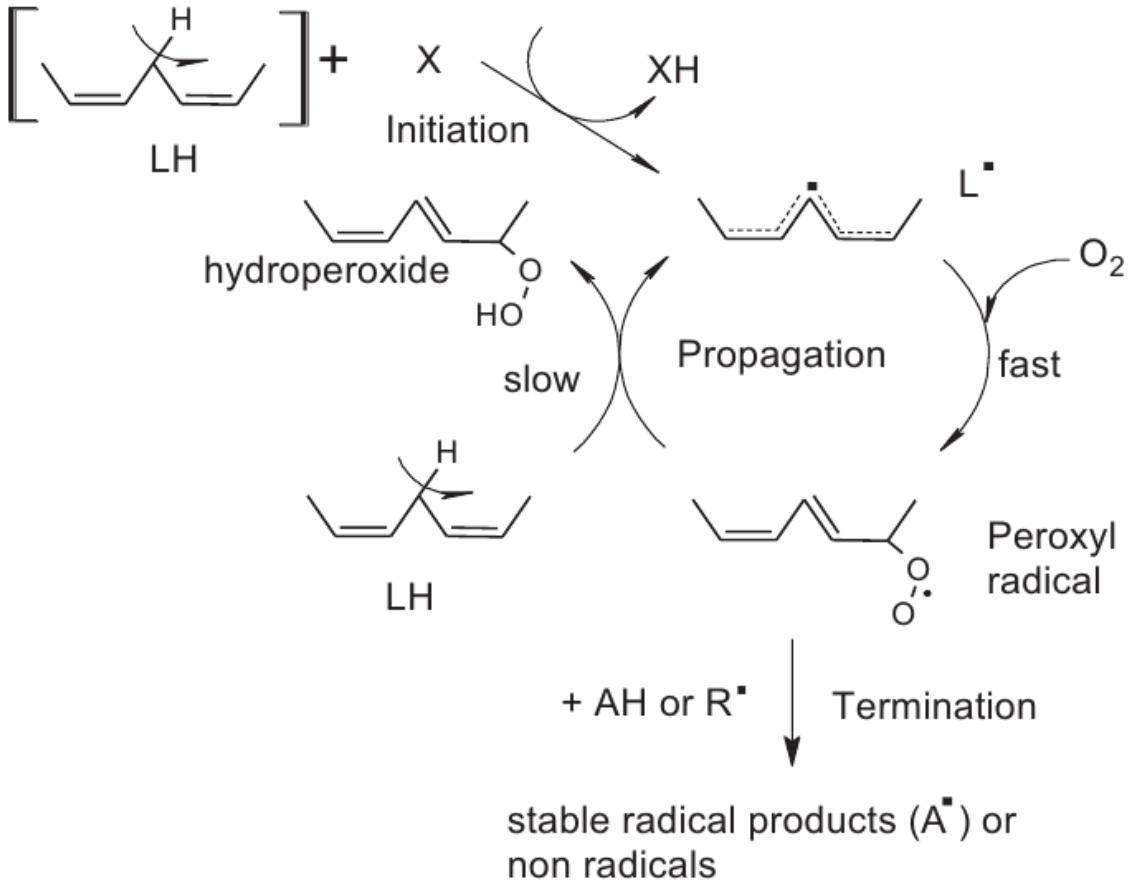


Рисунок 1.1 – Механизм образования ГП[8]

В последующих работах [16-26] обобщаются закономерности окисления различных субстратов, которые могут содержать не только одну или 2 кратные связи, но и более трех кратных связей. Установлено, что сам цикл окисления и образования пероксидных соединения мало чем отличается от принятого в более ранних работах.

Широкий интерес представляют вещества тормозящие процесс радикального окисления, так называемые антиоксиданты. Антиоксиданты в исследуемом процессе будут являться ингибиторами радикального окисления, что негативно скажется на процессе эпоксидирования. В МЭЖК, полученных из растительного сырья различного происхождения [27-30], могут содержаться природные антиоксиданты – токоферолы. Ингибирование кислородного окисления лишь на начальном этапе будет иметь ключевое значение, на сам ход образования продуктов реакции серьезного влияния оказано не будет.

В изучении кинетики и механизма окисления мало внимания уделено такому явлению, как диффузия кислорода в реакционную массу. Кислород являющийся окислителем в процессе эпоксидирования диффундирует через поверхность, которая может значительно изменяться в зависимости от режима проведения окисления. Диффузия кислорода будет являться фактором, который в немалой степени влияет на процесс и выход целевого продукта.

1.2 Способы эпоксидирования МЭЖК и растительных масел

Работы по изучению окислительной стабильности дают нам представление о механизме и закономерностям образования продуктов, но не указывают на возможные пути переработки методом окисления. Наиболее перспективными продуктами с высокой добавочной стоимостью являются продукты, имеющие эпоксидные циклы, существуют несколько способов получения эпоксидных продуктов.

Реакции эпоксидирования широко применяются в основном органическом синтезе. Эпоксидирование ненасыщенных соединений осуществляют следующими способами:

- по Прилежаеву надкислотами
- хлоргидринный метод
- гидроперекисями с использованием МКК (оксид пропилена)
- кислородом гетерогенном катализаторе (только оксид этилена)
- пероксидом водорда (МКК, ГК)

В настоящее время для эпоксидирования растительных масел и МЭЖК используется надкислотная технология. Также есть исследования по эпоксидированию пероксидом водорода и органическими гидропероксидами с использованием металокмплексных или гетерогенных катализаторов, а также ферментов.

1.3 Методы эпоксидирования с использованием надкислот

В промышленности эпоксидирование растительных масел осуществляется по полупериодическому методу смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты (либо уксусной кислоты в присутствии H_2SO_4), данный метод на сегодняшний день наиболее распространённый.

В СССР промышленная технология производства эпоксидированного соевого масла была первоначально разработана и введена в эксплуатацию в 1977 году прежде всего для обеспечения потребностей производства ПВХ на Волгоградском "Каустике". В начале 1990-х годов производство прекратило свое существование. В настоящее время на территории РФ находится несколько предприятии, выпускающее эпоксидированные растительные масла, наиболее крупный из них – ФКП "Завод имени Я.М.Свердлова" в Джержинске.

За рубежом выпуском эпоксидированных растительных масел (прежде всего соевого) занимаются такие компании, как American Chemical Service, Inc, ALA Chemicals, Akcros Chemicals, Arkema, Galata chemicals, Hairma Chemical (GZ) Ltd, Novista, FACI, Такие производители как, ALA Chemicals, Arkema, Shandong Longway Industrial Co, наряду с эпоксидированными маслами выпускают и эпоксидированные эфиры жирных кислот и реализуют их в качестве стабилизаторов полимерных композиций отдельно или в смеси с эпоксидированными растительными маслами. [31-40]

Технологии производства эпоксидированных масел и их метиловых эфиров в принципе идентичны, поэтому в патентном обзоре наряду с эпоксидированием МЭЖК описаны некоторые примеры эпоксидирования масел.

Промышленное эпоксидирование растительных масел и МЭЖК осуществляется по полупериодической надкислотной технологии. Надкислота образуется во время синтеза в реакционной смеси из пероксида водорода и карбоновой кислоты (муравьиной, либо уксусной). Для

образования надуксусной кислоты требуется присутствие катализатора – серной кислоты. Более сильная муравьиная кислота сама способна катализировать эту реакцию, с ней как правило не применяют катализаторы. Реакция эпоксидирования сопровождается выделением большого количества теплоты, поэтому пероксид водорода медленно дозируют в реакционную массу в течение первых нескольких часов реакции[33,41,106,108].

Представленные ниже методы отличаются соотношением реагентов, используемой надкислотой, наличием или отсутствием растворителя, катализатора, стабилизатора и других добавок. Среди патентов и статей встречаются не получившие распространения методы с использованием предварительно подготовленных надкислот. Также существуют попытки организации непрерывного производства.[31-42]

В работах [43,44] описан процесс эпоксидирования ненасыщенных алифатических карбоновых кислот, сложных эфиров карбоновых и спиртов, имеющих не менее 10 атомов углерода. Метод включает смешивание ненасыщенного соединения с готовой надкислотой (предпочтительно надуксусной) в незначительном избытке по отношению к количеству двойных связей, перемешивание реакционной смеси от 1 до 3 часов при температуре ниже 25°С, а затем нагревание реакционной смеси до 50 – 60°С. от 1/2 до 2 часов.

Несмотря на неплохие показатели процессов с использованием предварительно приготовленных надкислот, эти методы не получили распространения из-за высокой взрывоопасности надкислот.

В работах [45-50, 107, 109-116] описан метод эпоксидирования льняного масла и его эфиров (метиловый, этиловый, бутиловый, октиловый, бензиловый) надмуравьиной кислотой, полученной в ходе реакции. Синтез проводят в среде органического растворителя при катализе серной кислотой. В отличие от подавляющего большинства методов, где в смесь масло-муравьиная кислота медленно дозируют пероксид водорода, в данном методе дозируют кислоту.

Основным недостатком данного метода является сложность промывки продуктов реакции от остатков каталитической системы. На первой стадии необходимо реакционную массу промыть щелочным раствором для нейтрализации остатков кислоты, затем 6 – 7 промывок водой до нейтрального pH реакционной массы.

Компании Arkema так же ведет разработки по совершенствованию методов эпоксидирования смеси растительное масло-эфир ЖК[50]. Использование смеси обеспечивает меньшую вязкость и позволяет сократить количество растворителя или совсем от него отказаться. Эпоксидирование проводят, используя муравьиную, уксусную или пропионовую кислоты, может быть добавлена серная кислота как катализатор. Возможно использование растворителя (толуол). Смесь нагревают до нужной температуры, (60-80°C) а затем H_2O_2 медленно добавляют к смеси. Измерение йодного числа может быть использовано для контроля за ходом реакции. Когда достигается желаемый уровень эпоксидирования, отделяют водную и масляную фазу, последнюю промывают для удаления остатков перекиси водорода и кислоты. Это масло затем перегоняют под вакуумом для удаления влаги, органических кислот или растворителей.

Смесь перемешивают при 400-800 об/мин и нагревают до 60°C. Затем к этой смеси добавляют 25% муравьиной кислоты и 70%-ной H_2O_2, (в течение 4-6 часов). максимальная конверсия достигается за 8-12 часов. После достижения желаемого значения йодного числа, водную фазу отделяли для утилизации, масляная фаза была промыта водой для удаления остатков перекиси и муравьиной кислоты. Вторичная промывка водой может быть выполнена, чтобы удалить остаток муравьиной кислоты и перекиси водорода. Полученную масляная фаза затем перегоняют при полном вакууме (менее 6 мм рт.ст.). Продукты имеют Эпоксидное число 6,95-7,1, йодное число 1-3. Время реакции может быть уменьшено путем введения небольшого количества H_2SO_4 (0,5% или менее к реакционной смеси).

В работе описан [51] метод получения пластифицирующего агента для ПВХ эпоксидированием смеси соевое масло-МЭЖК, содержащей от 25 до 70% МЭЖК. Так, смесь, содержащую 70% МЭЖК смешивают с 7% муравьиной кислоты и нагревают до 44°С, а затем добавляют по каплям, 28% пероксида водорода, температура реакционной смеси 40-60°С, после завершения реакции продукт промывают водой и отгоняют воду под вакуумом.

В патенте [52] описан метод получения стабилизатора ПВХ, используемого для производства нетоксичных изделий (пищевая упаковка, медицинские материалы, игрушки). Эпоксидирование МЭЖК проводят смесью перекиси водорода и муравьиной кислоты при катализе серной кислотой и использовании стабилизатора для подавления разложения надкислоты, что является недостатком данного метода. Смесь МЭЖК имеет состав (масс. %): метилпальмитат 15-25, метилстеарат 2-5, метилолеат 40-50, метиллинолеат 25-35, массовое соотношение компонентов МЭЖК: перекись водорода: муравьиная кислота: серная кислота: стабилизатор (мочевина) равное 1: (0,3-0,6) : (0.1-0.12) : (0.005-0.006) : (0,001-0,003).

В патенте [53] описан метод взаимодействия растительных масел с пероксидом водорода в присутствии муравьиной кислоты (подаются в реактор одновременно или раздельными потоками) при температуре 60-80°С, при этом к исходному растительному маслу добавляют готовый продукт эпоксидированное растительное масло в количестве 0,2-50 масс.%, содержание инертного растворителя составляет 0-50 масс.% к исходному растительному маслу, общее содержание воды в процессе составляет 10-100 масс%. от исходного количества растительного масла. Высокое содержание инерта в реакционной массе позволяет снизить адиабатический разогрев, но к сожалению выделение продукта реакции потребует увеличенных затрат, что в свою очередь увеличит себестоимость.

В ряде статей сообщается об эпоксидировании МЭЖК другими надкислотами. В присутствии хлор-и фторорганических растворителей

достигаются высокие выходы эпоксидированных продуктов. Однако они носят только препаративный характер.

Существуют примеры надкислотного эпоксидирования растительных масел и МЭЖК с использованием ионообменных смол в качестве катализатора. Как правило, эти процессы требуют относительно большого количества сульфокатионита (10-15% мас.% в пересчете на олефин). Недостатками являются химическая и физическая деградация смолы, которую необходимо заменять после 6-8 циклов синтеза.

В патенте [54] описан метод эпоксидирования МЭЖК с использованием ионных жидкостей в качестве катализатора. Соотношение: 100 частей МЭЖК с йодным числом более 80, от 10 до 30 частей муравьиной кислоты, и от 1 до 10 порций ионного жидкого катализатора. Смесь перемешивают и нагревают от 50 до 70°С, затем в течение 2-х часов дозируют от 30 до 70 частей перекиси водорода с концентрацией от 28 до 55%; после дозироания смесь выдерживается при той же температуре от 3 до 6 часов, и реакция прекращается, когда эпоксидное число продукта более чем 3,0. Катализатор удаляют, и эпоксидной метилового эфира жирной кислоты получается быстро и центробежного разделения. Примеры ионных жидкостей: [Bu_3NMe] + тетрафторборат алкил четвертичного аммония, [Bu_3NMe] + тетрафторборат алкил четвертичного аммония, [Ph_3PMe] + тетрафторборат алкил четвертичные фосфониевые соли, 1 - бутил-3 - метилимидазолия тетрафторборат. Высокая стоимость ионных жидкостей – недостаток представленной технологии.

В патенте [55] описан многоступенчатый процесс непрерывного эпоксидирования соевого масла используя надмуравьиную кислоту, образующуюся на месте из перекиси водорода и муравьиной кислоты. Соевое масло и смесь муравьиной кислоты подают в многоступенчатый каскад реакторов, каждая ступень которого состоит из трубчатого реактора или реактора смешения и сепаратора разделения фаз. Пероксид водорода и муравьиная кислота поступают раздельными потоками. Предпочтительная

концентрация H_2O_2-80-90%, HCOOH-70-100%. В перекрестных потоках поддерживают нормальное давление. Представлено несколько вариантов организации потоков, но масло всегда вводят на первую ступень, HCOOH дозируют либо на последнюю, либо на предпоследнюю, либо на 3-ю ступень. То же относится к H_2O_2, причем потоки могут идти байпасом. В общем в системе создается противоток реагентов, и после каждого реактора происходит сепарация органической и водной фаз. Для снижения разложения надмуравьиной кислоты в реакционную массу вводят 1,2-дифосфорную кислоту. Температура во всех реакторах-50-70°С, в сепараторах 15-60. ЭЧ готового продукта достигает 6,2-6,55 (выход 82-86%), наименьшее ЙЧ-2,8.

В патенте [56] описан метод непрерывного эпоксидирования МЭЖК надмуравьиной кислотой, полученной из перекиси водорода и муравьиной кислоты. Процесс проводят в микроканальном реакторе, с использованием катализатора-серной кислоты и стабилизатора-мочевины. Микроструктурированный реактор имеет каналы диаметром от 10 до 500 мкм, и его удельная поверхность достигает 10000-50000 $м^2 \cdot м^{-3}$, что делает возможным точный контроль температуры.

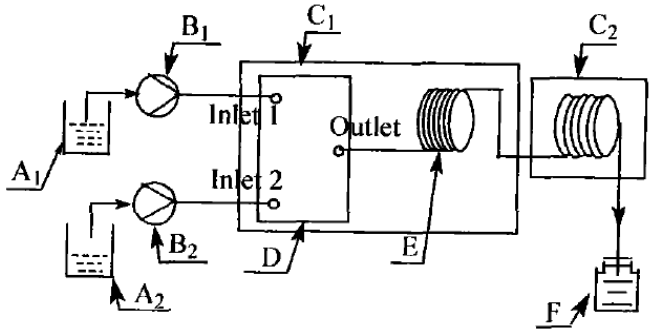


Рисунок 1.2 – Технологическая схема микроструктурированного реакторов, A1, A2-резервуар для сырья B1, B2-насосы; стекло микро-смеситель C1 и C2 находятся в инкубаторе; (T-micromixer, Microglass, Германия); E-микроканальный реактор; F-бутылка сбора продукта (с ледяной водой)[56]

Технология реализована на лабораторном уровне, масштабирование процесса приведет к увеличению себестоимости получаемой продукции.

Данный недостаток пагубно повлияет на рентабельность промышленного производства.

В статье [57] проводили надкислотное эпоксидирование соевого масла, используя в качестве катализатора сульфокатионит Amberlite IR 120. Были найдены оптимальные параметры синтеза:

Таблица 1.1 – Условия и результаты эпоксидирования соевого масла[57]

Molar ratio Unsat./CH_3COOH/H_2O_2			Amberlite[b] (wt%)	T (°C)	t (h)	Conversion X (%)	Yield RYE (%)	Selectivity (SE)
1	0.5	1.1	15[11.89]	75	7	96.9	82.39	0.85
1	0.5	1.1	5[3.96]	75	8	91.1	79.09	0.87

[b]*-в квадратных скобках указан % катализатора от массы исходного масла.*

Видно, что при относительно небольшом количестве добавленного сульфокатионита (5%) могут быть достигнуты неплохие показатели. Однако опытов с повторным использованием катализатора не проводилось.

В статье [78] описан метод надкислотного эпоксидирования эпоксидирования масла Canola с использованием сульфокатионита Amberlite IR 120H. Были подобраны оптимальные соотношения реагентов и температуры: 65°C, мольное соотношение уксусная кислота/двойные связи равное 0,5; перекись водорода/двойные связи равное 1,5; и масса добавленного сульфокатионита составляла 22 масс.% от количества масла. Все компоненты смешивали, затем добавляли по каплям пероксид водорода в течение получаса при интенсивном перемешивании. Общее время реакции 5 часов. После синтеза катализатор отфильтровывали, промывали водой и дитиловым эфиром, сушили на воздухе и использовали повторно. Конверсия составила 88,4%, селективность по эпоксисоединениям- 90%. После 4 циклов конверсия снизилась до 85%, селективность – до 83%.

В патенте [59] описан метод модификации биодизеля с целью понижения его температуры застывания. На первой ступени биодизель

эпоксидируют, а затем проводят реакцию раскрытия эпоксидного цикла кислотой. Эпоксидирование проводят, используя м-хлорнадбензойную кислоту.

В статье [60] метилолеат и метиллинолят были эпоксидированы пероксомоносульфатом калия (Oxone®, 2 $KHSO_5.K_2SO_4$) в присутствии трифторацетона. Выход эпоксидированных эфиров - 99% через 1,5 и 24 часа соответственно, их легко выделяют путем экстракции.

В разделе после проведенного анализа представленных работ можно отметить, что базовые технологии производства эпоксидированных МЭЖК основываются на использовании пероксида водорода.

1.4 Эпоксидирование биодизеля в условиях гомогенного катализа металлоорганическими соединениями

Известен ряд методов эпоксидирования олефиновых углеводородов пероксидом водорода с использованием металлокомплексных катализаторов. Лишь немногие из них были применены для эпоксидирования растительных масел и МЭЖК.

В работах Милославского [58] эпоксидирование технической олеиновой кислоты и подсолнечного масла проводили на пероксофосфовольфраматной каталитической системе с использованием агентов межфазного переноса (триоктилбензиламмоний хлорид (ТОБАХ) и алкилдиметилбензиламмоний хлорид с алкильными радикалами С16-С18 (КАТАПАВ 1618.С50)).

Были подобраны оптимальные условия для эпоксидирования технической олеиновой кислоты: Т=65^oC; мольные соотношения реагентов и компонентов каталитического комплекса – [>C=C<]:[Na_2WO_4]=1:0,0055, [>C=C<]:[H2O2]=1:1,0, [Na2WO4]:[H3PO4]=1:2,0, [Na2WO4]:[КАТАПАВ 1618С.50]=1:0,8, позволяющие достигнуть значений конверсии двойных связей и степени эпоксидирования субстрата, соответственно, 84,3 и 63,9%.

Проведены опытно-промышленные испытания пероксофосфовольфраматного метода эпоксидирования подсолнечного

масла. Показано, что для безопасного ведения процесса, эпоксидирование необходимо вести при температуре до 80°С, осуществляя равномерный дробный ввод пероксида водорода в реакционную массу. При эпоксидировании подсолнечного масла в вертикальном реакторе объемом 1 $м^3$, оснащенном мешалкой якорного типа, с целью получения продукта, соответствующего ТУ 0253-061-07510508-2001, необходимо использовать соотношения – [>C=C<]:[H2O2]=1:1,8, мольн.; компонентов каталитического комплекса – [Na2WO4]:[H3PO4]:[КАТАПАВ 1618.С50]=1:2,6:0,8, мольн; Выявлено, что оптимальным способом подачи пероксида водорода к субстрату является его равномерный дробный ввод (50 кг/час). В ходе исследования наработаны опытно-промышленные партии подсолнечного масла со степенью эпоксидирования 46,3-82,7% в количестве 3,5 тонн.

В статье [62] проводили эпоксидирование технической смеси метиловых эфиров олеиновой и линолевой кислот, используя комплекс $MoO(O_2)_2 \cdot 2QOH$ (где QOH = 8-хинолинол) и $NaHCO_3$ как сокатализатор. Соотношение реагентов [>C=C<] : H_2O_2 : катализатор: $NaHCO_3$ равное 1:4:0,0001:0,3, темпрература 30°С, время реакции 2 часа. После нескольких регенераций катализатор практически не терял активности:

В патенте [63] описан метод эпоксидирования соевого масла или МЭЖК гидроперитом с использованием органических оксидов рения (RReO3, где: R выбран из группы H, C1-C20 прямой или разветвленной алкильной цепи, циклоалкил, бензил.) Соотношение массы сырья: соевое масло или эфиры ненасыщенных жирных кислот: перекись мочевины: катализатор равное 1:0.5-1.0:0.001-0.003, температура 0-50°С. Отказ от использования сильных протонных кислот позволяет избежать коррозии оборудования и проблемы кислых стоков.

Например, МЭЖК (Йодное число- 108 g I_2/100g, кислотное число менее 2 мг КОН / г МЭЖК) и катализатор фенил-метил-рения триоксид в количестве 0,2% от массы сырья, энергично перемешивают и выдерживают при 20°С, медленно добавляют в смесь сырые МЭЖК и гидроперит в

соотношении 1:1, реакцию останавливают после 6ч. После разделения слоев, органический слой промывают водой и перегоняют под вакуумом при температуре не более 110°С, эпоксидированные МЭЖК имеют эпоксидное число 6,16, конверсиия ненасыщенных связей составляет более 99%.

В статье [64] описан высокоэффективный метод эпоксидирования метилолеата (выход и селективность достигают 100%, число оборотов катализатора до 2000) эпоксидированние осуществляют с использованием комбинации комплекса $[LMn(O)_3MnL]$ $(PF_6)_2$ (L=1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононан) /щавелевая кислота в качестве катализатора. Условия: метилолеат 0,1 М, H_2O_2-0,21 М, катализатор-$5*10^{-5}$ М, 25°С в ацетонитриле. Выход 9,10-эпоксиметилстеарата 83% через 2 часа, 100%-через 10 часов.

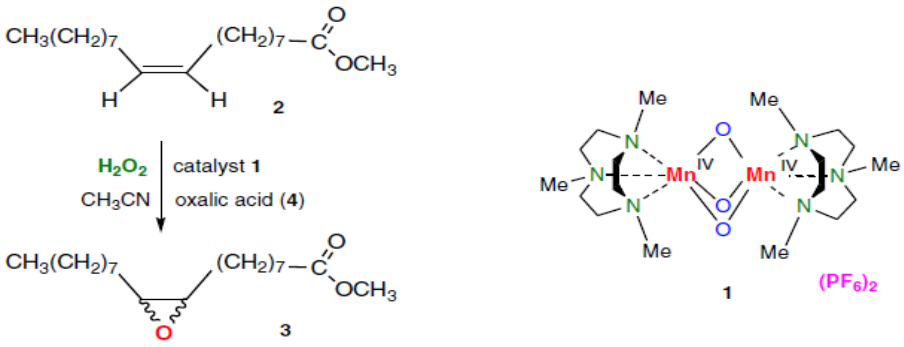


Рисунок. 1.3 – Схема реакции и строение используемого комплекса[64]

Реакцию эпоксидирования олефинов органическими гидропероксидами катализируют комплексы жестких металлов: Mo, W, Ti в высоких степенях окисления (+4) - (+6). Увеличение льюисовской кислотности металла (жесткости) увеличивает эффективность катализа. Поэтому комплексы Mo^{VI} активнее комплексов W^{VI}. В промышленности этот процесс широко применяется для производства пропилена, однако практически нет данных об использовании данного типа реакции для эпоксидирования масел и МЭЖК.

В статье [65] исследовалась каталитическая активность соединений молибдена, таких как: молибдена нафтенат, $Mo(CO)_6$, $H_2[Mo_2O_4(ox)_2(H_2O)_2]\cdot 4H_2O\cdot Me_2CO$, $Mo(O)_2(acac)_2$, и $[Mo(O)_2(SAP)(EtOH)]$ в

реакции эпоксидирования олеиновой кислоты органическими гидроперекисидами.

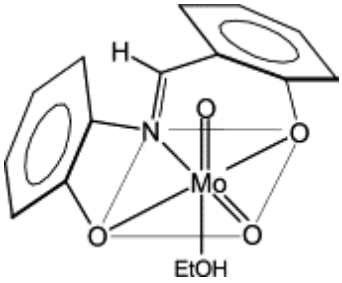


Рисунок 1.4 – структура комплекса $[Mo(O)_2(SAP)(EtOH)]$[65]

Лучшие результаты были получены с использованием третбутил-гидропероксида и и комплекса $[Mo(O)_2(SAP)$(этанол)]. В реакции эпоксидирования олеиновой кислоты достигнут выход 83,7% в течение 260 минут.

Таблица 1.2 – Каталитическая активность некоторых соединений молибдена в реакции эпоксидирования олеиновой кислоты гидроперикисью кумола[a][65]

Catalyst	Reaction time (min)	Conversion (%)[b]	Selectivity (%)[c]	Yield (%)[d]
MoNp	240	80.6	31.7	41.2
$Mo(O)_2(acac)_2$	140	48.4	50.3	37.5
$H_2[Mo_2O_4(ox)_2(H_2O)_2]$	280	23.2	54.3	22.5
$Mo(CO)_6$	270	40.3	56.9	41.5
$Mo(O)_2(SAP)(EtOH)$	260	55.1 (67.0)[e]	60.1 (86.8)	53.7 (83.7)

[a] Олеиновая кислота (4.1 ммоль) and ГПК (6.15 ммоль) бензилхлориде (17.2 $см^3$) в присутствии катализатора (0.02 ммоль) при 80 ◦C, в атмосфере аргона.

[b] Конверсия ГПК.

[c] Селективность по ГПК.

[d] Выход эпоксистеарата.

[e] В скобках показаны данные для третбутилгидропероксида.

В статье [66] описана высокоэффективная стратегия эпоксидирования эфиров жирных кислот, с использованием селениновая кислоты и пероксида водорода. Исследовалось влияние фторированных растворителей (как

коммерчески доступных, так и синтезированных на основе глицерина), лучшие результаты показал гексафторизопропанол.

Выход 9,10-эпоксиметилстеарата из метилолеата составил 99% через 15 мин при комнатной температуре в среде гексафторизопропанола, мольный избыток H_2O_2 по отношению к метилолеату=2, количество кислоты (Бис-[3,5-бис(трифторо-метил)дифенил] диселенид) -1 мол%. Частота оборота катализатора (TOFF = 588 h^{-1}).

Наибольший интерес представленных работ заключается в определении основных эпоксидирующих агентов и катализаторов селективно ускоряющих реакцию эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот. Как можно видеть основным металлом используемым в качестве катализатора является молибден.

1.5 Химико-ферментативное эпоксидирование

Механизм химико-ферментативного эпоксидирования метиловых эфиров включает в себя две стадии. На первом этапе, метиловый эфир МЭЖК реагирует с пероксидом водорода с образованием перкислоты. Этот процесс протекает с помощью ферментного катализа. Затем, получаемая на первой стадии перкислота эпоксидирует двойные связи в непредельном субстрате. В качестве альтернативного механизма, может иметь место гидролиз эфирной связи. В этом случае перкислота формируется из получающейся в результате гидролиза карбоновой кислоты.

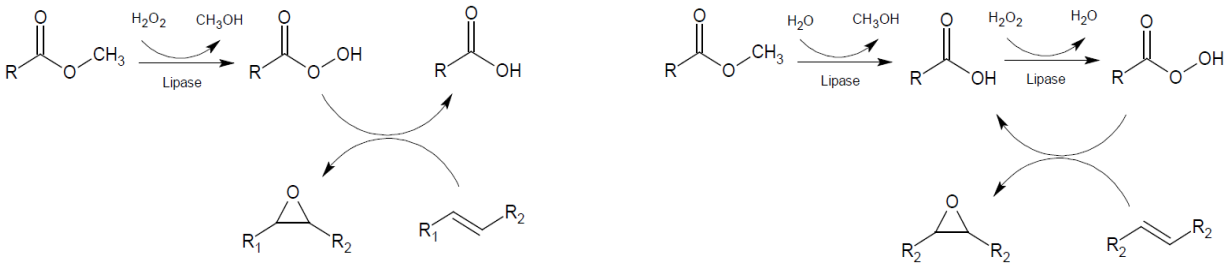


Рисунок 1.6 – Реакции, протекающие при эпоксидировании МЭЖК, катализируемом ферментами[66]

В работе [67] изучали эпоксидирование рапсовых метиловых эфиров

(РМЭ) без растворителя с использованием иммобилизованной липазы. В (Novozym ® 435) в качестве катализатора. Было обнаружено значительное влияние концентрации перекиси водорода на дезактивацию фермента. Также, стабильность фермента падает с ростом температуры. Эпоксидирование РМЭ проводили в реакторе 300 мл с непрерывным дозированием раствора перекиси водорода, так, чтобы поддерживалась его постоянная концентрация в водной фазе 15 моль/л, при 40 °C и с загрузкой ферментоа 3%, конверсия 83% была получена после 14 часов, остаточная ферментативная активность составила 61%.

В статье [68] сообщается о высоких выходах эпоксидированных растительных масел в присутствии иммобилизованной на полиакрилатной смоле липазе Candida antacrtica (Novozym 435R). (рапсовое масло 91%, подсолнечное масло 88%, льняное масло 80%).

В статье [69] описано использование гидрофобных и гидрофильных ионной жидкости (ИЖ) в качестве эффективных растворителей при фермент-катализируемом эпоксидировании метилолеата. Исследованы девять различных липаз в три различных ИЖ (BMI.PF6, BMI.NTf2 и BMI.BF4). В качестве эпоксидирующего агента использовали 30%-ный раствор перекиси водорода. Были получены высокие выходы эпоксидированного продукта уже после 1 часа синтеза. Наряду с эпоксидами, образовались продукты раскрытия цикла (диолы). Эта реакция также катализируется ферментами.

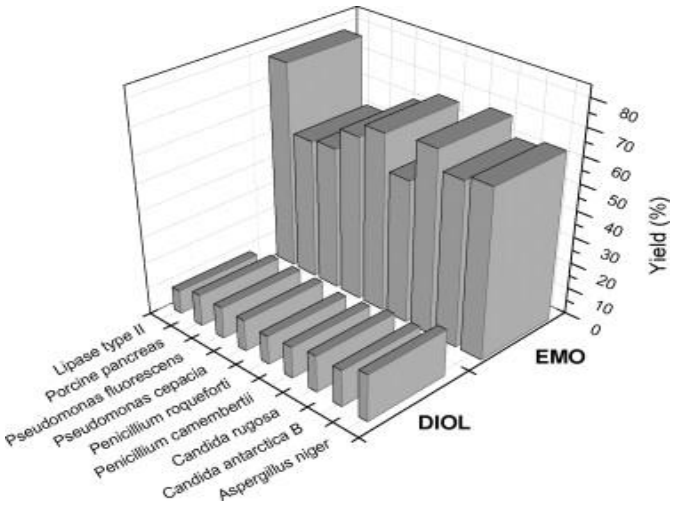


Рисунок 1.7 – Выходы эпоксидированных метиловых эфиров и диолов

после первого часа синтеза с использованием гидрофобной ИЖ. BMI.NTf2 при 30°C на различных ферментах[69].

Было замечено, что использование гидрофильных ИЖ дает более высокие выходы эпоксисоединений, чем гидрофобные. Так, использование Amano A. липазы (из Aspergillus niger) в гидрофильной BMI.BF4 дали эпоксидированные соединения в 89% в течение первого часа реакции, и в то же время, гидрофобные BMI.PF6 дали тот же продукт в 67%.

В патенте [70] описан метод эпоксидирования растительного масла (пальмового) в присутствии иммобилизованной липазы Candida Антарктиды (Novozjin 435). Реакцию проводят в растворителе (толуол), с добавлением олеиновой кислоты 5моль% от исходного количества двойных связей. Перекись водорода, взятую в 1,5 мольном избытке по отношению к двойным связям, дозируют в реакционную массу в течение 75 мин, затем реакцию проводят 16 часов при температуре 30°C. Катализатор выделяют путем фильтрации, затем восстанавливают и промывают органическим растворителем. Сырой продукт реакции промывают водой, чтобы удалить избыток H_2O_2, и 5%-ным Na_2CO_3 для удаления свободных жирных кислот, а затем растворитель удаляют путем выпаривания. (выход эпоксидов 88-90%). Высокий выход в данной технологии – это преимущество перед альтернативными способами получения эпоксидов.

Ферментативный катализ является дорогостоящим в реализации. Системы КИП и АСУ для проведения ферментативных реакций должны иметь высокий класс точности, так как ферменты применяются в узком температурном диапазоне, давление так же необходимо поддерживать в определенном интервале. Данный недостаток требует высоких капитальных затрат на реализацию ферментативной технологии.

Использование ферментов в качестве катализатора позволяет проводить синтез в мягких и селективных условиях, т.е. при умеренных температурах и нейтральном pH, без необходимости применения сильных кислот. Однако высокая стоимость ферментов, быстрая потеря активности

фермента в синтезе и трудности с его повторным использованием пока не позволяют осуществить этот метод в промышленном масштабе.

1.6 Гетерогенно-каталитический метод

За последнее десятилетие наблюдается заметная тенденция к разработке более экологически чистые и экономически эффективные маршруты эпоксидирования процессов. Использование гетерогенных катализаторов является одним из самых привлекательных вариантов. Как правило, катализатор, используемый в эпоксидирования является металл-катализируемой материала. Металлы с низким потенциалом окисления, но с высокой кислотностью по Льюису в высших степенях окисления являются превосходными катализаторами, показывая активность в порядке: Mo> W> Ti, V [71-77].

Ю. Итои и соавт. осуществили эпоксидирование метилолеата, эруката и линолеата с перекисью водорода в качестве окислителя на оксид молибдена-хлорид трибутилолова на угле в качестве катализатора при температуре 50°C. 76, 77 и 56% выходы были получены соответственно в 15 ч время реакции [78].

В работах [79, 99-105] исследовали активность γ-Al_2O_3, приготовленного золь-гель методом в реакции эпоксидирования МЭЖК из соевого масла. Реакцию проводили при 80°C в этилацетате, используя 4-х кратный избыток H_2O_2 (т. к. катализатор способствует его разложению) Конверсия и селективность составили 95% и > 97% после 24 ч. После четырех циклов конверсия снизилась до 87%.

В статье [80] исследовали активность катализаторов на основе оксида алюминия и оксидов металлов VI группы ($CrOx/Al_2O_3$, MoO_x/Al_2O_3 и WO_x/Al_2O_3) в селективном эпоксидирования МЭЖК из соевого масла. Наиболее активным и селективным оказался 15% MoO_x/Al_2O_3: за 2 часа при 100°C достигается конверсия > 90% и селективность 100%. (двойная связь: ТБГП равное 1:1,5 по молям, толуол: МЭЖК: катализатор равное 10:1:0,05 по

массе). Катализатор был регенерирован и повторно использован. В течение 6 циклов не наблюдалось очевидной потери каталитической активности, а также выщелачивания активных центров в реакционную массу.

В статье [81] описано эпоксидирование ненасыщенных жирных эфиров с использованием Ti-MCM-41. Было установлено, что эпоксидирование на Ti-MCM-41 с использованием водного H_2O_2 дает низкие результаты, потому что вода подавляет активность катализатора, но использование безводного трет-бутилгидропероксида (TBHP) в качестве окислителя, дает неплохие результаты (конверсия метилолеата-65%, селективность-91%, селективность по ТБГП-99%). Синтез проводили при 70°C, 1 ммоль метилолеата, 1 ммоль ТБГП и 30 мг Ti-MCM-41.

В статье [82] были испытаны несколько Ti-силикатных катализатора в эпоксидировании МЭЖК трет-бутилгидропероксидом. МЭЖК были получены из подсолнечного масла и имели состав: (мас.%): метилолеат-84,0, линолеат-9,7, стеарат -3,5, пальмитат -1,7, эрукат -0,5, другие-0,6. Реакцию проводили в растворе этилацетата (обьемное соотношение растворитель: МЭЖК равное 8), при 90°C, мольное соотношение третбутилгидропероксид: МЭЖК равное 1,33; МЭЖК: катализатор равное 160. В таблице представлены конверсия и селективность в моноэпоксиды через 24 часа. TOF (моль прореаг. МЭЖК/моль Ti ч). Катализаторы имеют различные структурные особенности: А-это титаносиликат с упорядоченный сетью мезопор; В пористый титаносиликатных без упорядоченной сети мезопор; С-непористых титаносиликатных, полученные из пирогенного кремнезема.

Таблица 1.3 – Свойства испытанных катализаторов (удельная поверхность, диаметр пор и содержание Ti) и результаты эпоксидирования смеси МЭЖК, полученных из подсолнечногомасла[82].

	Catalyst	S_{BET}/m^2 g^{-1}	D_p/nm	Ti content (wt.%)	C^b (%)	S^c (%)	TOF^d/h^{-1}
A	Ti-MCM-41	955	2.5	1.88	98	85	71
B	Ti–SiO_2 Davison	303	12.7	1.75	76	94	44
C	Ti–SiO_2 Aerosil	268	n.d.^{a}	1.78	95	96	47

Те же авторы исследовали эпоксидирование МЭЖК полученных из кориандрового, касторового и соевого масел. Лучшие результаты (более 90% конверсии и селективности по моноэпоксидам) были получены на Ti–MCM-41. При повторном использовании катализатора после регенерации активность снизилась на 10%, селективность осталась на том же уровне.[83]

В статье [84,98] ниобий(V)-содержащие силикатные катализаторы были использованы для эпоксидирования метилолеата и метиллинолята в присутствии водного раствора перекиси водорода. Все полученные катализаторы оказались устойчивы к действию воды, выщелачиванию металлов и способны к повторной переработке. Условия: 66°C, в ацетонитриле, 100 мг катализатора, 1 ммоль МЭЖК, 4-х кратный избыток H_2O_2. Лучшие результаты для метилолеата-81% конверсия и 87% селективность после 4 часов, а для метиллинолята 96 и 78. Относительно высокие конверсии и селективности были получены в первый час реакции. Затем активность снизилась в связи с постепенным формированием окисленных побочных продуктов на поверхности катализатора, что приводит к постепенной дезактивации участков Nb. После четвертого часа, реакция остановилась. Тяжелые отложения на поверхности могут быть удалены тщательным прокаливанием отработанного катализатора.

1.7 Выводы и цели

В настоящее время эпоксидирование растительных масел в промышленности осуществляют используя органические пероксиды, надкислоты и перекись водорода. При этом ежегодно растет количество работ, посвященным как оптимизации такой технологии, так и разработке новых методов, с участием различных окислителей и каталитических систем[81-96]. Также увеличивается количество работ, посвященных прямому эпоксидированию пероксидом водорода без использования надкислот.

В данном аспекте интерес вызывают работы с использованием

ферментативных методов катализа, а также на основе гомогенных и гетерогенных катализаторов содержащих переходные металлы. Внедрение таких технологий в промышленность позволить снизить взрывоопасность процесса эпоксидирования, уменьшить коррозионный износ реакторного оборудования, снизить температуру проведения реакции, увеличить показатели конверсии биосырья и селективности по получаемым целевым продуктам, но себестоимость получаемых продуктов увеличится в несколько раз. Таким образом, рентабельность данного производства снизится.

На сегодняшний день стала актуальной задача разработки метода эпоксидирования растительных масел кислородом воздуха, так как этот окислитель является самым дешевым, безопасным и экологически безвредным.

В литературном обзоре показана целесообразность внедрения в промышленность процесса эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот по схеме промежуточного образования пероксидов МЭЖК, которые бы окисляли двойные связи биодизельного сырья с образованием эпоксидных циклов. На первой стадии из исходных эфиров содержащих двойную связь (С18/1, С18/2, С18/3) путем парциального окисления двойных связей биодизельного сырья (предпочтительно кислородом воздуха) получается гидропероксид МЭЖК. На следующей стадии, полученный гидропероксид при катализе переходными металлами, гомо- и гетерогенным способом, в частности Мо, окисляет двойную связь до эпоксидного цикла. Процесс целесообразно проводить в реакторе барботажного типа на одном катализаторе с одновременным и параллельным протеканием обеих стадий: парциального окисления в гидропероксиды и эпоксидирования. Температура процесса должна быть умеренно-высокая, для того чтобы процесс проходил с приемлемой скоростью и не образовывалось побочных продуктов. Такое технологическое исполнение позволит снизить затраты при производстве эпоксидированного биодизеля, как на сырье, так и на коррозионностойкое оборудование [4].

Цель работы состояла в разработке основ новой, принципиально отличающейся, отечественной технологии получения эпоксидированных МЭЖК, позволяющей осуществить процесс эпоксидирования, используя в качестве эпоксидирующего агента кислород воздуха, что позволит снизить себестоимость получаемой продукции. Для достижения поставленной цели следует решить следующие задачи:

- установить обобщенную схему протекания процесса эпоксидирования МЭЖК кислородом воздуха;

- определить кинетические и технологические параметры процесса окисления МЭЖК и предложить математическую модель процесса эпоксидирования МЭЖК, адекватно описывающую экспериментальные данные;

- провести тепловой расчет реактора колонного типа;

- на основе полученных данных, предложить технологическую схему процесса эпоксидирования МЭЖК.

Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристик и исходных веществ

В процессе выполнения исследования настоящей диссертационной работы использовали МЭЖК, полученные из различных растительных масел, жирнокислотный состав МЭЖК представлен в таблице 2.1. МЭЖК были предоставлены компанией ООО «АВК-Хим», а так же синтезированы на кафедре «Химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза» РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Таблица 2.1 – Жирнокислотный состав МЭЖК

Растительное масло	**Жирнокислотный состав МЭЖК, %масс**				
	C16	**C18/0+1**	**C18/2**	**C18/3**	**C20**
Рапсовое	4,9	61,2	22,5	11,4	1,9
Подсолнечное	6,5	35,8	56,3	1,4	0,9
Оливковое	12	79,2	6,9	1,9	0
Пальмовое	42,8	45,3	11,8	0,1	0,6
Пальмо-рапсовое (1:1)	25,1	49,7	22,9	2,3	1,1
Пальмолеин	6,4	93,6	0,4	0	0,5
Льняное	5,7	27,5	15,6	51,2	0,3
Рапсовое-подсолнечное (1:1)	7,5	44,9	43,7	3,9	1,1

Окислителем в процессе исследования выступал кислород воздуха. Перед подачей воздуха в реактор, предварительно воздух был осушен хлоридом кальция (ГОСТ 450-77 с изм. 1, 2,3)

В работе также были использованы следующие реагенты:

– ацетон (ОСЧ, ТУ 2633–012–29483781–09, ООО «Химмед»,

– гидрокарбонат натрия (ЧДА, ГОСТ4201-79),

– гидроксид калия (ЧДА, ГОСТ 24363–80, ООО «Химмед»),

– дистиллированная вода,

– изопропанол (пропанол-2) (ОСЧ 13–5, ТУ 2632–001–29483781–09, ООО «Химмед»),

– иод кристаллический (Ч, ГОСТ 4159–79, ООО «Химмед»),

– иодид калия (ХЧ, ГОСТ 4232–77, ООО «Химмед»),

– молибденовокислый аммоний (ЧДА, ГОСТ 3765–72, «Реахим»),

– пропиленгликоль («Технический» СТП ТУ КОМП 2-115-09, аналог ТУ 6-09-2434-81, ООО «Компонент-Реактив»)

– соляная кислота (36,5%масс, ХЧ, ГОСТ 3118–77, ООО «Химмед»),

– сульфит натрия (ЧДА, ГОСТ 195–77, ООО «Химмед»),

– тиосульфат натрия (фиксанал),

– уксусная кислота (ледяная, ХЧ, ГОСТ 61–65, ООО «Химмед»),

– этиловый спирт абсолютированный.

2.2.Методики исследования

2.2.1 Методика приготовления катализатора (MoO_2PrGl_2)

В трехгорлую колбу объемом 50 мл помещали 0,176 г аммония молибденовокислого. Растворили навеску аммония молибденовокислого в 10 мл дистиллированной воды при 50-70°С. После полно растворения жидкость нагрели до 90°С. Затем в реакционную массу по каплям добавляли 3 мл очищенного пропиленгликоля. Далее раствор нагрели до 105°С. При интенсивном перемешивании в течение 10 минут раствор приобрел сине-зеленую окраску. После этого добавили еще 7 мл пропиленгликоля. После 1,5 часов при интенсивном перемешивании и температуре 105°С смесь приобрела темно-зелёную окраску.

Затем отогнали воду и интенсивно перемешивали при 120°С в течение 1,5 часа. Реакционная смесь постепенно приобретала зеленую окраску. При вакууме (6-10 мм Hg ст.) отогнали пропиленгликоль, после чего раствор стал приобретать темно-зеленую окраску, а затем – зелено-коричневую. Общая масса катализатора получилась 8,06 г.[4]

2.2.2 Методика проведения эксперимента

Реактор представляет собой обогреваемую воронку Шота объемом 200 мл, снизу которой подавался сжатый и осушенный воздух, схема установки представлена на рисунке 2.1. Подача воздуха регулируется вентилем. Вверху реактора обратный холодильник конденсатор, охлаждаемый проточной водой. Снизу приемник – колба объёмом 100 мл. Температура в реакторе регулируется температурой масла, подаваемого в рубашку реактора.

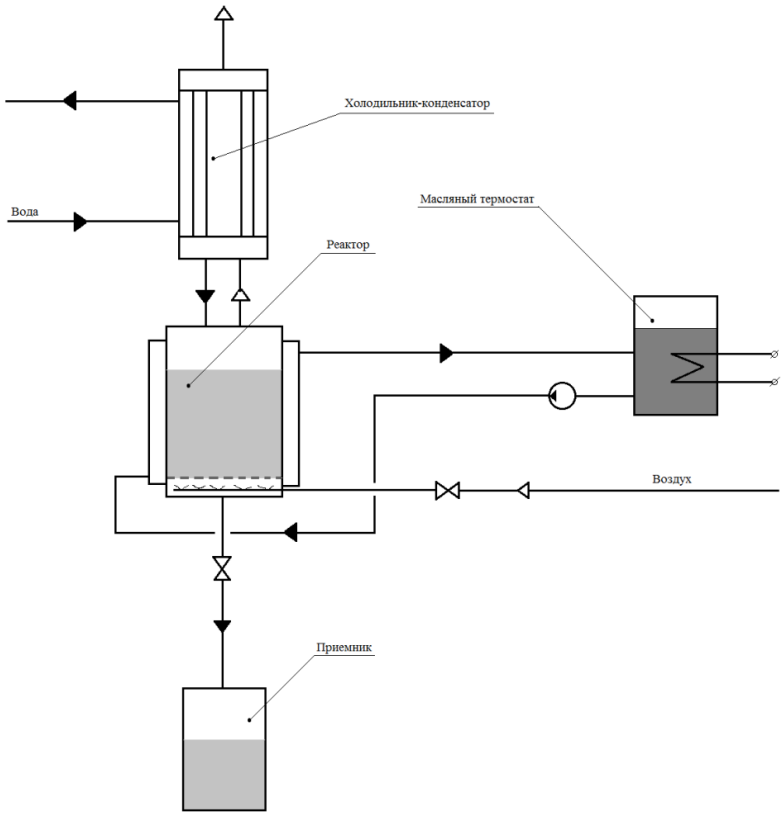


Рисунок 2.1 – Схема установки

В реактор барботажного типа загружали МЭЖК объемом 50 мл, после чего включали подачу сухого сжатого воздуха, расход его составлял 2-20 мл/сек. Затем выставляли температуру реакции 80–120°С. После того, как реакционная масса нагрелась до необходимой температуры, добавили катализатор (0,12 г MoO_2PrGl_2, концентрация молибдена в реакционной массе равна 0,12 ммоль.ат.Mo/л.). Отбирали пробы реакционной массы

каждый час для проведения анализов. Продолжительность эксперимента составляла 10-17 ч. После окончания опыта отбирали пробу оксидата МЭЖК для проведения широкого спектра анализов, в том числе ГХ-МС, ЯМР, ИСПМС и ИК-спектроскопия, отключали обогрев и подачу воздуха, сливали реакционную массу и производили очистку реактора.

2.2.3 Методики анализа реакционной массы

Основными методами анализа реакционной массы в настоящей работе стали инструментальные методы, так как методы определения функциональных чисел для данной смеси очень громоздки и трудоемки, после фактического установления соответствия результатов анализа инструментальными методами и методами определения функциональных чисел решено было последние заменить инструментальными методами анализа.

2.2.3.1 Пероксидное число (ПЧ)

В две конические колбы емкостью по 100 мл с притертыми пробками помещают навески анализируемого вещества, (от 0,1 до 0,2 г реакционной массы). Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью 0,0002 г. К навескам приливают по 10 мл ледяной уксусной кислоты и по 2 мл 50 %-го водного раствора йодида калия. Содержимое колбы взбалтывают и выдерживают в темном месте в течение 15 мин. Затем выделившийся йод титруют стандартным водным раствором тиосульфата натрия. В конце титрования фиксируют израсходованный объем титранта.

Концентрацию гидроперекиси (миллиэквивалент/100г) рассчитывают по формуле (2.1):

$$\text{ПЧ} = \frac{(V_{\text{титр}} - V_{\text{хол}}) \cdot 0{,}33}{g_{\text{пр}}} \qquad (2.1)$$

где $V_{титр}$ – объем титранта, пошедший на титрование пробы, мл;

$V_{хол}$ – объем титранта, пошедший на титрование холостой пробы, мл;

$g_{пр}$ – масса навески исследуемого вещества, г;

0,33 – коэффициент, равный молярной концентрации тиосульфата натрия умноженной на молярную массу пероксидной группы;

2.2.3.2 Кислотное число (КЧ)

Массовую концентрацию кислоты определяют титрованием навески вещества стандартным раствором гидроксида калия:

$$RCOOH + KOH \rightarrow RCOOK + H2O$$

В зависимости от природы исследуемого вещества титрование проводят в спиртовой или водной среде.

Ниже приведена методика определения кислоты для следующих условий:

– концентрация стандартного раствора KOH (титранта) – 0,1 н;

– вместимость бюретки для стандартного раствора KOH – 20 см^3

(цена деления – 0,05 см^3).

В две чистые сухие конические колбы с притертыми пробками вместимостью 100 см^3 помещают навески, содержащие 0,1-1 г реакционной смеси. Взвешивают навески на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. В колбы приливают по 15 см^3 этилового спирта, (в опытах на разложение надкислоты в водном растворе – воды) и перемешивают содержимое до полного растворения навесок и добавляют индикатор (2 капли тимолового синего) и проводят титрование 0,1 н раствором гидроксида калия. Конец титрования определяют по изменению окраски раствора (от желтой в кислой среде до голубой в щелочной – для тимолового синего). Параллельно проводят холостой опыт. Кислотное цисло рассчитывают по формуле (2.2):

$$КЧ = \frac{56{,}1056 \cdot (V_{титр} - V_{хол}) \cdot К \cdot с}{g_{пр}} \qquad (2.2)$$

где $V_{титр}$ – объем 0,1 н раствора KOH, пошедший на титрование анализируемого вещества, см^3;

$V_{хол}$ – объем 0,1 н раствора KOH, пошедший на титрование холостой пробы, см^3;

56,1056 – молекулярная масса КОН, г/моль;

с – концентрация стандартного раствора КОН, г-экв/л;

К – поправка к концентрации раствора КОН;

$g_{пр}$ — навеска анализируемого, вещества, г.

2.2.3.3 Эпоксидное число (ЭЧ)

Эпоксидное число - количество кислоты HHal (в молях), необходимое для гидрогалогенирования эпоксидных групп, содержащихся в 100 г орг. вещества. (или масс. % эпоксидного кислорода в смеси). Характеризует содержание эпоксидных групп. Определение эпоксидных групп основано на их способности присоединять галогеноводороды при комнатной температуре с образованием галогенгидринов.

Для определения эпоксидного числа был выбран метод Дурбетаки, который предлагает метод прямого титрования эпоксидного кислорода бромистым водородом в ледяной уксусной кислоте. Метод можно использовать для точного количественного определения эпоксисоединений (таких, как 1,2-эпоксидодекан, 9,10-эпоксистеариновая кислота), эпоксидных смол, эпоксипластификаторов. Определению не мешает присутствие карбоновых кислот, альдегидов, простых и сложных эфиров, перекисей и гидроперекисей. Упрощенный метод состоит в использовании 0,1 н. раствора соляной кислоты, который готовят, растворяя 0,9 мл концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г $см^3$) в 100 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор содержит 0,6 мл воды. Установлено, что такое количество воды не влияет на титрование. Растворяют в ледяной уксусной кислоте 0,3-0,6 г. пробы. Раствор смешивают с 5 каплями 0,1%-го раствора кристаллического фиолетового в ледяной уксусной кислоте и медленно титруют приготовленным раствором соляной кислоты при перемешивании магнитной мешалкой до появления голубовато-зеленой окраски. Эпоксидное число рассчитывают по формуле (2.3):

$$ЭЧ = \frac{N \cdot V \cdot 16}{g_{пр} \cdot 10} \qquad (2.3)$$

где V - объемы раствора HCl в ледяной уксусной кислоте, пошедшие на титрование, мл;

N -нормальность раствора HCl;

$g_{пр}$ - навеска образца, г.

Для представления результатов в масс. % полученное значение умножают на молярную массу кислорода.

2.2.3.4 Йодное число (ЙЧ)

В коническую колбу объемом 100 мл поместили навеску анализируемого вещества (0,1-0,2 г), добавили 20 мл этилового спирта, нагрели, после чего добавили 20 мл спиртового раствора йода и 150 мл дистиллированной воды. Титровали стандартным раствором тиосульфата натрия (0,1 н). Параллельно анализировали холостую пробу. Йодное число определяют по формуле (2.4):

$$\text{ЙЧ} = \frac{1{,}269 \cdot (V_{\text{титр}} - V_{\text{хол}})}{g_{\text{пр}}} \qquad (2.4)$$

где $V_{титр}$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование анализируемого вещества, $см^3$;

$V_{хол}$ – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование холостой пробы, $см^3$;

1,269 – коэффициент, равный молярной концентрации тиосульфата натрия умноженной на молярную массу алкеновой группы;

$g_{пр}$ — навеска анализируемого, вещества, г.

2.2.3.5 Хроматографический анализ

Анализ сырья и продуктов реакции проводился различными методами инструментального анализа, во-первых, на газо-жидкостном хроматографе «Кристалл 4000 люкс» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 21 м, диаметром 0.22 мм, фаза – FFAP, толщина пленки 0,15мкм.

Условия хроматографирования: расход азота – поддув 90 мл/мин, сброс 20 мл/мин, расход водорода – 65 мл/мин, расход воздуха – 400 мл/мин, $T_{детектора}$ – 250°С, $T_{испартителя}$ – 275°С, $T_{колонки}$ – 170°С – 200°С, время анализа – 40 мин. Объем вводимой пробы составлял 0,1 мкл. Данным прибором и методом анализа контролировалась концентрация компонентов сырья и продуктов в ходе проведения экспериментов.

Анализ методом газовой хроматографии так же проводили на приборе Agilent 7890A, с колонкой HP Chirasil Dex CB (25 м, 0,25 μм) и ДТП-детектором (катарометр). В качестве газа-носителя использовался гелий (ТУ 51-940-80) под давлением 13,513 psi. Ввод пробы проводился автоматически с помощью автосамплера с микрошприцем.

Газовая хроматография. Типичные хроматограммы исходного сырья и конечных продуктов представлены на рисунке 3.1 – 3.2. В исходном сырье время удерживания основных компонентов: метиловый эфир пальмитиновой кислоты ($C_{16/0}$) – 8,09 мин; метиловые эфиры олеиновой ($C_{18/1}$) и стеариновой кислот ($C_{18/0}$) – 11,83 мин; метиловый эфир линолевой кислоты ($C_{18/2}$) – 12,53 мин.

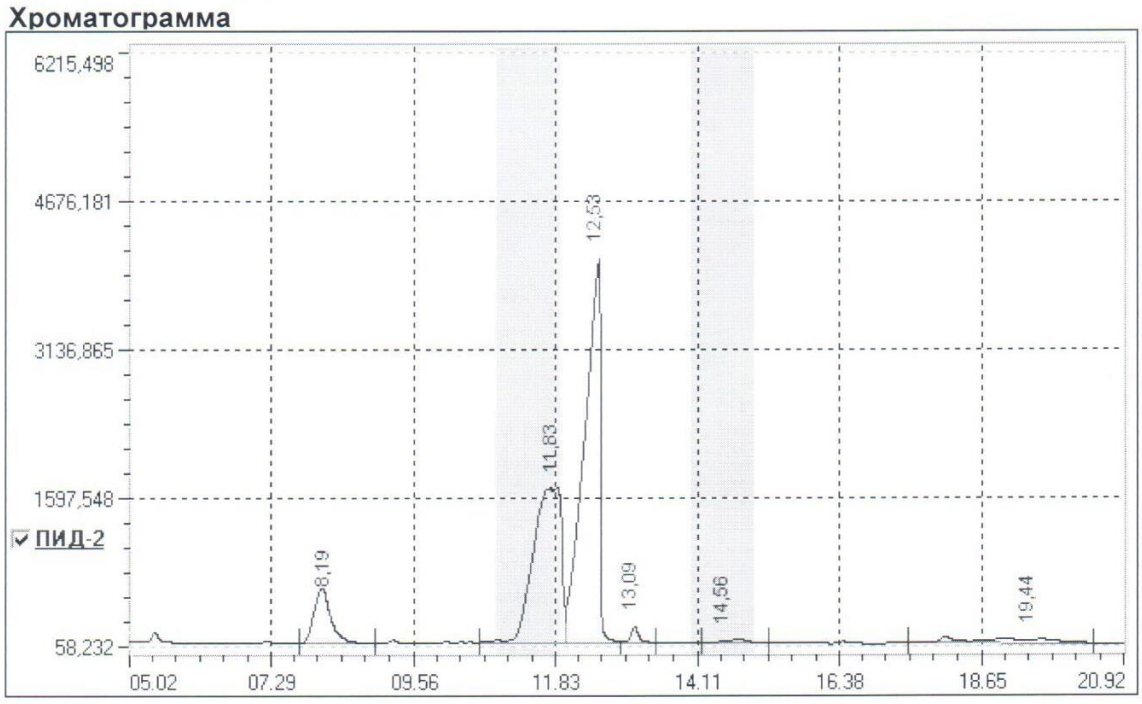


Рисунок 2.2 – Хроматограмма исходного БД

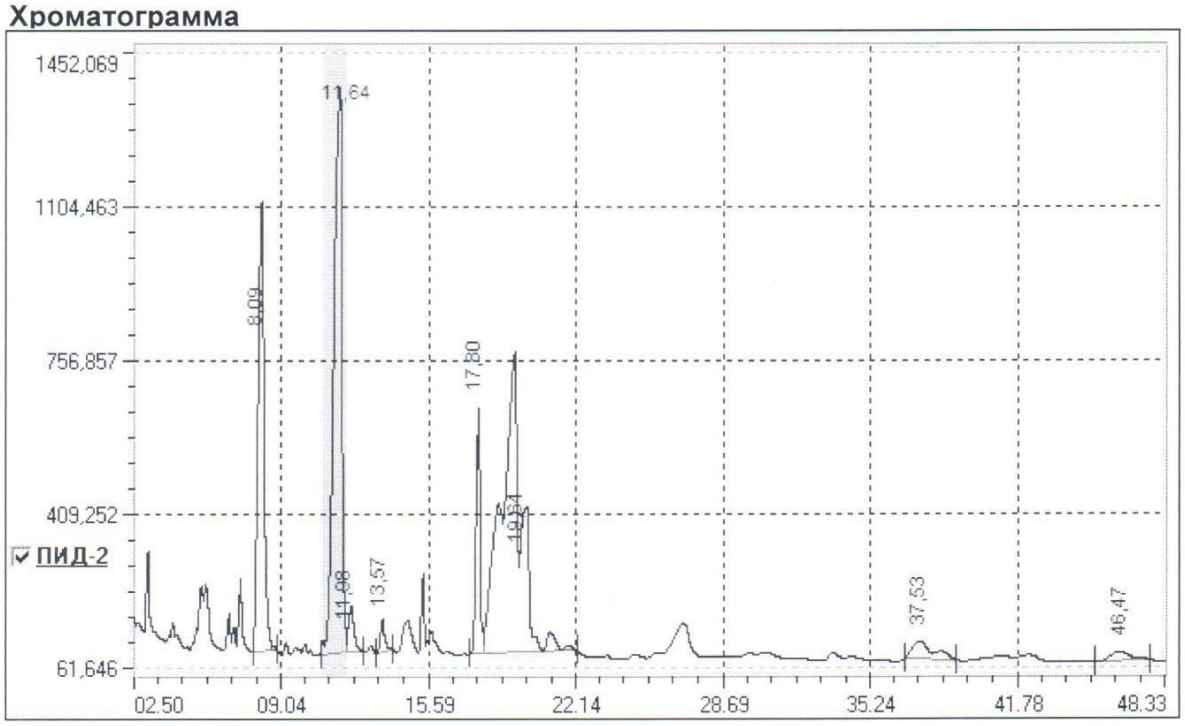


Рисунок 2.3 – Хроматограмма конечной реакционной массы

Типовая хроматограмма продуктов реакции содержит отличительные особенности. До времени удерживания эфира пальмитиновой кислоты присутствует большое количество пиков продуктов деструктивного окисления. Время удерживания основных компонентов исходного сырья изменяется незначительно в пределах 0,2 мин. Сигнал соответствующий целевым продуктам – эпоксидам различных ненасыщенных кислот – имеет время удерживания от 17,0 до 21,0 минут.

Нахождение калибровочных уравнений. Была сделана относительная калибровка исходных соединений (МЭЖК, полученные из различных растительных масел) и продуктов реакции ($C_{18/0+1}$, $C_{18/2}$, $C_{18/3}$, Эпоксиды), в качестве стандарта использовали метиловый эфир, полученный из кокосового масла. Установлено, что уравнения, описывающие количество МЭЖК, не зависят от типа исходного растительного масла. Данные представлены на рисунках 2.4 – 2.5

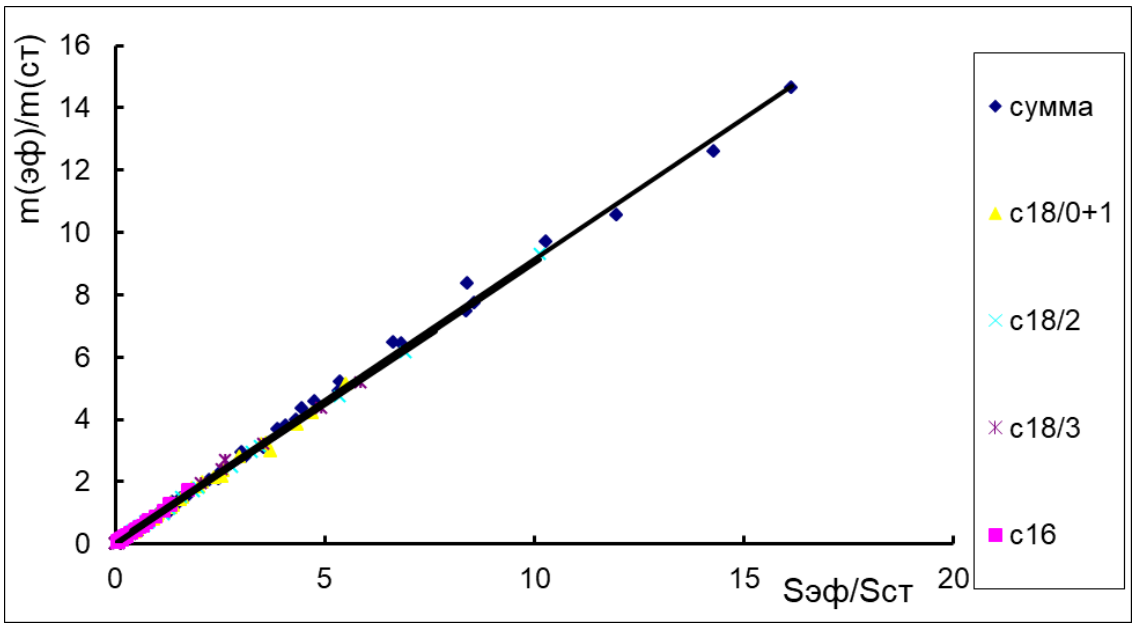


Рисунок 2.4 – Калибровочная кривая МЭЖК

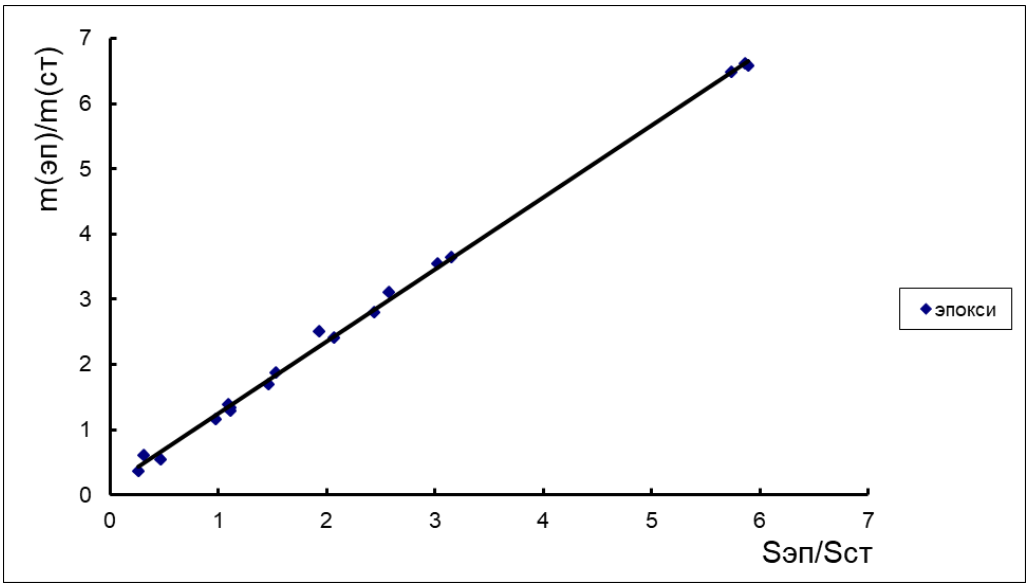


Рисунок 2.5 – Калибровочная кривая эпоксидированных МЭЖК

В результате проведения калибровки были получены уравнения, по которым производился расчет массовой концентрации компонентов реакционной смеси по площади хроматографического сигнала. Уравнения для всех компонентов:

$$C16/0: y = 0{,}9593x - 0{,}0156;\ R^2 = 0{,}9973 \quad (2.5)$$

$$C18/0+1: y = 0{,}8907x + 0{,}0357;\ R^2 = 0{,}9939 \quad (2.6)$$

$$C18/2: y = 0{,}9022x - 0{,}0041;\ R^2 = 0{,}9993 \quad (2.7)$$

$$C18/3: y = 0{,}9015x + 0{,}0068;\ R^2 = 0{,}9976 \quad (2.8)$$

$$C(эпокс.): y = 1{,}1052x + 0{,}1395;\ R^2 = 0{,}9981 \quad (2.9)$$

Суммарное уравнение: $\mathbf{y = 0{,}9058x + 0{,}0849;\ R^2 = 0{,}9963}$ (2.10)

Где x – площадь сигнала компонента, отнесенная к площади сигнала стандарта;

y – масса компонента, отнесенная к массе стандарта;

R^2 – коэффициент корреляции.

Газовая хроматография позволяет разделять компоненты и количественно определить состав исходного сырья и конечной реакционной массы. Данный метод анализа позволяет получить массовые проценты каждого компонента, идентификация компонентов проводилась другими методами анализа.

Хроматографические методы анализа позволили отслеживать изменения концентраций основных и побочных компонентов во времени и построить кинетические зависимости.

2.2.3.6 Анализ методом ядерного магнитного резонанса 1H и 13C

Анализ проводят на ЯМР спектрометре Bruker III Avance 400. Концентрация вещества в пробе для ЯМР 1H составляет 1-4%.

Приготовление пробы для получения спектра чистого вещества

Для приготовления пробы взяли 100 мг в-ва, растворили в 1 мл CDCl3 (концентрация примерно 10% об.). Далее взяли 30 мкл этого концентрированного раствора и растворили в 0.5 мл $CDCl_3$. Также спектры ЯМР 13C получали таким же методом, используя в качестве растворителя C_6D_6.[4]

2.2.3.7 Анализ методом индуктивно-связанной плазмы – масс-спектрометрии (ИСП-МС)

Анализ проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500cx. Пробоподготовку (минерализацию пробы) проводили с помощью микроволновой системы Start D, Milestone, под действием кислоты азотной ос.ч., концентрированной (Panreac, Испания), дополнительно очищенной методом изотермической перегонки в

термостойкой системе. В качестве внутреннего стандарта использован сертифицированный образец одноэлементного раствора родия для ИСП анализа с массовой концентрацией 1000 мг/дм^3 (Merck, Германия), каталожный номер HC825218. Для калибровки использован государственный стандартный образец состава водного раствора ионов молибдена с массовой концентрацией 1,00 г/дм^3 и относительной погрешностью не более 1 %, 7880-2001 МСО 0305:2002.

2.2.3.8 Анализ методом инфракрасной спектроскопии

Анализ методом инфракрасной спектроскопии проводили на приборе ФТ-ИК Varian Excalibur 3600 в режиме неполного внутреннего отражения.

Оборудование: Инфракрасный Фурье-спектрометр Varian Excalibur HE 3600, приставка НПВО Pike Miracle (материал кристалла ZnSe/алмаз).

Параметры эксперимента: Диапазон сканирования: 4000-400 см$^{-1}$, количество сканирований – 32, спектральное разрешение – 4 см$^{-1}$.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Общие закономерности окисления МЭЖК кислородом воздуха

Процесс окислительной модификации МЭЖК протекает по нескольким направлениям, которые включают образование перекисных соединений МЭЖК, реакции эпоксидирования, образование побочных продуктов деструктивного окисления (кислоты, альдегиды, кетоны, CO_2, H_2O) и радикальной сшивки различных метаболитов в димеры и олигомеры. В связи с неопределенностью образующихся эпоксидов и производных различающихся по своему составу исходных эфиров, мы провели групповой анализ оксидата, чтобы использовать обобщенные данные для моделирования работы реактора, включая тепловые нагрузки.

Для оценки качественного и количественного состава оксидата использовали данные анализов, таких как газовая хроматография, газовая хроматография – масс-спектрометрия, ядерно-магнитный резонанс, ИК-спектроскопия, наряду с традиционными титриметрическими - КЧ, ЭЧ, ЙЧ, ПЧ.

3.1.1 Влияние концентрации катализатора на процесс эпоксидирования

Основываясь на литературных данных об образовании гидропероксидов, как первичных продуктов окисления МЭЖК кислородом воздуха, на первом этапе исследования провели ряд опытов в присутствии типичного катализатора гидропероксидного эпоксидирования – комплексных соединений молибденила (впоследствии – ***«катализатор»***). Поскольку установлено, что ионы молибденила катализируют реакцию гидроперекисного эпоксидирования, основной задачей в нашем исследовании было определение оптимальной концентрации катализатора. В последствие оптимальная концентрация катализатора позволит рассчитать

расходные нормы сырья и реагентов технологии эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот.

Для определения оптимальной концентрации катализатора провели 2 серии опытов, по 4 эксперимента в каждом, на двух видах сырья: подсолнечном и рапсовом БД:

– окисление МЭЖК подсолнечного масла на гомогенном катализаторе MoO_2PrGl_2 при постоянной подаче воздуха 17-20 мл/с, с изменением концентрации катализатора при температуре 110°С;

– окисление МЭЖК рапсового масла на гомогенном катализаторе MoO_2PrGl_2 при постоянной подаче воздуха 17-20 мл/с, с изменением концентрации катализатора при температуре 110°С;

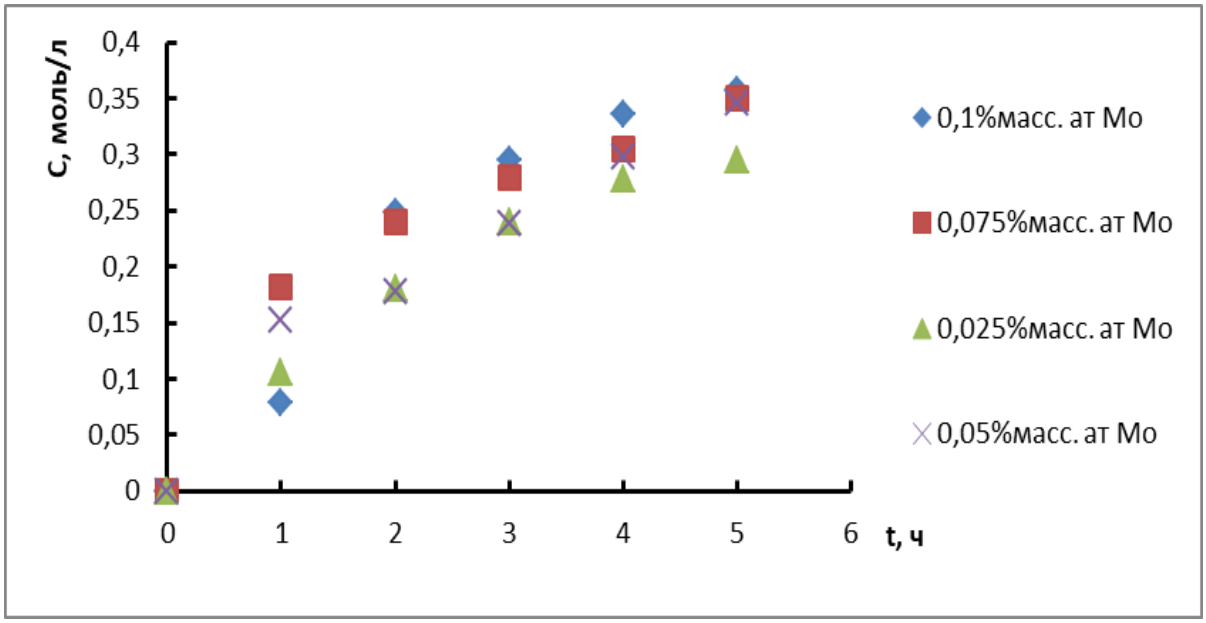


Рисунок 3.1 – Накопление в реакционной массе эпоксидных соединений в зависимости от концентрации катализатора на МЭЖК подсолнечного масла

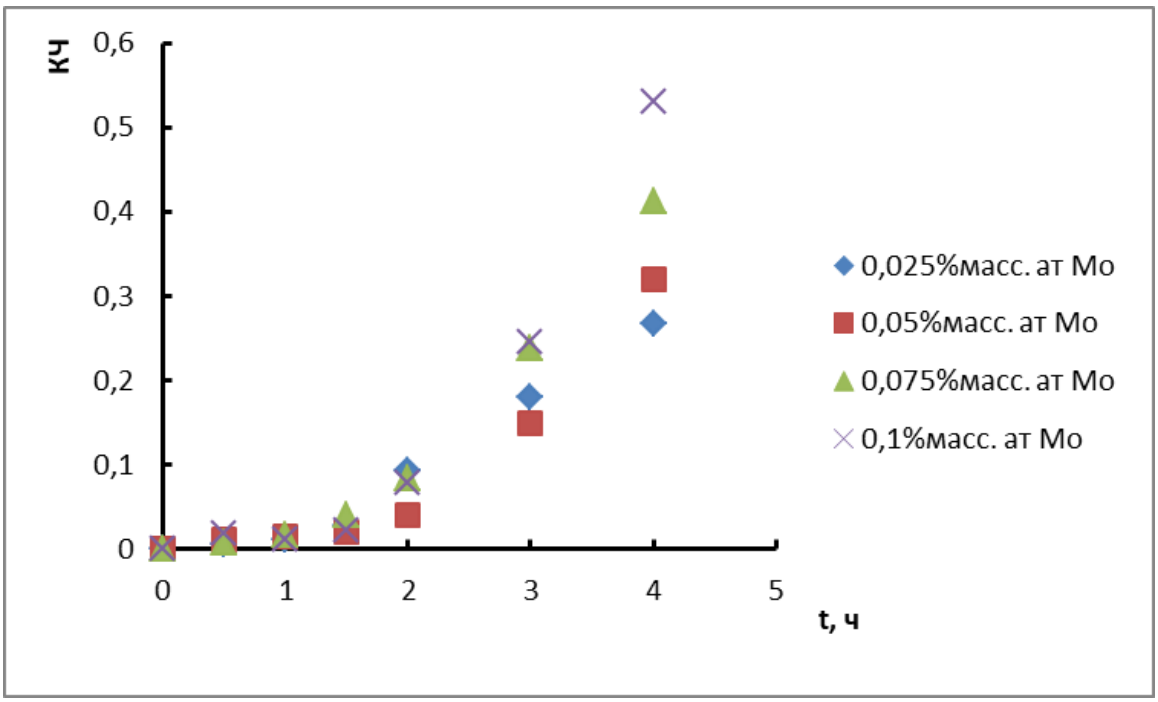


Рисунок 3.2 – Изменение кислотного числа реакционной массы при окислении МЭЖК подсолнечного масла

Как видно из рисунков, количество катализатора свыше 0,05% практически, не сказывается на скорости образования эпоксидных соединений, но в значительной степени сказывает влияние на рост кислотности реакционной среды. Аналогичный результат наблюдали при использовании рапсового сырья. Поэтому, указанную концентрацию молибденового катализатора следует считать оптимальной.

3.1.2 Влияние концентрации инициатора H_2O_2 на процесс эпоксидирования

Целью следующего этапа исследования мы выбрали определение оптимального расхода воздуха. Для этой цели провели три серии опытов:

– окисление МЭЖК подсолнечного масла на гомогенном катализаторе MoO_2PrGl_2 при постоянной подаче воздуха 8-10 мл/с, линейная скорость газа 1,8 – 2,8 см/сек (далее по тексту низкий расход), с изменением температуры от 80 до 110°С;

- окисление МЭЖК подсолнечного масла на гомогенном катализаторе MoO_2PrGl_2 при низком расходе, при постоянной температуре 100°С, но с

различным объемом добавок инициатора. В качестве инициатора использовалась перекись водорода H_2O_2

– окисление МЭЖК подсолнечного масла на гомогенном катализаторе MoO_2PrGl_2 при низком расходе, при постоянном объеме добавки инициатора (200мкл) в интервале температур 80-100°С.

Первая серия опытов представляла собой окисление МЭЖК в реакторе барботажного типа с низким расходом воздуха. По результатам трех экспериментов при температурах 90-100-110°С соответственно получили эксперимателные зависимости концентрации эпоксидных соединений от времени (рис 3.3):

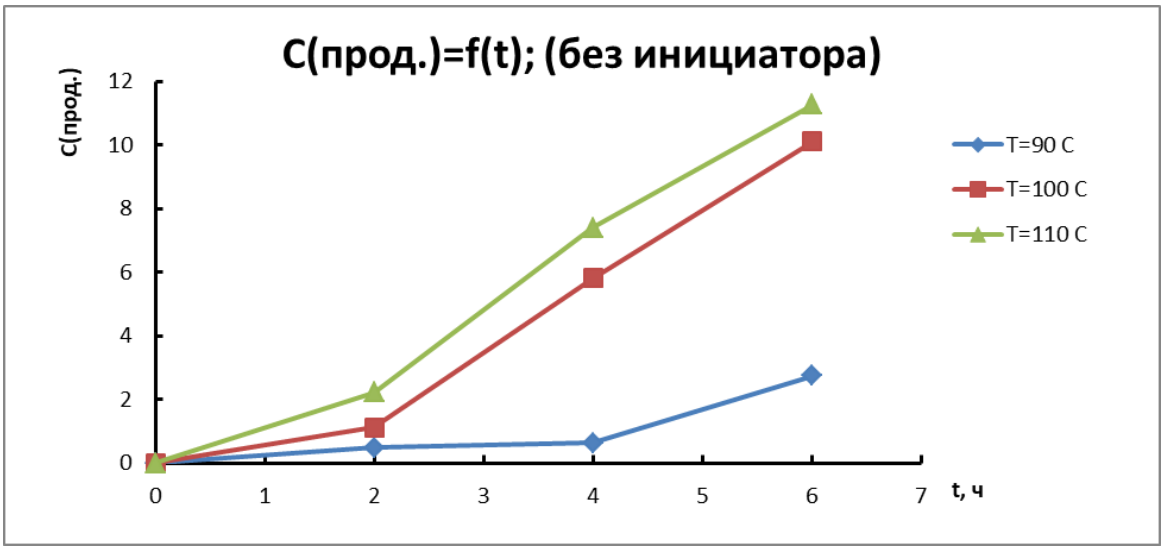


Рисунок 3.3 – Образование эпоксидов при низком расходе без инициатора

По результатам данной серии опытов можно сделать вывод о том, что начальная скорость реакции образования эпоксидов снижена за счет наличия периода индукции процесса, который может быть количественно выражен временем инициации. При низком расходе воздуха также снижается скорость образования гидропероксида МЭЖК. По-видимому, индукционный период связан с наличием в исходных МЭЖК следов токоферолов, мощных ингибиторов радикальных процессов, которые остаются в МЭЖК даже после перегонки эфиров в вакууме перед проведением экспериментов. Об этом свидетельствуют следующие факты:

- индукционный период исчезает, если МЭЖК были не

свежеперегнанные. Как правило, в этом случае эфир уже содержал следовые количества перекисных соединений (по иодометрическому анализу)

- индукционный период исчезает, если в реакционную среду добавить следовое количество инициатора радикальных процессов, типа перекисей, гидроперекиси кумола и пр.

Ниже продемонстрировали влияние добавок перокисида водорода. Эта серия опытов (рис 3.9) проводилась при постоянной температуре 100°С с различным количеством добавленного инициатора в реакционную массу ($0{,}14*10^{-6}$ – $1{,}17*10^{-6}$ моль/л). По результатам проведенной серии опытов установили, что наблюдалось заметное снижение времени инициирования при образовании эпоксидов, причем, при любом количестве добавленного инициатора.

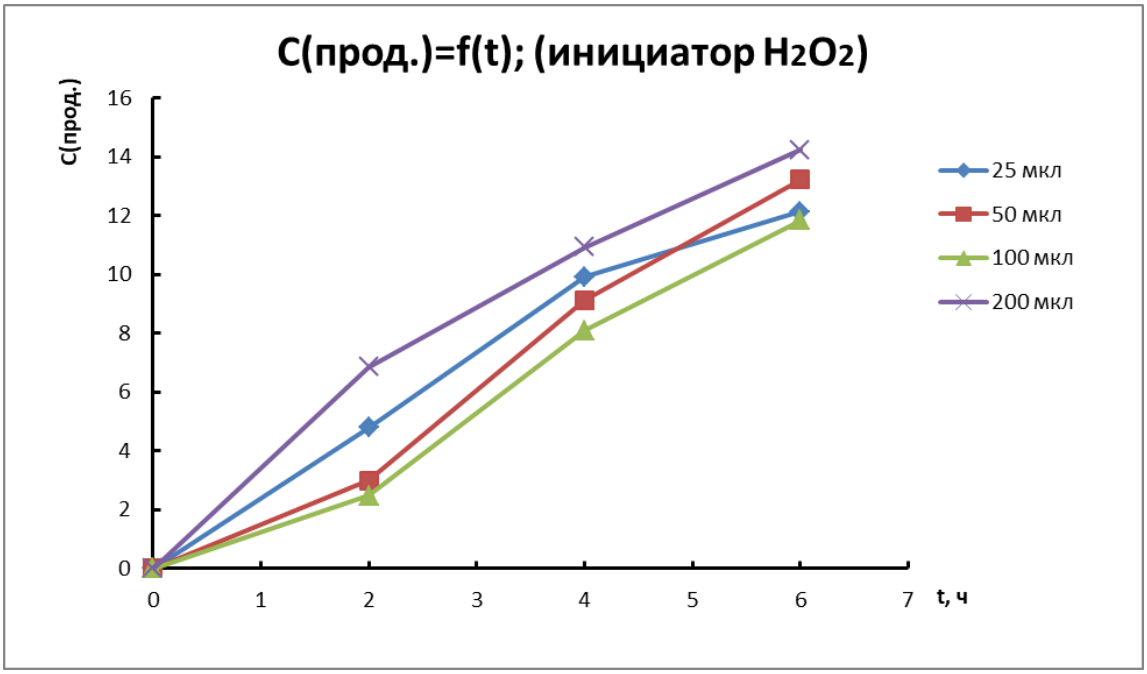


Рисунок 3.4 – Образование эпоксидов при низком расходе с инициатором

В серии опытов проводилась с добавкой инициатора 200 мкл равное концентрации $1{,}17*10^{-6}$ моль/л, проведенной при различных температурах (80-110°С), индукционный период уже не обнаруживался и наклон кинетических кривых образующихся эпоксидов (рис 3.5) полностью соответствовал скоростям реакции первой серии (рис 3.3) , без учета индукционного периода.

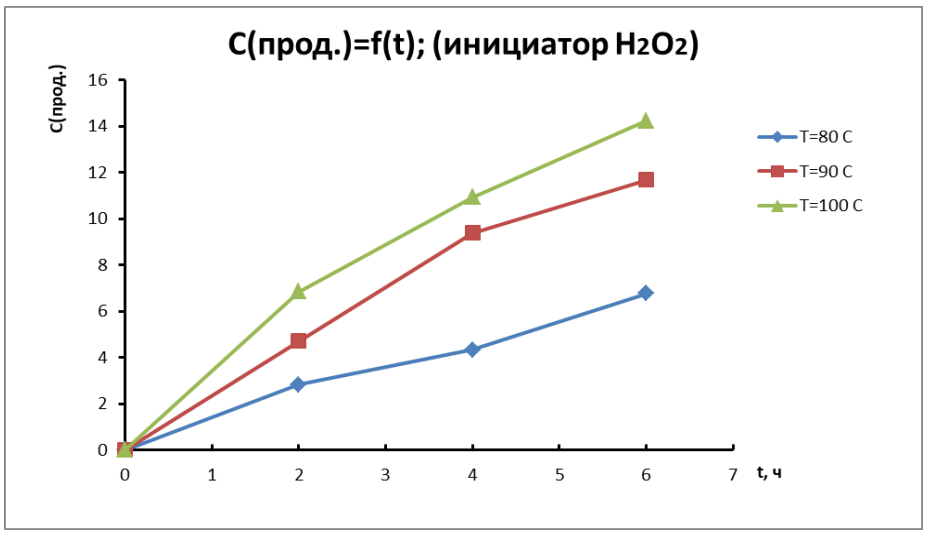


Рисунок 3.5 – Образование эпоксидов при низком расходе воздуха с инициатором H_2O_2 при температурах 80-100°C

Проведенные серии опытов по влиянию инициатора на скорость образования эпоксидов показали, что индукционный период в исследуемом процессе наиболее ярко проявляется проявляется при температурах ниже 100°C. В этих случаях целесообразно введение инициатора в процесс. Например, при 80°C снижение времени инициации процесса наблюдалось более чем в 8 раз, а при 100°C более чем в 3 раза. (рис 3.6)

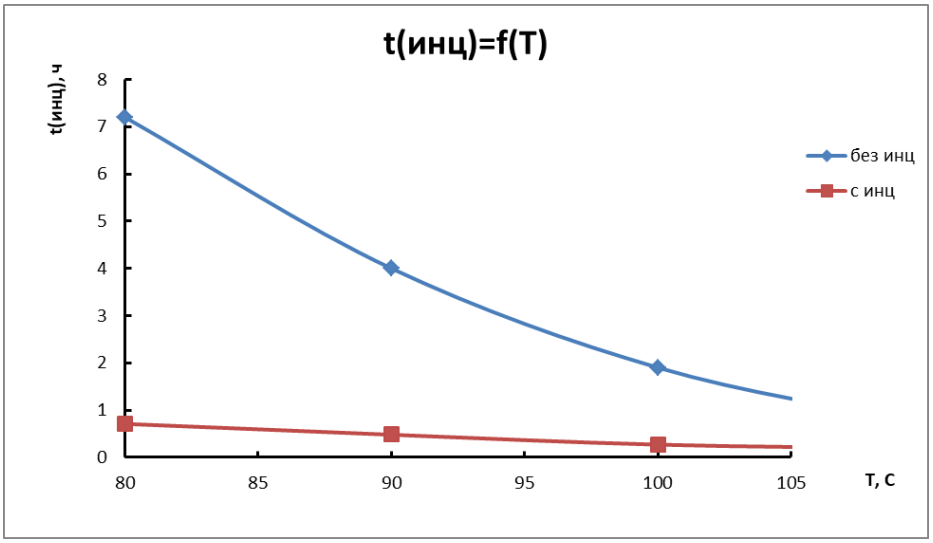


Рисунок 3.6 – Время инициации с инициатором H_2O_2 и без него при температурах 80-100°C при низком расходе воздуха

При температурах выше 100°C индукционный эффект малозаметен и, поэтому, введение инициирующей добавки не требуется.

3.1.3 Влияние исходного сырья на процесс эпоксидирования

При исследовании процесса окисления МЭЖК кислородом воздуха следует иметь ввиду несколько существенных факторов:

- МЭЖК являются смесью эфиров полиненасыщенных кислот (в основном, олеиновой ($C_{18/1}$) и линолевой кислот ($C_{18/2}$)), реакционная способность которых значительно различается;

- практически все реакции окисления являются радикальными реакциями, и в случае протекания радикально-цепных процессов возможен перенос цепей окисления, например, цепей, родоначальником которой является эфир линолевой кислоты на цепь окисления эфира олеиновой кислоты и наоборот.

Для выяснения вопроса о взаимосвязи реакций окисления различных эфиров, сравнили кинетические кривые расходования каждого из них. Для этой цели была поставлена серия опытов на различном сырье, в котором значительно различается соотношение реагирующих компонентов, содержащих одну или две двойные связи. Данная серия опытов была поставлена на 8 видах сырья, полученных из различных растительных масел, отличающихся количеством и положением двойных связей, представленных в главе 2. В данной серии экспериментов условия проведения процесса во всех опытах одинаковые: температура – 110°С; расход воздуха – 20 мл/с; (линейны расход газа 6,4 см/сек) концентрация катализатора – 0,01%масс. За ходом реакций следили, анализируя концентрации исходных эфиров и эпоксидов. Кроме того, следили за изменением кислотного числа (КЧ).

На рис. 3.7. представлены графики зависимости концентраций основных компонентов реакционной смеси от времени. По данным зависимостям видно, что расходование $C_{18/2}$ существенно выше расходования $C_{18/1}$, что хорошо согласуется с известными литературными данными [18-26,44,84-105]

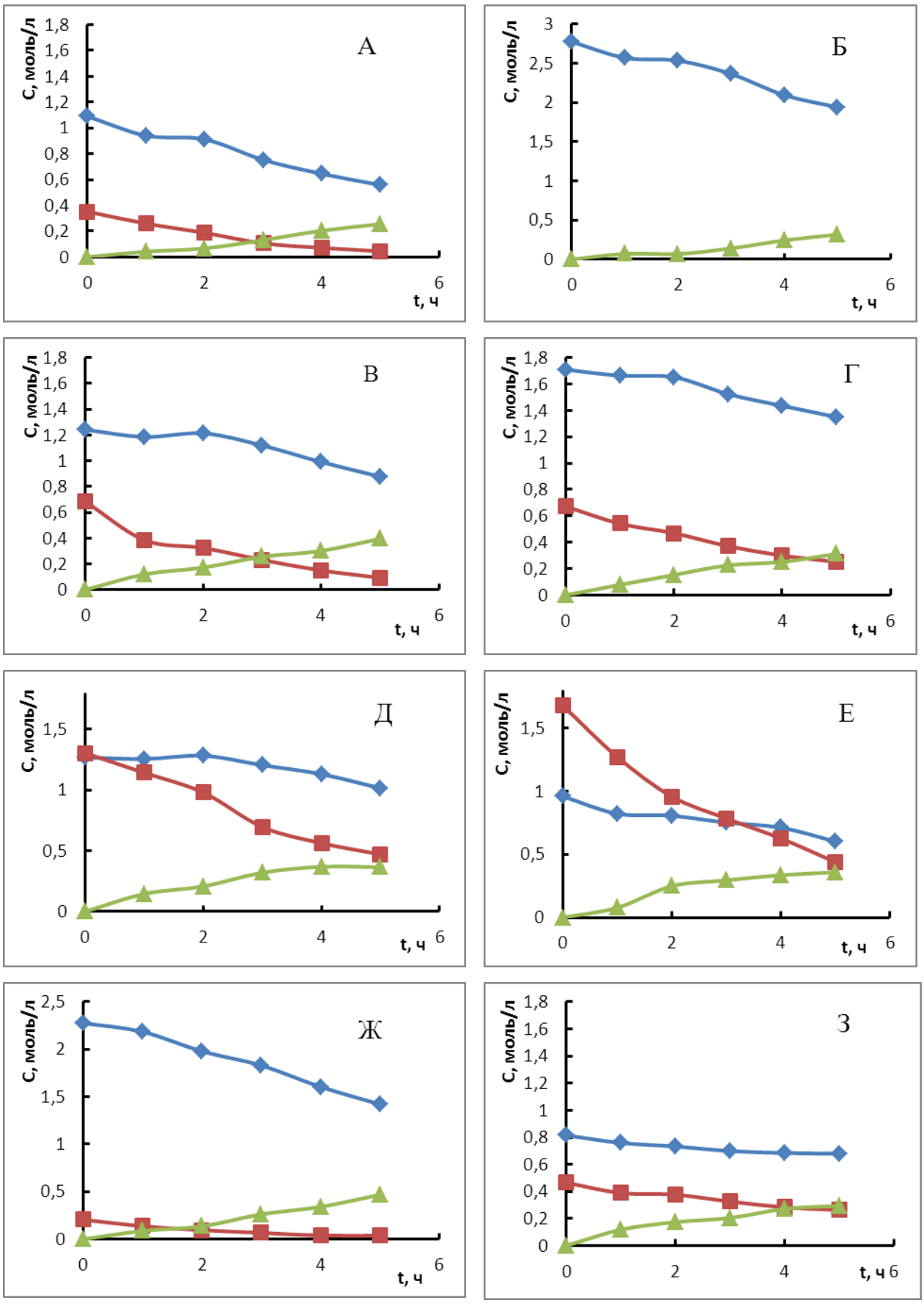


Рисунок 3.7 – Кинетические зависимости эпоксидирования МЭЖК, полученных из: А – пальмового масла; Б – пальмолеина; В – смеси

пальмового и рапсового масла (1:1); Г – рапсового масла; Д – смеси подсолнечного и рапсового масла (1:1); Е – подсолнечного масла; Ж – оливкового масла; З – льняного масла

Однако, самым неожиданным результатом оказался тот факт, что ход кинетических кривых расходования каждого из эфиров одного масла полностью совпадал с ходом кинетической кривой другого масла.

Действительно, при нанесении кинетических кривых расходования каждого из упомянутых эфиров (по схеме превращения на рис. 3.9 А) на одну диаграмму, сдвигая, однако, шкалу времени для каждого опыта на постоянную величину, получаем две единых обобщенных кривых (рис 3.9 Б). Величина сдвига каждой кинетической кривой определяется полным совпадением соответствующих экспериментальных данных. Определение величины сдвига представлено на рисунке 3.8.

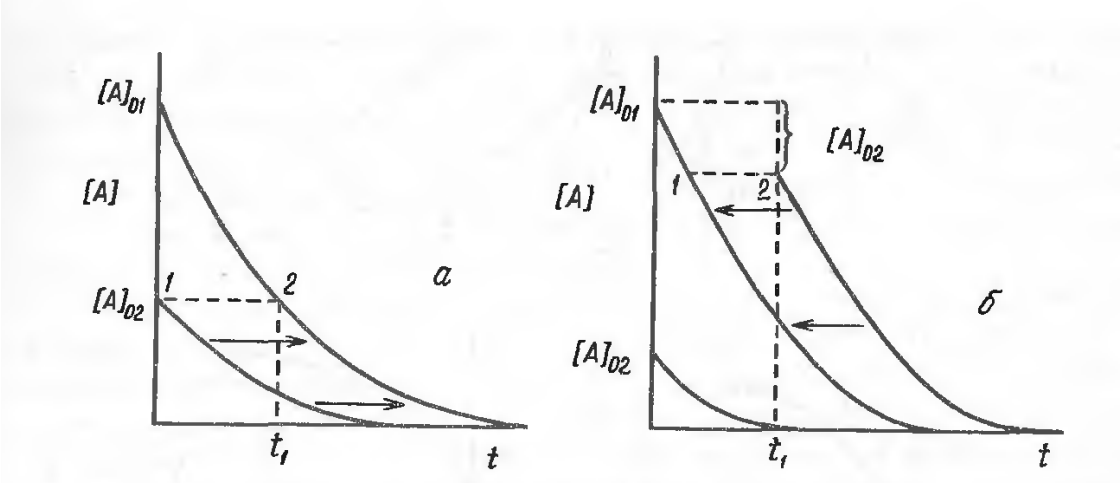


Рисунок 3.8 – Определение времени сдвига t_1

Это осуществлялось сдвигом времени начала опыта t_1 для каждого вида сырья была своя величина t_1которая преведина в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Величина t_1 для кждого типа сырья

Сырье	**t_1 (С18/1), ч**	**t_1 (С18/2),ч**
Рапсовый	5	3
Подсолнечный	14	0
Оливковый	3	9

Продолжение таблицы 3.1.

Пальмовый	12	7
Пальмо-рапсовый	9	5
Пальмолеиновый	0	15
Льняной	16	4
Рапсово-подсолнечный	10	0,5

По результатам обработки данных можно сделать вывод, что расходование $C_{18/1}$ и $C_{18/2}$ подчиняется единому закону и не зависит от типа сырья. С одной стороны, полученный результат свидетельствует о том, что окисление эфиров хотя и происходит радикальным путем (как это принято), но образующиеся радикалы не являются кинетически независимыми частицами. Именно это обстоятельство не позволяет влиять промежуточным продукта окисления одних эфиров на другие. Другими словами, расходование эфиров олеиновой и линолевой кислот происходит индивидуально и независимо друг от друга.

Исходное сырье в своем составе имеет метиловые эфиры олеиновой и линолевой кислот. Эти эфиры имеют повышенную реакциооную способность в реакциях окисления до гидропероксидов, так как в своем составе имеют двойные связи. Ранее не изучалась реакционная способность данных соединений в различном соотношении в исходном сырье. В представленных системах протекают реакции окисления представленные на рисунке 3.9 А.

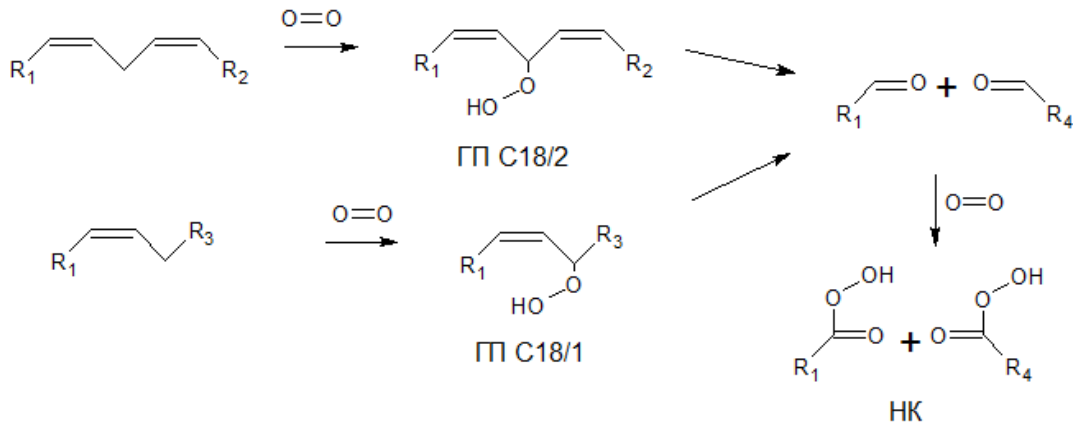


Рисунок 3.9 А – Схема окисления

Аэробное окисление соединений имеющих в своем составе олефиновые участки, такие как метиловые эфиры олеиновой и ленолевой кислот, происходит по радикально-цепному механизму. При изучении окисления на разных типах сырья было установлено, что окисление метилового эфира линолевой кислоты ($C_{18/2}$) происходит с более высокой скоростью, чем окисление метилового эфира олеиновой кислоты ($C_{18/1}$) и не зависит от исходного соотношения кислот в сырье. Для определения данной закономерности провели ряд экспериментов на 6 различных типах сырья, представленных на рисунке 3.9 Б.

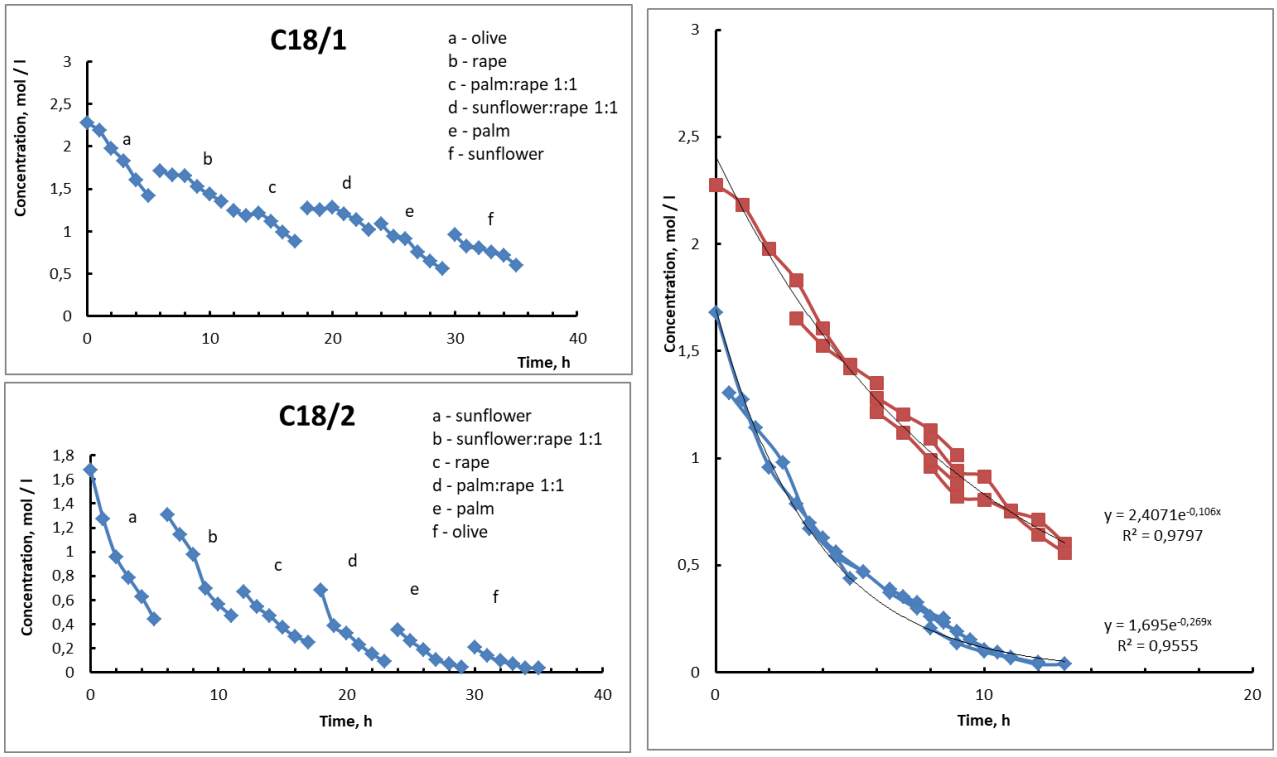


Рисунок 3.9 Б – зависимость концентрации исходных компонентов сырья от времени проведения синтеза

Для обработки экспериментальных данных использовали способ сдвига кинетической кривой по времени. Установили, что окисление исходных компонентов $C_{18/1}$, $C_{18/2}$ происходит по независимым кинетическим законам. Данные законы описываются кинетическим законом реакции первого порядка. Рассчитали, что константа скорости окисления $C_{18/1}$ k_1=0.106±0.008 $ч^{-1}$, а константа скорости окисления $C_{18/2}$ k_2=0.269±0.005 $ч^{-1}$.

среднеквадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных составляет не более 5%.

Увеличенная скорость расходования $C_{18/2}$ по сравнению с $C_{18/1}$ может объясняться тем, что радикал $\cdot C_{18/2}$ образующийся при отрыве радикала водорода имеет более стабильную структуру, чем радикал $\cdot C_{18/1}$. Устойчивость радикала обуславливается количеством ядер углерода участвующих в стабилизации, что показано на рисунке 3.10 А.

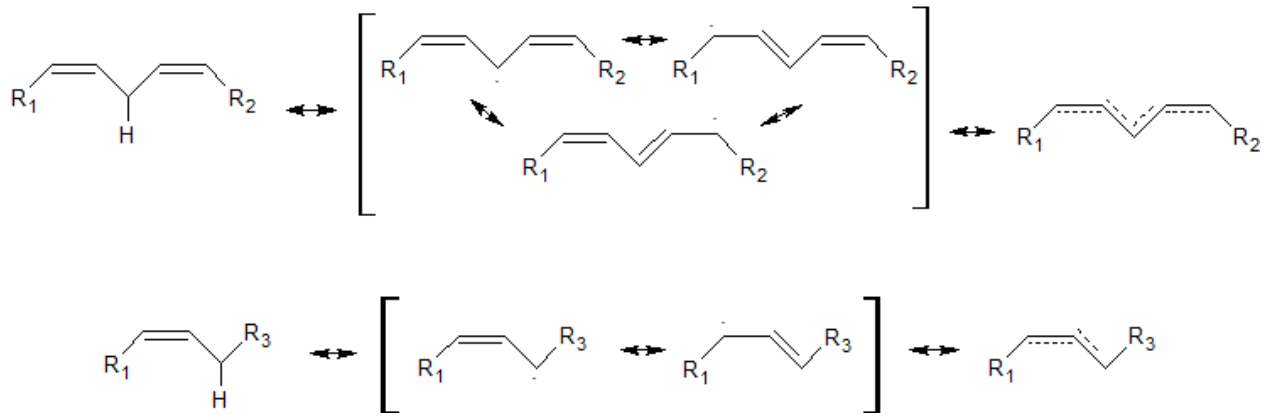


Рисунок 3.10 А – Стабильность радикалов $C_{18/2}$ и $C_{18/1}$.

Все показанные закономерности демонстрируют, что радикальные процессы окисления различного сырья могут быть управляемыми. С технологической точки зрения это обуславливает возможность управляемости процесса. Управляемые процессы окисления могут лечь в основу промышленного процесса окисления МЭЖК.

Долю деструктивного окисления двойных связей возможно качественно и количественно определить, проведя анализ на КЧ, с ростом конверсии двойных связей растет КЧ реакционной массы, что доказывает образование продуктов деструктивного окисления. См. рис 3.10 Б.

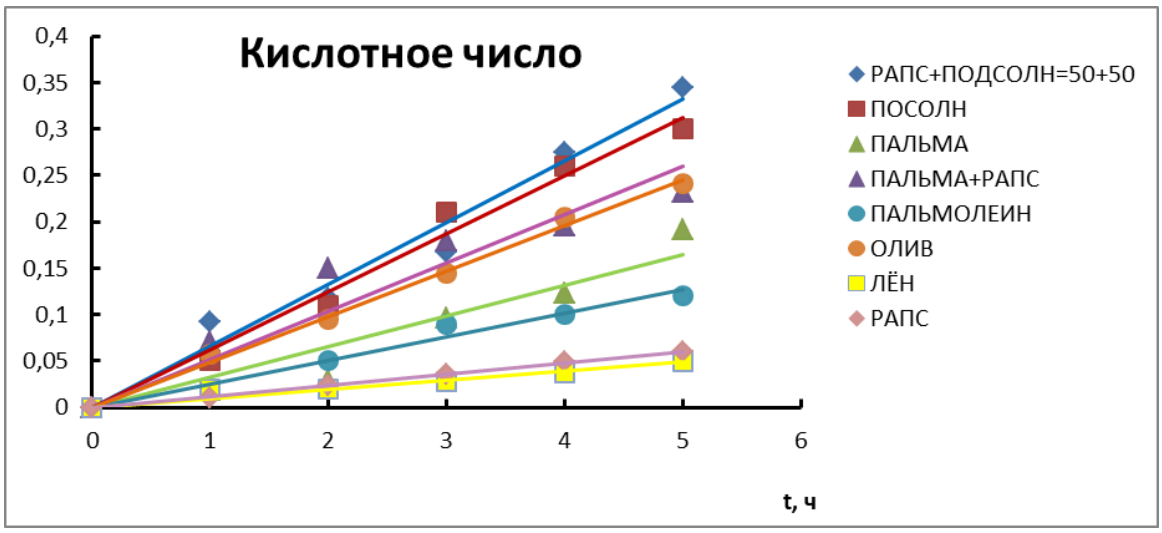


Рисунок 3.10 Б – График зависимости КЧ от времени проведения процесса

По результатам анализа на кислотное число можно судить о различной реакционной способности субстратов из различных растительных масел к деструктивному окислению. МЭЖК из подсолнечного масла наиболее активно подвергается деструкции, из льняного и рапсового – наименее. Реакционная способность МЭЖК к деструктивному окислению так же может объясняться содержанием природных антиоксидантов в исходном сырье.

3.1.4 Влияние температуры на процесс эпоксидирования

Исследование температурной зависимости скорости эпоксидирования МЭЖК в исходном диапазоне температур 70÷110°С. Данный температурный диапазон был выбран исходя из следующих соображений:

1. при температуре ниже 70°С наблюдается низкая скорость первичной реакции образования гидропероксидных радикалов (ROO*);
2. при температуре свыше 110°С наблюдается резкое увеличение образования побочных продуктов реакции, продуктов деструктивного окисления и продуктов уплотнения.

В качестве основного расходуемого компонента был выбран эфир $С_{18/2}$, так как данное соединение имеет наибольшую реакционную способность. По температурной зависимости изменения скорости реакции окисления двойных связей (рис 3.11) можно определить не только область протекания процесса в системе «жидкость»-«газ», но и использовать эти данные для теплового расчета реактора и его температурного профиля.

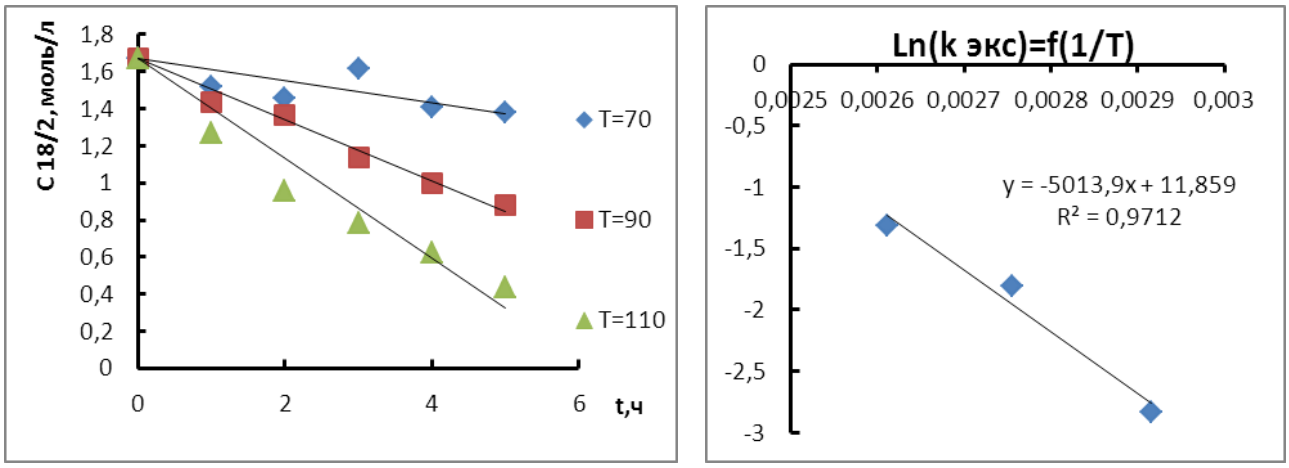


Рисунок 3.11 – Зависимость концентрации исходных компонентов сырья от времени (слева) и температурная зависимость константы скорости в Аррениусовских координатах (справа)

По начальным скоростям процесса была построена зависимость логарифма наблюдаемой константы скорости от обратной температуры и были определены наблюдаемые активационные параметры. Наблюдаемая

энергия активации каталитического эпоксидирования метиловых эфиров ненасыщенных жирных кислот подсолнечного масла составила 41 кДж/моль. Данное значение энергии активации процесса свидетельствует о том, что данный процесс протекает в переходной области.

Селективность процесса эпоксидирования при проведении процесса в диффузионной области может достигать 70%, что продемонстрировано на рисунке 3.12.

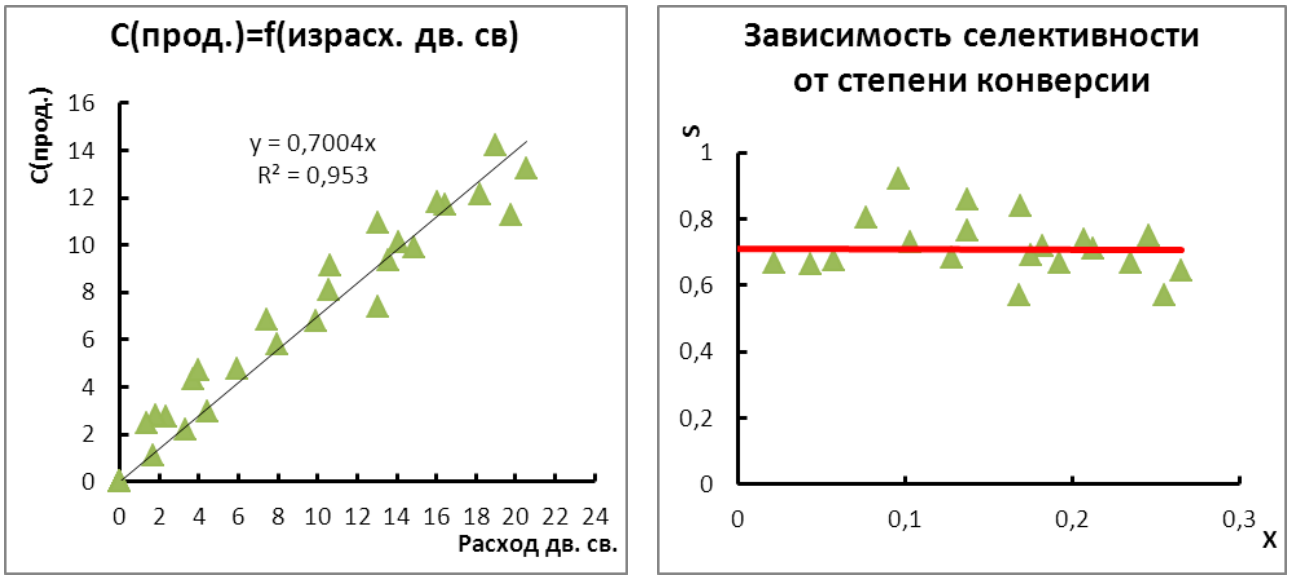


Рисунок 3.12 – Селективность процесса при низком расходе воздуха

Полученные зависимости по селективности позволяют полагать, что при проведении процесса в кинетической области можно не только увеличить скорость реакции за счет лучшего диспергирование кислорода в реакционном объеме, но и сохранить селективность. Поэтому на следующем этапе исследовали возможность интенсификации процесса за счет увеличения линейной скорости воздуха в реакторе.

3.2 Влияние диффузии на процесс эпоксидирования МЭЖК

Процессы окисления кислородом воздуха, как и любая другая система «газ – жидкость» всегда осложнена диффузионными процессами, оказывающими существенное влияние на скорости основных реакций, что в значительной мере может сказаться на избирательности образования того или иного продукта. Особенно явно диффузионные явления могут проявляться при проведении процессов в реакторах колонного типа, в которых поверхность раздела фаз не может контролироваться введением принудительного перемешивания, как это происходит в широко применяемых реакторах «с мешалкой».

Известно, что для полых колонных аппаратов в газо-жидкостных системах различают три режима барботажа: пузырьковый, динамической ячеистой пены и динамической неячеистой пены, т. н. пробковый режим. Последний случай малопригоден для технологического оформления процесса, поэтому далее будем рассматривать влияние скорости подачи воздуха в колонну в первых двух режимах барботажа, когда можно рассчитать влияние диффузионных и кинетических факторов на протекание исследуемого процесса.

Пузырьковый режим характеризуется тем, что скорость газа в отверстиях газораспределителя меньше или сравнима со скоростью свободного всплытия пузыря ($v_о \sim v_п$). При этом размер пузырьков мало зависит от расхода газа, а поверхность контакта газ/жидкость приблизительно пропорциональна расходу газа. Режим динамической ячеистой пены наступает, когда скорость газа в отверстиях газораспределителя превышает скорость свободного всплытия пузыря ($v_о > v_п$). При этом газ выходит из барботера в виде расширяющейся струи, которая распадается на пузыри различных размеров. Образующаяся газо-жидкостная смесь имеет ячеистую структуру, поверхность контакта фаз резко возрастает. Именно в этом режиме следует ожидать перехода реакции из диффузионной области в кинетическую.

3.2.1 Предварительное исследование

На данном этапе исследования надо было установить, каким образом сказывается проявление диффузионных факторов на скоростях всех реакций, прежде всего, расходования исходных МЭЖК и образования эпоксидных соединений (ЭП), если проводить аэробное окисление в барботажном колонном аппарате. Для решения этой задачи провели предварительные опыты по окислению МЭЖК в полом и заполненном насадкой реакторе колонного типа с различными скоростями подачи воздуха в реактор. Как известно, реакционную способность МЭЖК определяет наличие двойных связей в жирнокислотной цепочке эфиров, окисление которых происходит значительно быстрее эфиров насыщенных кислот. Поэтому, влияние различных режимов барботирования оценивали по скорости окисления эфиров подсолнечного масла, поскольку в его составе находится примерно равное количество эфиров основных кислот растительных масел - метиловых эфиров олеиновой (МЭОК) и линолевой кислоты (МЭЛК).[99]

Изменение скорости расходования МЭЛК отчетливо прослеживается при проведении процесса в различных реакторах (рис. 3.13): в полой колонне с пузырьковым режимом барботажа (кривая 1), в колонне с насадкой при той же скорости объемной подачи воздуха (кривая 2) и в режиме динамической ячеистой пены (кривая 3).

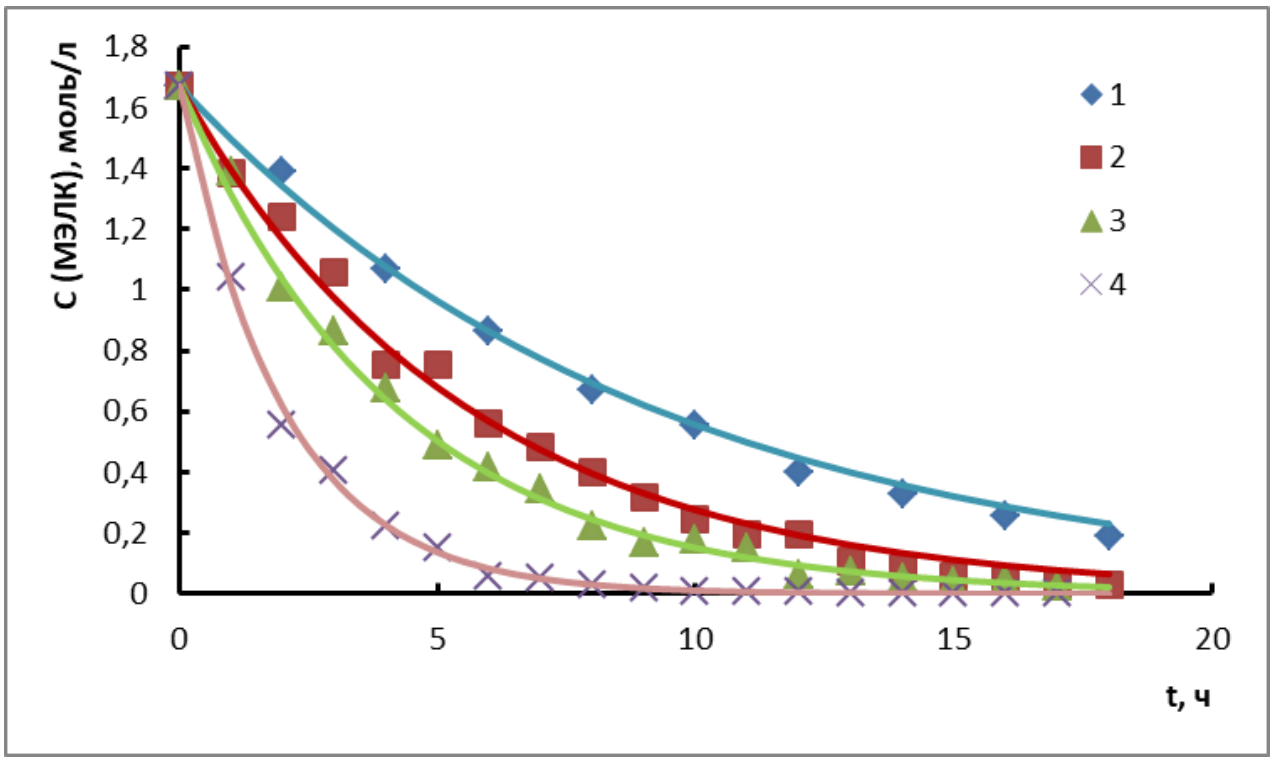


Рисунок 3.13 – Влияние различных режимов барботирования. Экспериментальные точки и аппроксимирующие кривые расходования МЭЛК при Т = 110 °С: полая колонна, подача воздуха в пузырьковом режиме, 5 мл/с, (кривая 1); колонна с насадкой с подачей воздуха 10 мл/с (кривая 2); режим динамической ячеистой пены (30 мл/с) (кривая 3); расходование МЭЛК в реакторе с мешалкой (кинетическая область, кривая 4)

Рассматривая ход кинетических кривых на рис. 3.13, видна явная зависимость скорости реакции от режима барботажа, что свидетельствует о значительном влиянии диффузии на этот процесс. Подобные зависимости обычно наблюдают, если реакция протекает в диффузионной или переходной области (кинетической / диффузионной).

Однако, анализ расходования исходных МЭЖК не дает ответа на вопрос о возможности влияния диффузионных факторов на последующие стадии процесса и на селективность образования целевого продукта окисления (ЭП). Для ответа на этот вопрос проанализировали корреляционную зависимость выхода эпоксидных соединений от конверсии двойных связей МЭЖК. представленную на рис. 3.14.

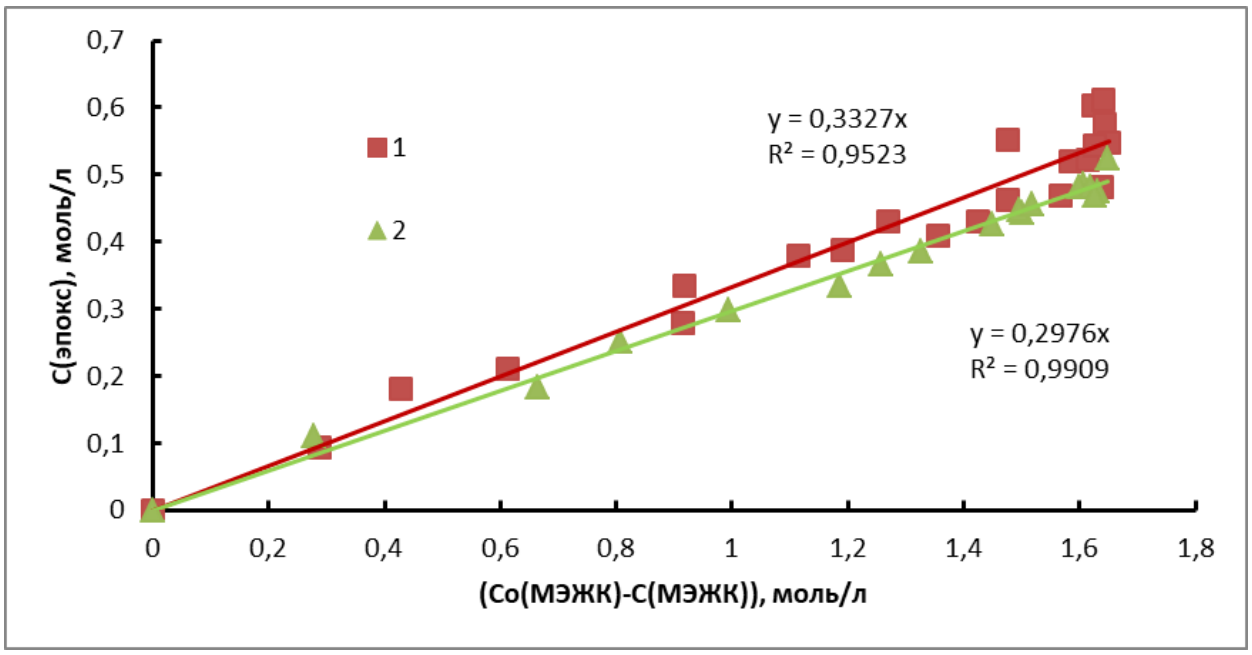


Рисунок 3.14 – Зависимости концентраций эпоксидных соединений от конверсии двойных связей МЭЖК в реакции окисления в разных режимах барботажа при Т= 110°С. Кривые: 1 – колонна с насадкой (подача воздуха 10 мл/с), 2 – колонна в режиме динамической ячеистой пены (подача воздуха 30 мл/с)

Нетрудно видеть, что наклон корреляционных кривых в представленных координатах пропорционален селективности образования эпоксидных соединений по двойным связям МЭЖК. При сравнении выходов ЭП при разных режимах барботирования, обнаружили статистически значимое изменение селективности образования эпоксидов, которое достигает 31 ± 2 % относительных.

Таким образом, можно заключить, что влияние режима барботирования сказывается не только на скоростях расходования исходного эфира, но и на скорости протекания других реакций исследуемого процесса [13].

3.2.2 Влияние режима барботирования на скорость процесса

Все кинетические кривые расходования МЭЛК (например, кривые, представленные на рис. 3.13) описываются кинетическим уравнением реакции первого порядка (уравнение 3.1)

$$-\frac{d[МЭЖК]}{dt} = k_{\Sigma} \cdot [МЭЖК] \qquad (3.1)$$

при значениях наблюдаемой константы скорости (k_{Σ}:), приведенных в таблице 3.2 под номерами 1, 2 и 3 соответственно.

Таблица 3.2 – Константы скорости расходования МЭЛК в разных режимах барботирования и разных температурах

№№	Приведенная скорость газа см/с	Т, °С	k_{Σ}, $ч^{-1}$	$k_г$, $ч^{-1}$	Коэффициент массоотдачи $(f \cdot \beta)$ $ч^{-1}$
1	1,6	110	0,07	0,5	0,08
2*	3,2	110	0,13*	0,5	0,18
3	9,6	110	0,28	0,5	0,5
4	3,2	100	0,06	0,22	0,07
5	4,8	100	0,09	0,22	0,13
6	6,4	100	0,12	0,22	0,24
7	3,2	110	0,08	0,5	0,10
8	4,8	110	0,13	0,5	0,18
9	6,4	110	0,18	0,5	0,28
10	3,2	120	0,09	1,1	0,13
11	4,8	120	0,16	1,1	0,24
12	6,4	120	0,24	1,1	0,43

2* – опыт проведен в колонном реакторе с насадкой.

Достоверность аппроксимации экспериментальных значений концентраций МЭЖК расчетными значениями была максимальной, равной (R^2 = 0,98). Значительное различие в численных значениях констант скоростей и хорошая аппроксимация кинетических кривых экспоненциальной зависимостью дает возможность выявить в суммарной константе скорости процесса (k_{Σ}) диффузионную ($f \cdot \beta$) и кинетическую ($k_г$) составляющие в соответствии с формулой для константы скорости процесса

в переходной области (уравнение 3.2). Наблюдаемая при этом константа скорости определяется как обратная сумма кинетического и диффузионного сопротивления:

$$k_{\Sigma} = \left(\frac{1}{k_r} + \frac{1}{f \cdot \beta} \right)^{-1} \qquad (3.2)$$

где k_{Σ} –наблюдаемая константа скорости химической реакции, $ч^{-1}$,

$k_г$ –кинетическая константа скорости, $ч^{-1}$

f -удельная поверхность раздела фаз, (соотношение поверхности к объему *S/V*)

(f·β) -коэффициент массоотдачи, $ч^{-1}$.

Конечно, для вычисления диффузионной составляющей необходимо знать кинетическую константу скорости (константу скорости в кинетической области протекания реакции, $k_г$). Поэтому, для оценки доли той или иной составляющих была проведена реакция окисления МЭЛК при Т = 110 °С в стеклянном реакторе с мешалкой при разных оборотах мешалки в режиме барботажа, который соответствовал бы режиму образования динамической ячеистой пены в колонном аппарате. В области, начиная с 300 $об·мин^{-1}$ и выше, кинетические кривые расходования МЭЛК налагались друг на друга, что свидетельствовало об отсутствии диффузионного торможения, т.е. подтверждало, что реакции протекает в кинетической области. Вычисленная константа скорости, равная 0,5 $ч^{-1}$ соответствовала кинетической константе ($k_г$) для данной температуры и позволяла описывать экспериментальные данные уравнением 1 с высокой достоверностью аппроксимации (R^2 = 0,97).

Далее провели серию опытов (см. опыты 4 – 12 в таблице 3.2) по окислению МЭЖК подсолнечного масла в аппарате колонного типа без насадки при барботаже воздуха снизу в интервале температур 100 – 120 °С. Подачу воздуха изменяли в пределах 5 – 20 мл/с, что соответствовало приведенной скорости газа (расход газа, отнесенный к площади свободного сечения аппарата), меняющейся в интервале 1,6 – 6,4 см/с. Во всех случаях контролировали расходование МЭЛК. Кинетические данные обрабатывали

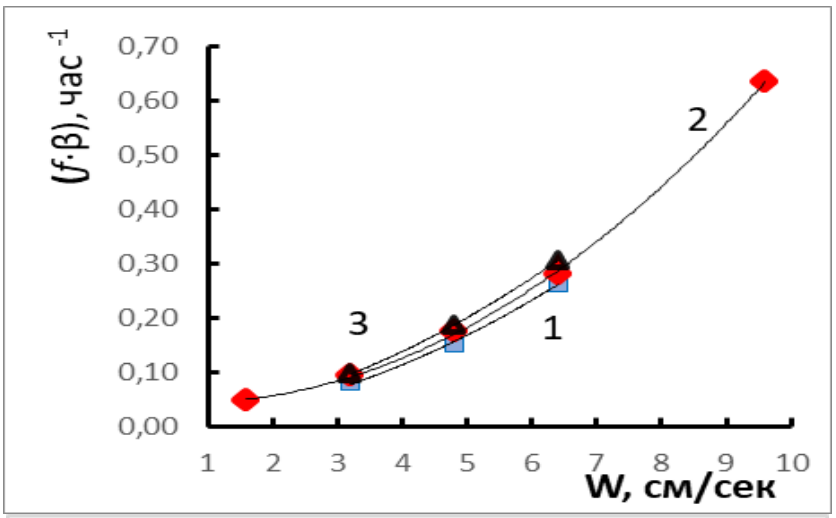
по дифференциальному уравнению, соответствующему реакции первого порядка, и вычисляли соответствующую суммарную константу скорости (k_{Σ}).

Для расчета коэффициента массоотдачи (f·β) необходимо знать константы скорости реакции в кинетической области при различных температурах ($k_{т}$). В литературе достаточно широко представлены термодинамические данные по окислению биодизеля. В частности, во многих работах сообщают, что наблюдаемая энергия активации окисления биодизеля кислородом воздуха без диффузионного осложнения колеблется в пределах 100 – 120 кДж/моль [15-18]. Используя ранее определенную константу ($k_{т}$) для 110°С и выбрав энергию активации, равную 110 кДж/моль, было рассчитано значение констант для других температур. Далее, по уравнению (2) был рассчитан коэффициент массоотдачи (f·β) кислорода для каждой температуры. Все экспериментально определенные и расчетные константы приведены в таблице 3.2.

3.2.3 Закономерности диффузии

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·β) с увеличением подачи воздуха, т.е. с пропорциональным изменением площади контакта фаз. Однако, оказалось, что в интервале температур 110 – 120 °С эта зависимость хорошо описывается полиномом второго порядка (см. рис. 3.15А и уравнение 3.3).

А



Б

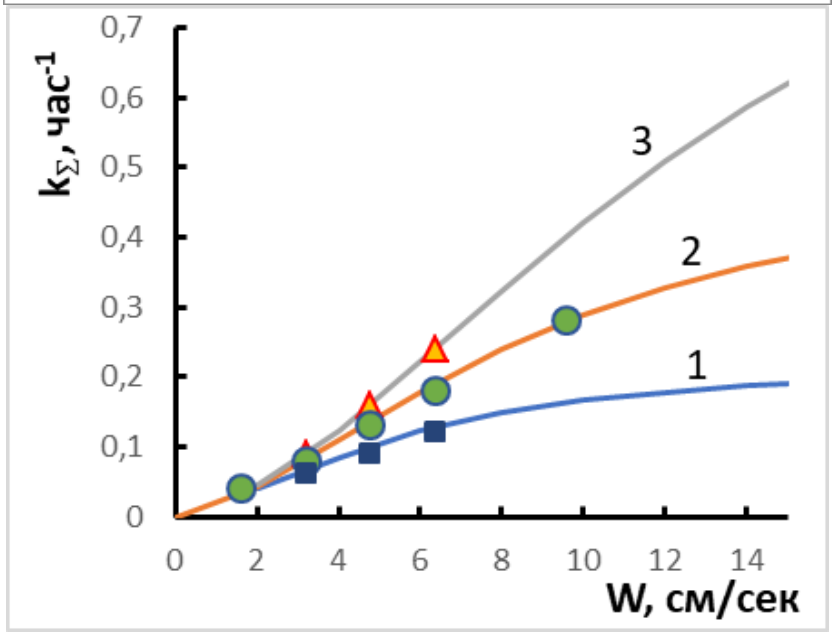


Рисунок 3.15 – Изменение коэффициента массоотдачи (f·β) (символы) и полиноминальные линии тренда (А) и зависимости суммарной константы скорости (k_Σ) (символы) и расчетные кривые по уравнению (2) (Б) в зависимости от приведенной линейной скорости барботируемого воздуха при температурах 100, 110 и 120 °С (кривые 1, 2 и 3, соответственно)

Полученные полиномы можно представить уравнениями 3.3

$$(f \cdot \beta) = \begin{cases} 0.0055 \\ 0.0055 \cdot W^2 \\ 0.005 \end{cases} + \begin{cases} 0.013 \\ 0.0091 \cdot W \\ 0.0082 \end{cases}, \text{ ч}^{-1} \qquad (3.3)$$

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).

Непропорциональное увеличение скорости диффузии свидетельствует о дополнительном увеличении поверхности контакта фаз при уменьшении размеров пузырьков, из-за увеличения скорости газового потока и перехода барботирования в режим динамической ячеистой пены. Увеличение коэффициента массоотдачи в случае применения насадки в колонном аппарате (см. таблицу 3.2 опыты 2 и 7), по-видимому, также связано с дроблением пузырьков при прохождении их через насадку.

Численные значения температурных коэффициентов диффузии (Q) оказались типичными для диффузионных процессов. Для разных скоростей барботажа и в интервале температур 100 – 120°С они находятся в одних и тех же пределах (Q = (11 ± 1) кДж/моль), подчиняясь аррениусовской зависимости (уравнение 3.4) вида:

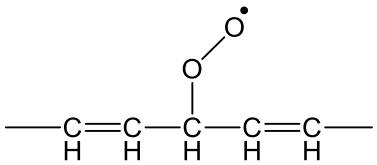
$$(f \cdot \beta)_T = (f \cdot \beta)_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \qquad (3.4)$$

где $(f \cdot \beta)_T$ – функциональная зависимость коэффициента массоотдачи $(f \cdot \beta)$ от температуры.

Экстраполяция данных по изменению суммарной константы скорости реакции окисления МЭЖК (k_Σ) с использованием уравнений 2 и 3 (рис. 3.15б) показывает, что достижение кинетического режима протекания реакции окисления при температурах 100, 110 и 120 °С возможно лишь при приведенных скоростях подаваемого воздуха, превышающих > 20, > 50 и > 80 см/сек, соответственно. Конечно, такие условия проведения реакции нецелесообразны, поскольку могут привести к условиям образования динамической неячеистой пены, образованию т. н. «пробкового» режима.[99]

Проведенный анализ кинетики эпоксидирования МЭЖК кислородом воздуха показал, что в случае применения барботажного реактора колонного типа реакции окисления протекают в переходной области. В зависимости от

режима барботажа кинетическое и диффузионное торможения могут быть сопоставимы (см. таблицу 3.2). Влияние диффузии кислорода, прежде всего, должно сказаться на стационарной концентрации образующихся пероксильных радикалов, которые определяют не только ход основной реакции образования эпоксидных соединений, но и в значительной степени влияют на селективность их образования. Следует иметь ввиду, что образующиеся пероксильные радикалы обладают относительно высокой стабильностью за счет вицинальных двойных связей:



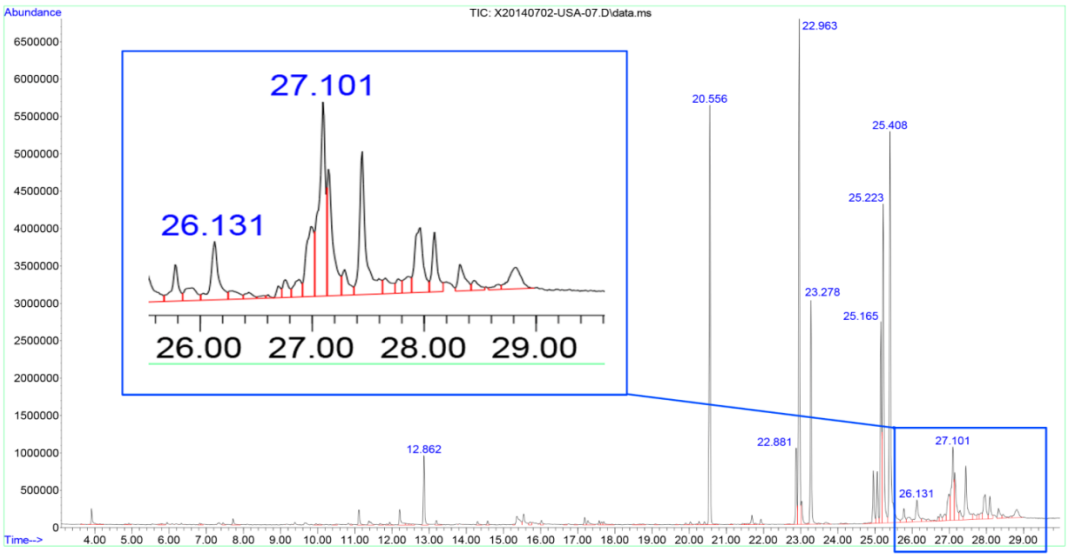
Учитывая взаимосвязь всех протекающих в реакционной зоне процессов [6], уменьшение скорости диффузии кислорода в реакционную массу понижает стационарную концентрацию этих радикалов, и, тем самым, уменьшается вероятность их рекомбинации или последующего взаимодействия с уже образовавшимися продуктами. Именно этим обстоятельством можно объяснить статистически значимое различие в селективности образования эпоксидных групп при разных режимах работы барботажной колонны, достигающее ≈ 31 % (см. рис. 3.14).

На качественном уровне определили, что в случае реакции, проведенной в пузырьковом режиме барботажа вязкость реакционной массы увеличивалась сильнее, чем в случае проведения процесса в режиме барботажа динамической ячеистой пены. Увеличение вязкости, вероятно, вызвано ростом числа побочных продуктов уплотнения в процессе окисления. В исходом сырье вязкость составляла 6,5±0,5 сП, что соответствует литературным данным [75-82]. Значение вязкости в эпоксидированном продукте до 50±2,5 сП.

Действительно, анализ хроматограмм продуктов эпоксидирования в различных режимах барботажа воздуха, но при их одинаковой (≈ 70 %) конверсии МЭЖК показал, что во всех случаях получается идентичная

картина соотношения и времен выхода соответствующих исходных веществ и основных продуктов их превращений (рисунок 3.16 А и Б).

А



Б

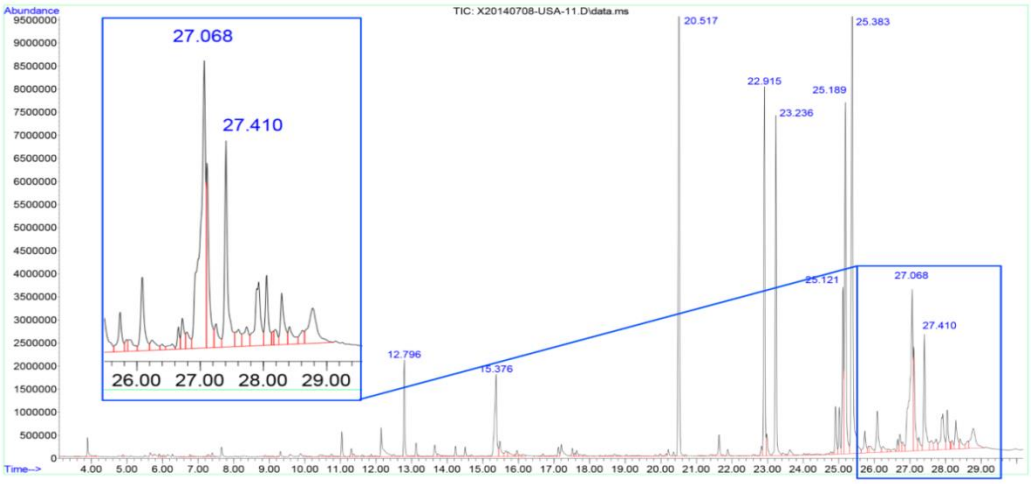


Рисунок 3.16 – Хроматограммы продуктов окисления МЭЖК при их ≈ 70% конверсии. Реакционная масса после окисления в пузырьковом режиме барботажа (А) и в режиме динамической ячеистой пены (Б). Времена удерживания компонентов: менее 20 мин – продукты деструктивного окисления непредельных компонентов МЭЖК; $C_{16/0}$ – 20.5 мин, $C_{18/0+1}$ – 22.9 мин; $C_{18/2}$ – 23.3 мин; эпоксидированные МЭЖК – 24.9-25.5 мин; свыше 26 мин – продукты упротнения

В любом случае ясно, что образование продуктов уплотнения снижает селективность эпоксидирования, другими словами – селективность процесса связана с влиянием диффузии. Этот факт можно объяснить различной

концентрацией пероксильных радикалов ($RO_2\cdot$) и других перекисных соединений (например, ROOH) в реакционной зоне:

– в случае $(f\cdot\beta) << (k_r)$ реакция образования пероксильных радикалов ($RO_2\cdot$) и, далее, гидропероксидов (ROOH) и эпоксидов происходит в пленке раздела фаз, а радикалы не выходят в ядро потока жидкой фазы, т.е. концентрация перекисных соединений в ядре потока низкая;

– однако, если реакция проходит в кинетической области, т. е. $(f\cdot\beta)>> (k_r)$, образование перекисных соединений и других продуктов в основном происходит в ядре потока.

В первом случае, создаются условия, подобные проведению процесса в реакторе вытеснения и реактором служит поперечное сечение пограничной пленки. Во втором случае, условия схожи с условиями проведения процесса в реакторе смешения, а реактором служит ядро жидкой фазы. Понятно, что в первом случае взаимодействие пероксильных радикалов с продуктами реакции минимально по сравнению со вторым случаем, когда наблюдаем пониженный выход эпоксидных соединений. В данной работе было показано, что диффузионная $(f\cdot\beta)$ и кинетическая составляющая (k_r) скорости реакции сопоставимы (см. таблицу 3.2), поэтому следует ожидать, что образование основных продуктов реакции может происходить как в пограничной пленке «газ/жидкость», так и в ядре потока.

Для оценки селективности процесса, изучалась зависимость выхода продуктов эпоксидирования от скорости подачи воздуха в систему. Ранее отмеченные закономерности были оцифрованы и представлены на рисунке 3.16.1. Было установлено, что при повышении линейной скорости барботажа селективность процесса снижается с 45% до 20%, что доказывает ранее предположенные гипотезы.

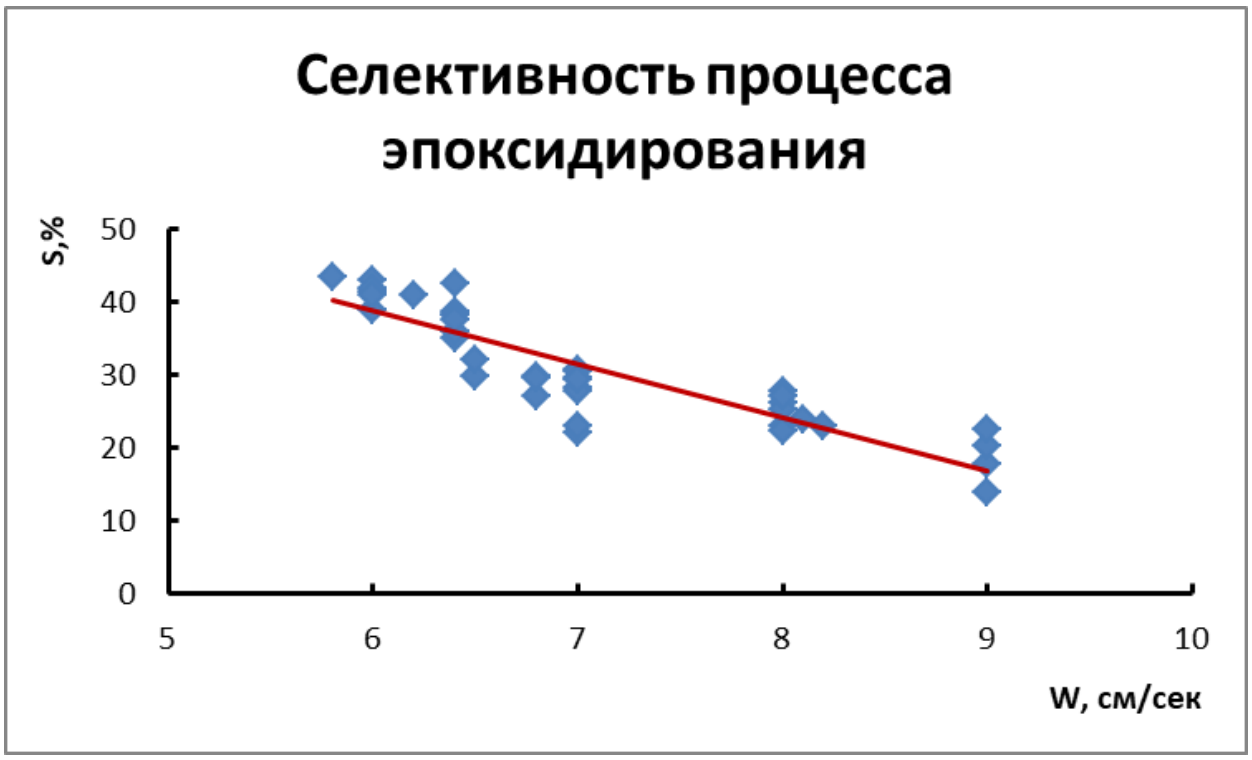


Рисунок 3.16.1 – Зависимость селективность образования эпоксидных соединений от линейной скорости барботажа

Для оценки доли продуктов, образовавшихся в перечисленных реакционных зонах, надо рассчитать или, по крайней мере, оценить удельную поверхность раздела фаз и толщину пленки над жидкой фазой реакционной смеси (см. п. 3.4.).

3.3 Разработка схемы превращений и кинетическая модель процесса

Задачей данного раздела являлась оценка реакций, сопровождающих процесс окисления МЭЖК кислородом воздуха, которые приводят к большому тепловыделению в результате окислительных превращений исходных веществ и их метаболитов. В конечном итоге, эти реакции определяют выбор параметра реактора и селективность образования в них тех или иных продуктов. Изучение протекающих процессов, связанных с большим тепловыделением особенно важно, если окисление протекает в области диффузионного контроля.

3.3.1 Обобщенная схема превращений и выбор ключевых реакций

В результате обзора литературных данных было выявлено, что основными реакциями, протекающими в процессе парциального окисления МЭЖК являются образование гидропероксидов (ГП), их деструкция с образованием альдегидов (А) с последующим образованием надкислот (Н) и эпоксидирование по двум механизмам (надкислотное и гидропероксидное эпоксидирование).

Действительно, по результатам анализа реакционной массы оксидата, полученного в результате проведения реакции эпоксидирования, зафиксировали образование гидропероксидов, эпоксидных производных МЭЖК, обнаружили присутствие продуктов деструктивного окисления (кислоты, альдегиды, эфиры с меньшей длиной углеводородной цепи и др.) Продуктами деструктивного окисления являлись альдегиды с числом атомов углерода 4÷8, кислоты 4÷8, дикарбоновые кислоты и их эфиры. Возможные реакции, протекающие в процессе эпоксидирования представлены в приложении 1.

Чтобы не анализировать протекание каждой из множества возможных экзо и эндо термических реакций, методами хроматографии, масс-спектрометрии, ИК и ЯМР-спектроскопии провели качественный анализ

состава реакционной массы в различные периоды процесса и на основании результатов попытались выявить основные направления побочных реакций, которые сопровождают основной процесс образования эпоксидных соединений.

Газовая хроматография – масс-спектрометрия. Данный метод анализа позволяет не только разделить компоненты и узнать массовый процент нахождения данного компонента в смеси, но и определить какой сигнал соответствует данному соединению. См. приложение 3. Типичные хроматографические кривые ГХ/МС анализа сопоставимы с ГХ анализом и процессе исследования нами было установлено соответствие хроматографических сигналов. В исходном сырье время удерживания основных компонентов: метиловый эфир пальмитиновой кислоты ($C_{16/0}$) – 21,5 мин; метиловые эфиры олеиновой ($C_{18/1}$) – 23,9 мин и стеариновой кислот ($C_{18/0}$) – 24,2 мин; метиловый эфир линолевой кислоты ($C_{18/2}$) – 23,7 мин.

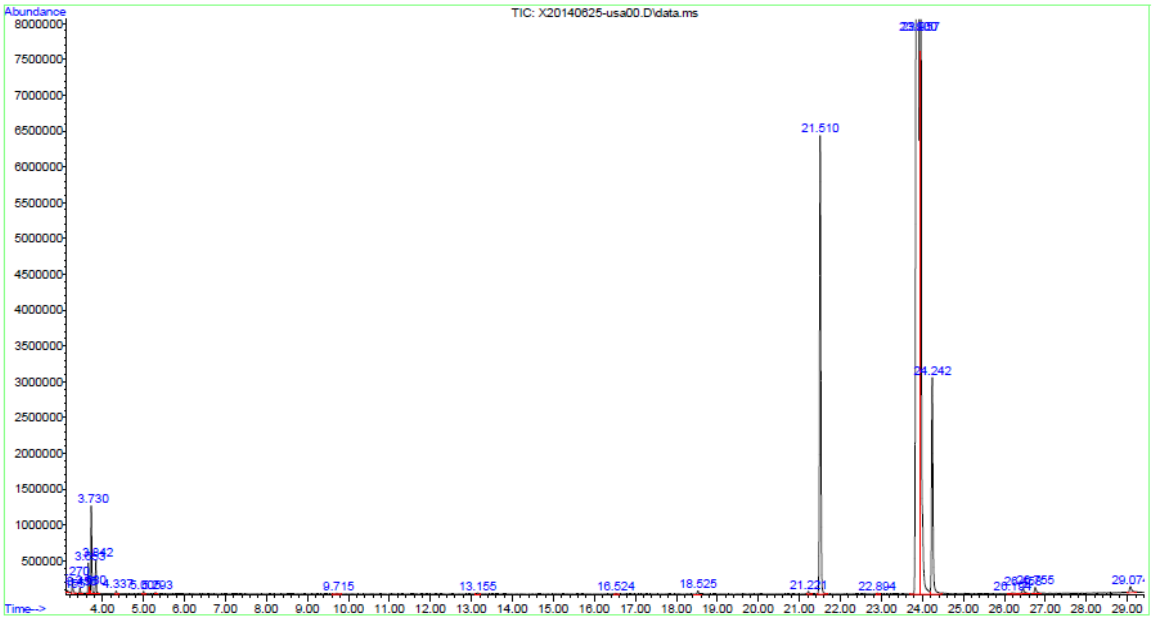


Рисунок 3.17 – Типичная хроматограмма исходного БД

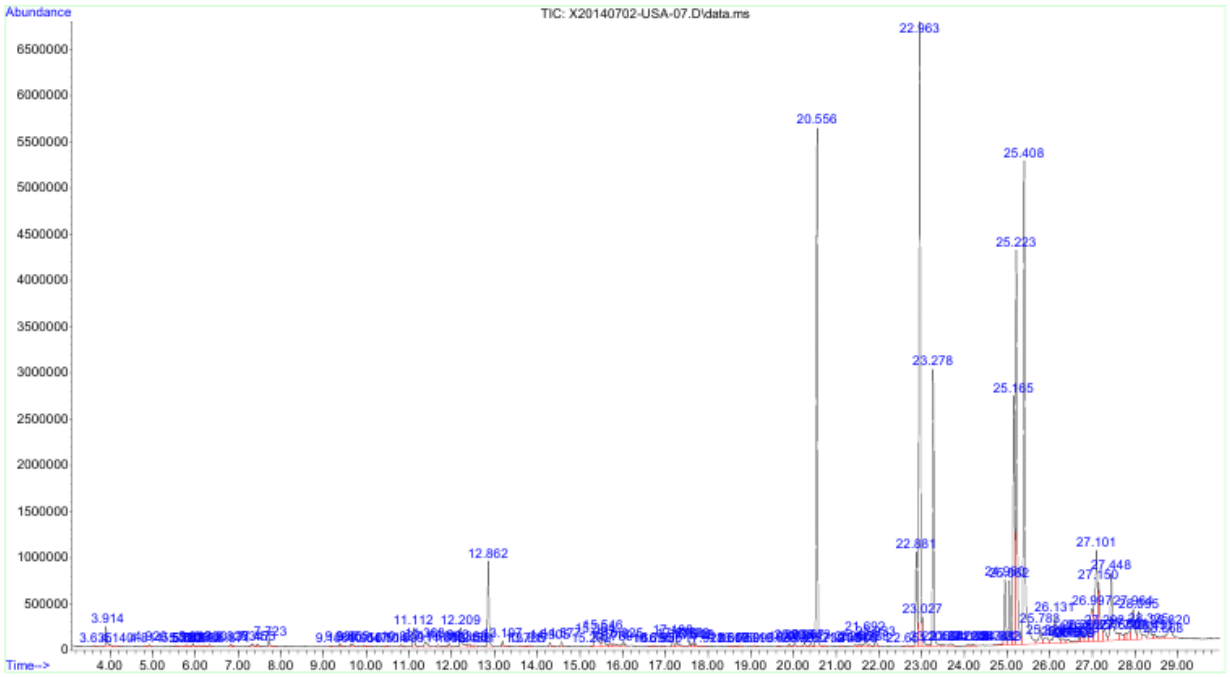


Рисунок 3.18 – Типичная хроматограмма конечной реакционной массы

По данным литературы [46-48] и библиотеки масс-спектров «Agilent» можем точно определить соответствие сигнала хроматографа и компонента. Масс-спектры компонентов МЭЖК представлены в приложении 3.

В процессе эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот образуются продукты деструктивного окисления, с разрывом двойных связей. Масс-спектры, по базе данных «Agilent», с достаточной точностью 78-99% позволили определить продукты деструктивного окисления МЭЖК, которые в основном уносились с потоком воздуха из реакционной массы. Продукты, уносимые с потоком воздуха, составили 1-2% масс от массы загрузки. Продуктами деструктивного окисления являлись альдегиды с числом атомов углерода 4÷8, кислоты 4÷8, дикарбоновые кислоты и их эфиры. Реакции, протекающие в процессе эпоксидирования представлены в приложении 1. Хроматограмма уносимой массы представлена на рисунке 3.19.

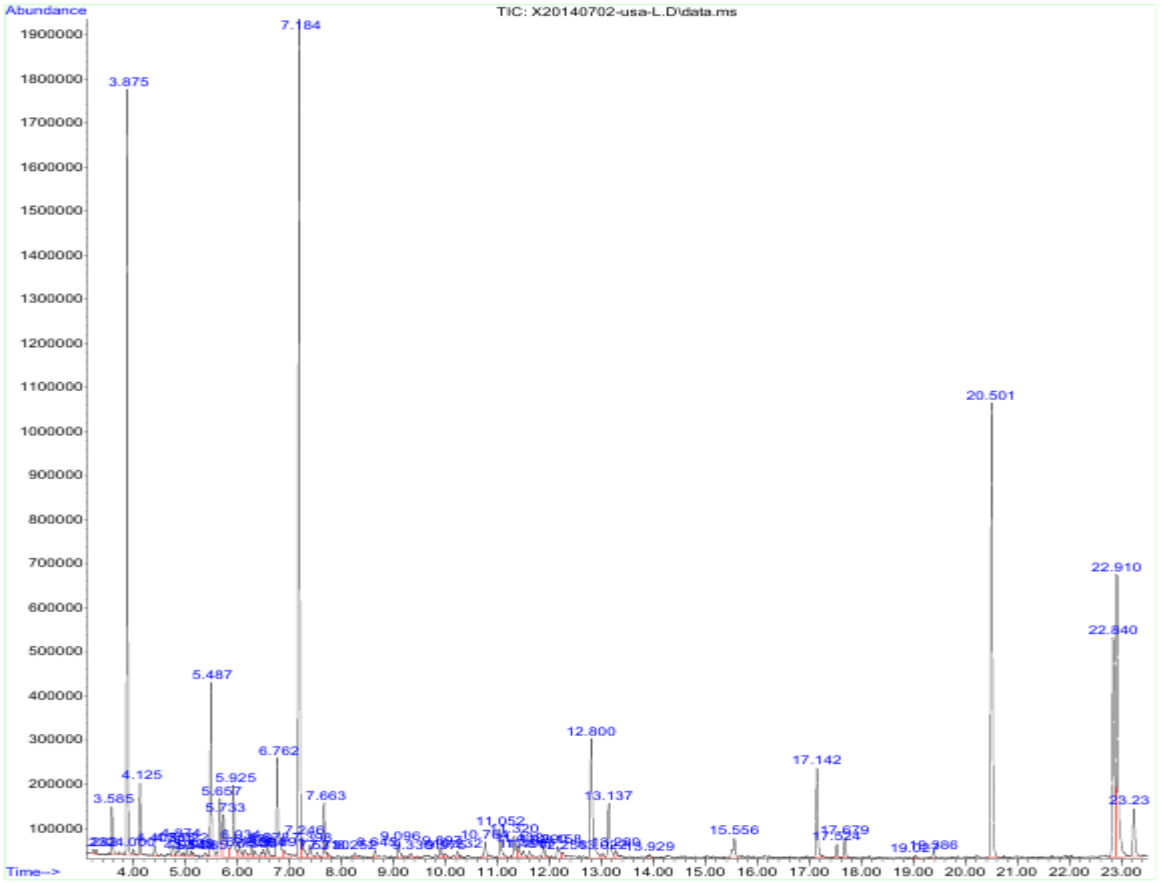


Рисунок 3.19 – Хроматограмма потока, уносимого воздухом при барбатаже

Характерные пики с временем удерживания менее 12 минут соответствуют продуктам деструктивного окисления. По результатам масс-спектроскопии установлены следующие соединения: 3,875 – гексеналь; 5,487 – гептеналь; 6,762 – октеналь; 7,184 – гексановая кислота; 7,663 – октановая кислота.

Таким образом, хроматографический анализ реакционной массы показал, что в развитом процессе окисления (примиерно до 50% крнверсии исходных МЭЖК) и в конце процесса начинают протекать реакции расщепления С-С связей с образованием соотвтетствующих альдегидов и кислот.

ИК-спектрометрия. В качестве типового сырья для проведения остальных анализов выбрали МЭЖК, полученные из подсолнечного масла. На рис.3.20-3.21. представлены спектры МЭЖК, а так же продуктов окислительной модификации. На рис.3.20. представлен ИК-спектр. В спектре

четко видна характерная полоса валентных колебаний карбонильной группы СО при 1742 см$^{-1}$.

Валентным колебаниям сложноэфирной связи С–О соответствует полоса 1170 см$^{-1}$. Полосы колебаний при 2924, 2855 и 1462см$^{-1}$ следует отнести к асимметричным, симметричным и ножничным валентным колебаниям метиленовых групп.[49]

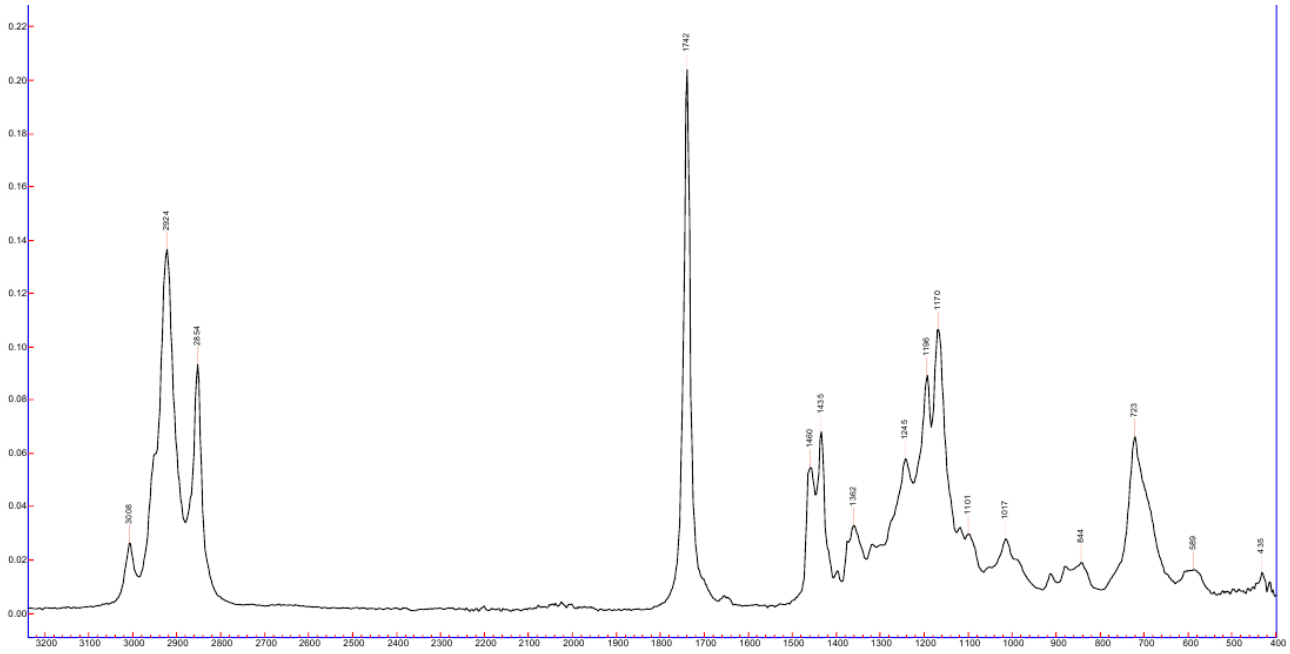


Рисунок 3.20 – ИК-спектр МЭЖК

В спектре ЭМЭЖК по сравнению с исходным отсутствуют полосы 3011 см$^{-1}$, 1654 см$^{-1}$, 911 см$^{-1}$, что подтверждает прошедшую реакцию по двойной связи. Появляется полоса 3100-3600 см$^{-1}$ (ОН-группы), а также отдельные полосы 1112 см$^{-1}$, 980 см$^{-1}$, 883 см$^{-1}$, сопровождающиеся общим подъемом базовой линии в области 1400-400 см$^{-1}$ (возможно, остатки воды, неорганических соединений). Для эпоксидных циклов наиболее характерны полосы поглощения 1260-1240 см$^{-1}$ и 830-890 см$^{-1}$. Первый интервал в спектре конечного продукта содержит интенсивные полосы сложного эфира исходного биодизеля, поэтому вероятно полосы эпоксидных звеньев не проявляются на их фоне. Полосу 883 см$^{-1}$ можно отнести к колебаниям экпоксидного цикла. Полосы в области 1112 и 980 см$^{-1}$ по литературным [50] данным могут встречаться в спектре эпоксидов, но указывается, что их

отнесение к эпоксидным звеньям неоднозначно и они не могут быть использованы как характеристические полосы эпоксигрупп.

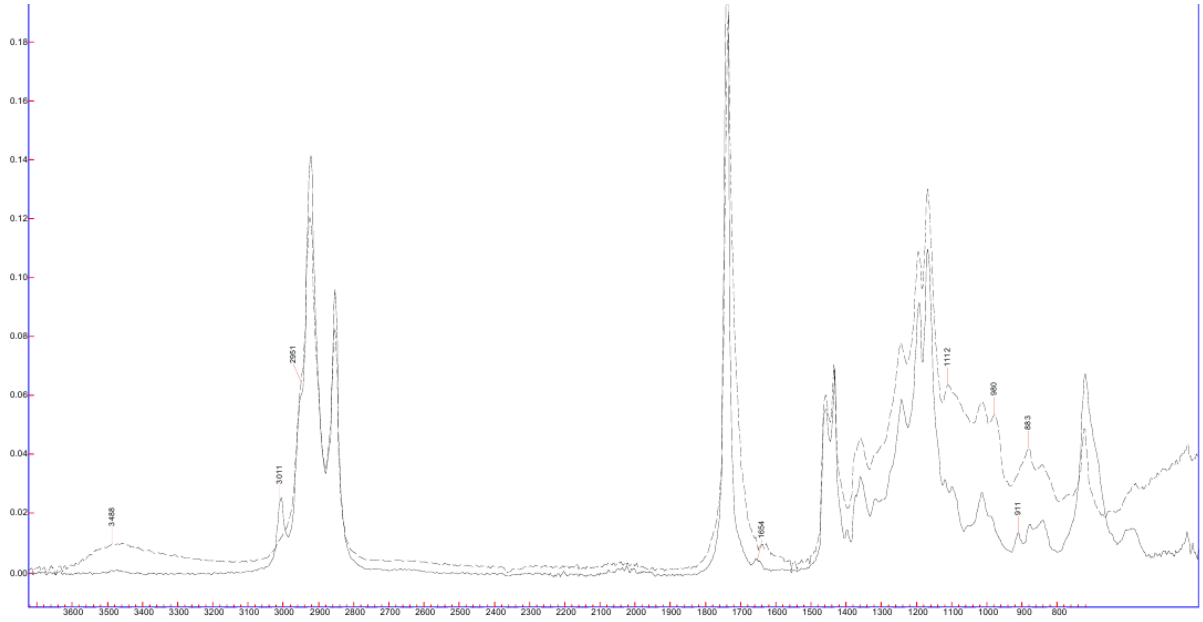


Рисунок 3.21 – ИК-спектр реакционной массы после проведения процесса

Полученные результаты анализа ИК спектров реакционной массы в разные периоды протекания процесса с одной стороны подтвердили образование эпоксидных групп, но в период достижения ими высоких концентраций начинают появляться новые карбонильные соединения типа альдегидов, что должно сопровождаться большим тепловыделением.

ЯМР – спектроскопия. По данным ЯМР спектрам исходного сырья в своем составе имеют следующие функциональные группы -OCH_3, -CH_2-, -CH_3, -CH=CH-[51]. Наиболее интересующие протоны с химическим сдвигом 5,30-5,35 ppm, которые находятся при углероде с двойной связью -CH=CH-. В ходе реакции данные пики постепенно убывают с увеличением степени конверсии двойных связей.

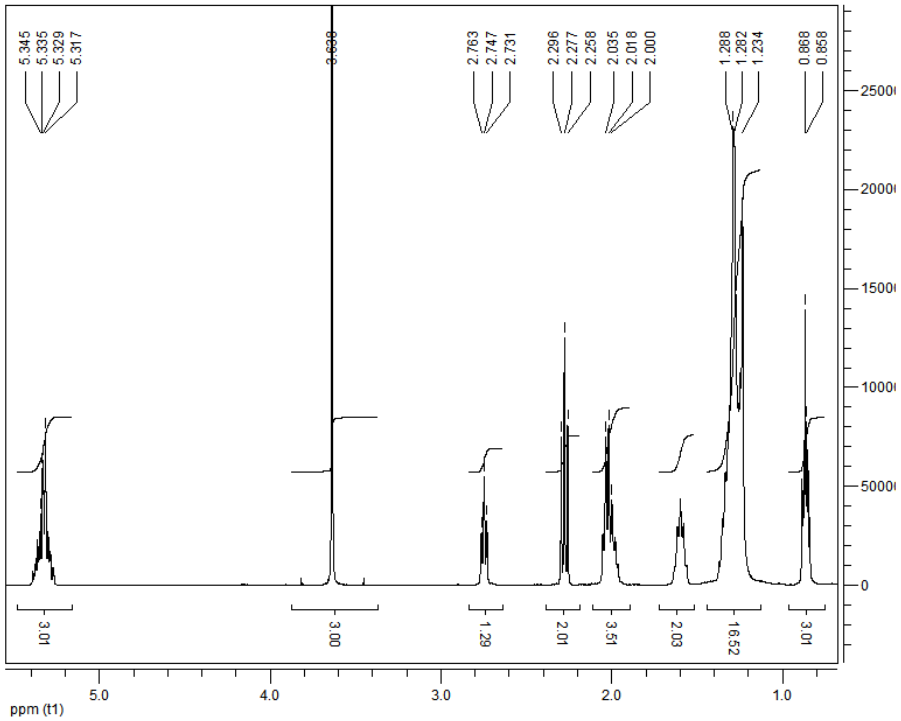


Рисунок 3.22 – ЯМР ^{1}Н-спектр МЭЖК

Спектр C^{13} был необходим для полного сравнения исходных и конечных продуктов. Это позволило точно определить и доказать наличие эпоксидных групп в продукте. См. рис.3.23.

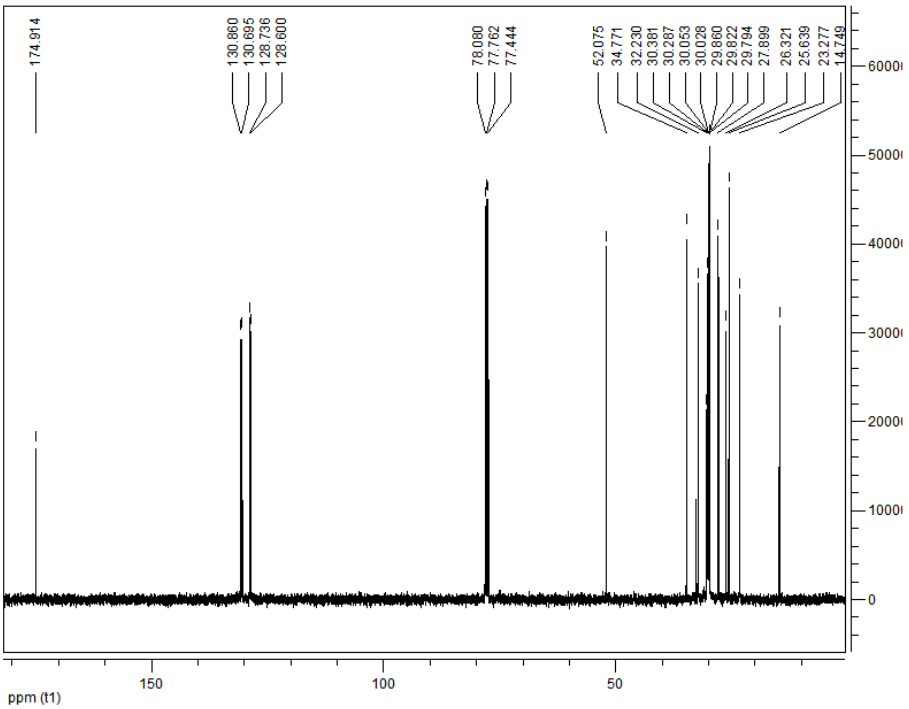


Рисунок 3.23 – ЯМР ^{13}С-спектр МЭЖК

По данным ЯМР спектрам оксидата в своем составе имеют следующие функциональные группы -OCH_3,-CH_2-,-CH_3,-CH=CH-, а так же

появляются пики протонов характерных для эпоксидных групп (-C**H**(O)C**H**-) с химическим сдвигом 2,81-2,84 ppm.[52] Протоны с химическим сдвигом 5,30-5,35 ppm, которые находятся при углероде с двойной связью -C**H**=C**H**-, дают пик со значительно меньшей площадью, что так же свидетельствует о прошедшей реакции по двойной связи. См.рис.3.24.

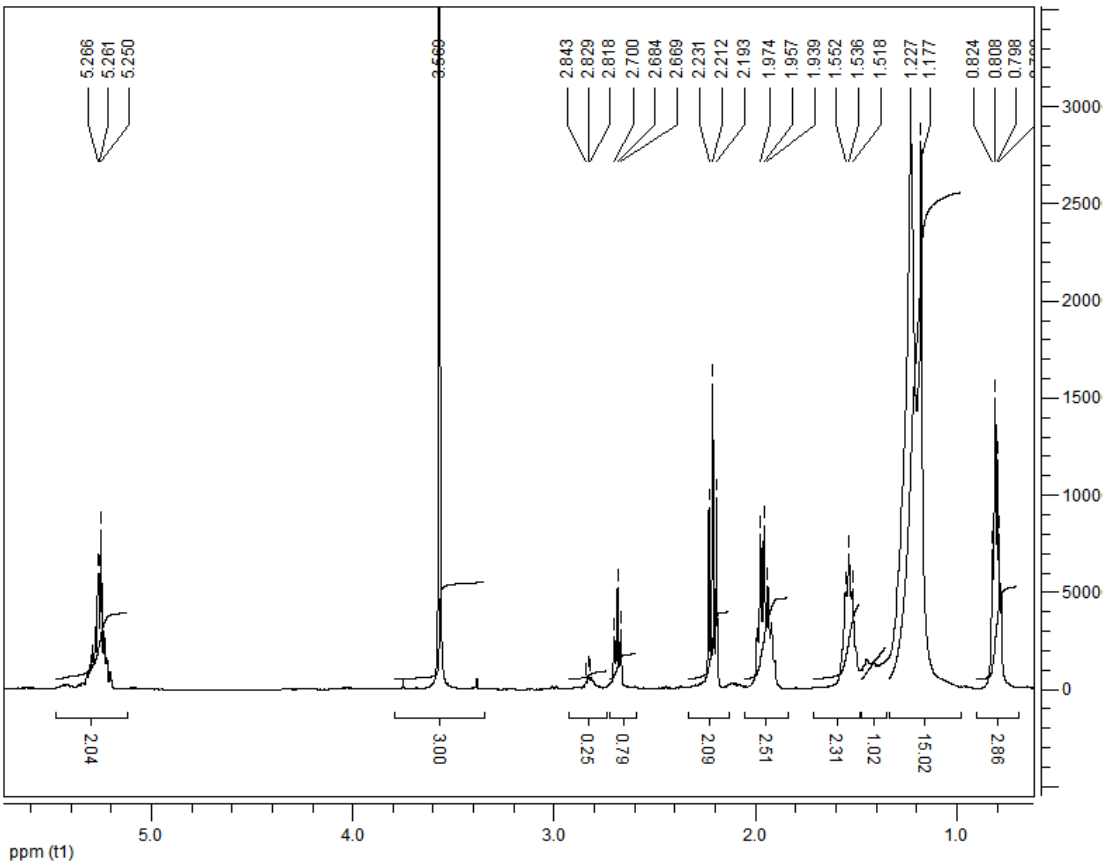


Рисунок 3.24 – ЯМР ^{1}H-спектр ЭМЭЖК

На спектрах ^{13}C, так же присутствуют сигналы свидетельствующие о наличии эпокси- групп (рис.3.25.) с химическим сдвигом 57-58 ppm.

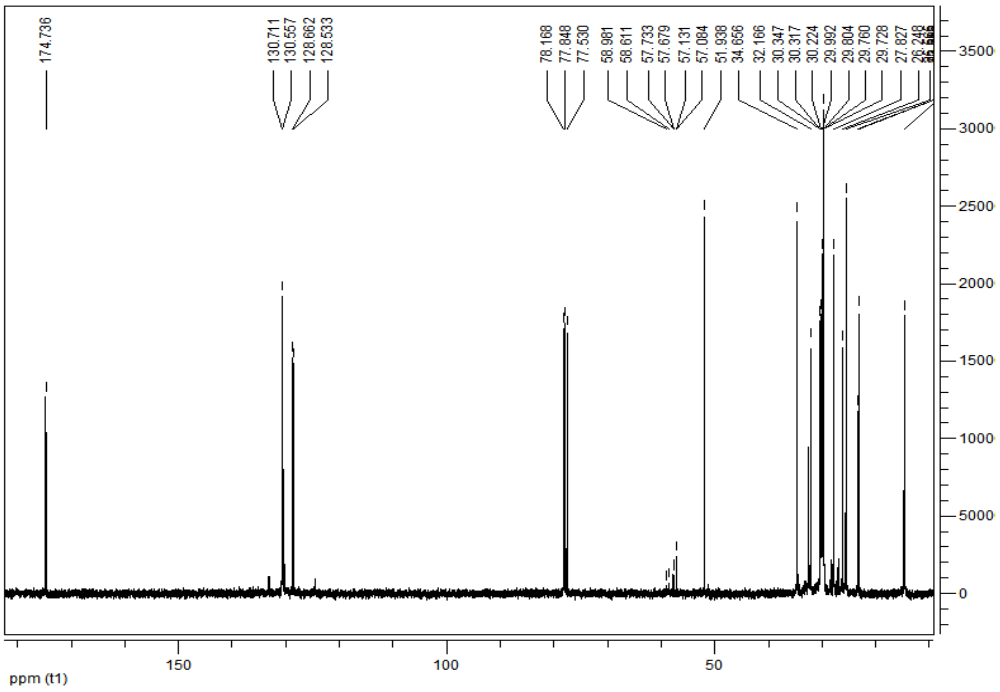


Рисунок 3.25 – ЯМР ^{13}С-спектр ЭМЭЖК

На основании использованных методов в реакционной массе помимо основного продукта – эпоксидированного МЭЖК, присутствуют продукты деструктивного окисления (кислоты, альдегиды, эфиры с меньшей длиной углеводородной цепи и др.)

На основании анализа реакционной массы оксидата, полученного в результате проведения реакции эпоксидирования, были выделены ключевые компоненты для разработки схемы превращений: метиловый эфир олеиновой кислоты ($С_{18/1}$), метиловый эфир линолевой кислоты ($С_{18/2}$), 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 превращений исходных МЭЖК разделили на 2 части. В составе каждой из частей присутствуют реакции, протекающие с исходными реагентами. содержащими одну и две двойные связи соответственно. По представленной схеме на первой стадии протекает реакция окисления $С_{18/1}$ и $С_{18/2}$ до соответствующих гидропероксидов (ГП). ГП в свою очередь подвергаются дальнейшему окисдению с разрывом двойной связи. Окисление протекает до образования альдегидов, которые были обнаружены

в оксидате. Альдегиды в присутствии кислорода доокисляются до надкислот (Н). ГП и Н являются основными эпоксидирующими 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 (К).

На основе проведенного анализа процесса, мы предположили протекание как самих реакций эпоксидирования, так различных и сопровождающих реакций, протекание которых подтвердили физико-химические анализы. При этом необходимо было оценить возможность теплопоглощения или тепловыделения во время протекания основного процесса. Для этой цели мы провели расчет энтальпии образования (ΔH) и энергии Гиббса (ΔG) посредством квантово-химических расчётов (КХР). Все реакции представлены в приложении 1. Величина ΔH указывает на тепловой эффект каждой реакции. Оказалось, что все предположенные реакции окисления являются экзотермическими, что согласуется с экспериментальными данными. Наибольший вклад в тепловой эффект вносят реакции окисления с деструкцией исходного вещества.

Расчеты были проведены в программном пакете Gaussian с использованием метода теории функционала плотности (DFT) на уровне B3LYP [19]. Этот метод был выбран в силу достаточно высокой точности по сравнению с эмпирическими методами. Уровень

B3LYP является наивысшим среди уровней DFT, используемый программой Gaussian, а базисный набор выбран таким образом, чтобы сохранить управляемость расчетов, но при этом не снизить точность описания физической ситуации. Поскольку в реальном процессе протекающие реакции весьма многочисленны, то для оценки ΔG и ΔH брались схожие по типу реакции. Основные реакции соответственно схеме так же разделены на 2 направления: реакции с метиловым эфиром олеиновой и линолевой кислотоми.

Таблица. 3.3 – Значения энергии Гиббса и энтальпии отдельных реакций

№пп	**Реакция**	**ΔG, кДж/моль**	**ΔH, кДж/моль**
1	C18/1 → HP18/1	-100,56	-22,93
2	C18/2 → HP18/2	-160,90	-105,73
3	HP18/1 → A + A	-435,40	-472,35
4	HP18/2 → A + A	-375,83	-364,10
5	A → P	-207,57	-159,22
6	HP18/1 + C18/1 → EP + EP	-40,45	-114,61
7	HP18/2 + C18/1 → EP + EP	-30,19	-49,42
8	HP18/1 + C18/2 → EP + EP	-90,53	-132,23
9	HP18/2 + C18/2 → EP + EP	-80,26	-67,04
10	P + C18/1 → EP + K	-132,09	-153,82
11	P + C18/2 → EP + K	-182,17	-171,44
12	EP → A + K	-365,87	-371,98
13	C18/1 + K → PP	-	-
14	C18/2 + K → PP	-	-
15	A → PP	-	-
16	P → K	-	-
17	K → PP	-	-

3.3.2 Выбор ключевых реакций и математическая модель реакций

Известно, что реакции в процессе эпоксидирования МЭЖК существенный вклад в протекание процесса приносит диффузия газообразного кислорода в реакционную массу, находящуюся в жидкой фазе. В процессе разработки математической модели описания процесса все реакции с участием кислорода вместо истинной константы реакции используем наблюдаемую константу – константу окисления.

Согласно приведенной выше схеме превращений, уравнения скоростей реакций, протекающих в процессе эпоксидирования МЭЖК, можно представить следующим образом.

Перечень реакции (3.5-3.21) и соответствующие кинетические уравнения (3.22-3.30) представлены ниже.

$$R_1 = k_1 \cdot [C18/1] \quad (3.5)$$

$$R_2 = k_2 \cdot [C18/2] \quad (3.6)$$

$$R_3 = k_3 \cdot [HP18/1] \quad (3.7)$$

$$R_4 = k_4 \cdot [HP18/2] \quad (3.8)$$

$$R_5 = k_5 \cdot [A] \quad (3.9)$$

$$R_6 = k_6 \cdot [HP18/1] \cdot [C18/1] \quad (3.10)$$

$$R_7 = k_7 \cdot [HP18/2] \cdot [C18/1] \quad (3.11)$$

$$R_8 = k_8 \cdot [HP18/1] \cdot [C18/2] \quad (3.12)$$

$$R_9 = k_9 \cdot [HP18/2] \cdot [C18/2] \quad (3.13)$$

$$R_{10} = k_{10} \cdot [P] \cdot [C18/1] \quad (3.14)$$

$$R_{11} = k_{11} \cdot [P] \cdot [C18/2] \quad (3.15)$$

$$R_{12} = k_{12} \cdot [EP] \quad (3.16)$$

$$R_{13} = k_{13} \cdot [C18/1] \cdot [K] \quad (3.17)$$

$$R_{14} = k_{14} \cdot [C18/2] \cdot [K] \quad (3.18)$$

$$R_{15} = k_{15} \cdot [A] \quad (3.19)$$

$$R_{16} = k_{16} \cdot [P] \quad (3.20)$$

$$R_{17} = k_{17} \cdot [K] \quad (3.21)$$

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

$$d[C18/1]/dt = -R_1 - R_6 - R_7 - R_{10} - R_{13} \quad (3.22)$$

$$d[HP18/1]/dt = R_1 - R_3 - R_6 - R_8 \quad (3.23)$$

$$d[C18/2]/dt = -R_2 - R_8 - R_9 - R_{11} - R_{14} \quad (3.24)$$

$$d[HP18/2]/dt = R_2 - R_4 - R_7 - R_9 \quad (3.25)$$

$$d[A]/dt = 2 \cdot R_3 + 2 \cdot R_4 - R_5 + R_{12} - R_{15} \quad (3.26)$$

$$d[P]/dt = R_5 - R_{10} - R_{11} - R_{16} \quad (3.27)$$

$$d[EP]/dt = 2 \cdot R_6 + 2 \cdot R_7 + 2 \cdot R_8 + 2 \cdot R_9 + R_{10} + R_{11} - R_{12} \quad (3.28)$$

$$d[K]/dt = R_{10} + R_{11} + R_{12} - R_{13} - R_{14} + R_{16} - R_{17} \quad (3.29)$$

$$d[PP]/dt = R_{13} + R_{14} + R_{15} + R_{17} \quad (3.30)$$

Таблица 3.4 – Начальные условия для моделирования: концентрация исходных компонентов, содержащих двойную связь

МЭЖК	**C18/1, моль/л**	**C18/2, моль/л**
Подсолнечный	0,167	2,224
Рапсовый	1,762	0,573
Оливковый	2,133	0,597

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.

Таблица 3.5 – Значение констант скоростей реакций при температуре 120°С и атмосферном давлении

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

Различие исходных МЭЖК заключается в содержании реакционноспособных реагентов. Соотношение компонентов С18/1 и С18/2 оказывает значительное влияние на процесс эпоксидирования МЭЖК. В процессе эпоксидирования сырья, где концентрация С18/1 значительно превышает концентрацию С18/2, наблюдается значительное увеличение селективности и выхода эпоксидных соединений. Например, такими видами сырья является метиловые эфиры, полученные из рапсового и оливкового

масла. Процесс, проведенный на подсолнечном биодизеле, значительно менее селективный. [4]

Проверка адекватности полученной модели эпоксидирования МЭЖК. Проверка кинетической модели на адекватность осуществляли визуально-графическим способом, а также вычислением среднеквадратичного отклонения расчетных концентраций основных веществ от наблюдаемых (экспериментальных).

На рисунке 3.26 представлены кинетические кривые зависимости концентрации исходных компонентов и целевого продукта эпоксидных соединений.

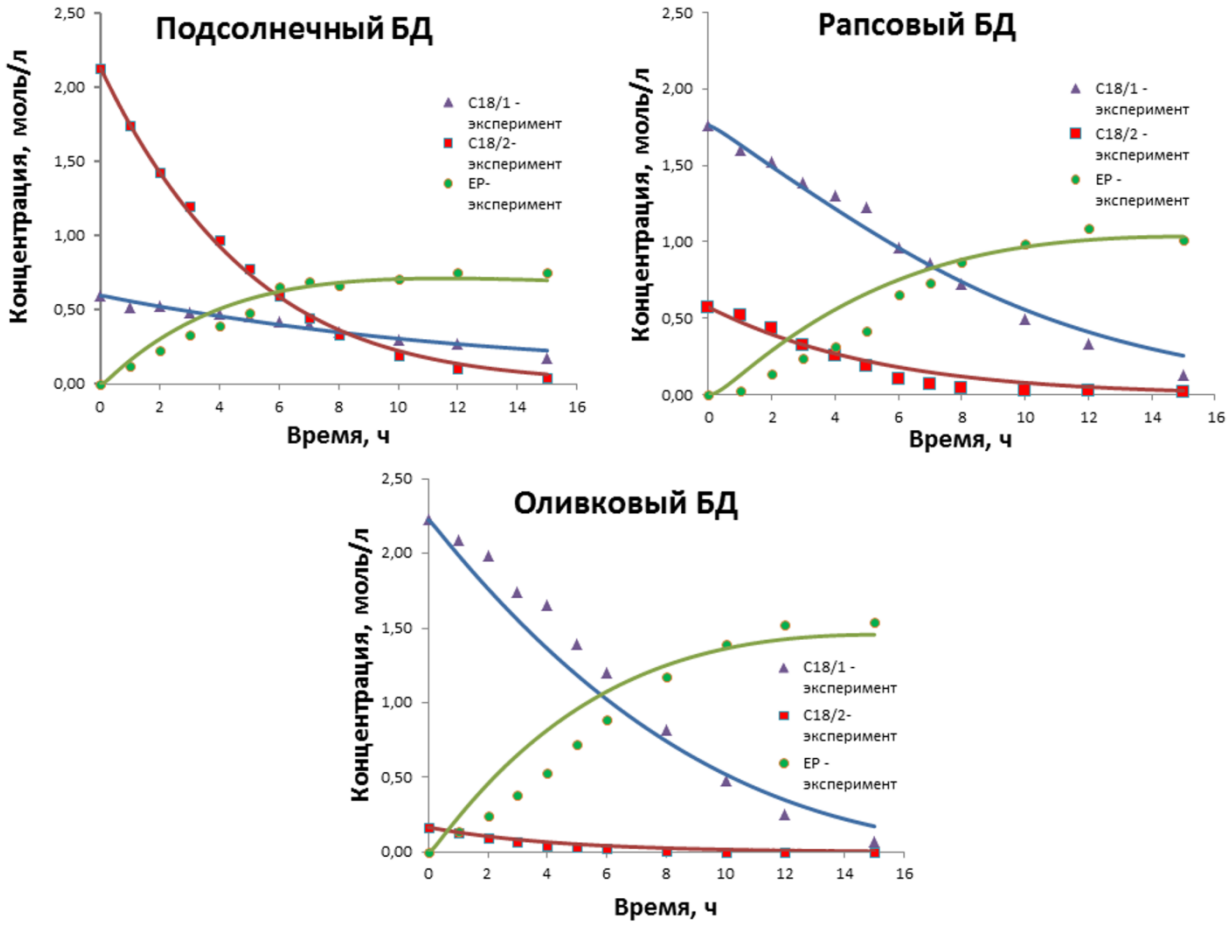


Рисунок 3.26 – Экспериментальные точки и расчетные кривые изменения концентрации исходных веществ и целевого продукта во времени для разных видов сырья

Как можно видеть, в целом графики повторяют наблюдаемый профиль концентраций. Проверка модели на адекватность проводилась посредством сравнения рассчитанных по модели значений концентраций компонентов смеси на трех видах сырья. Для каждого сырья модель адекватно описывает зависимость концентраций от времени, в целом, погрешность расчетов по модели не превышает ±6%.

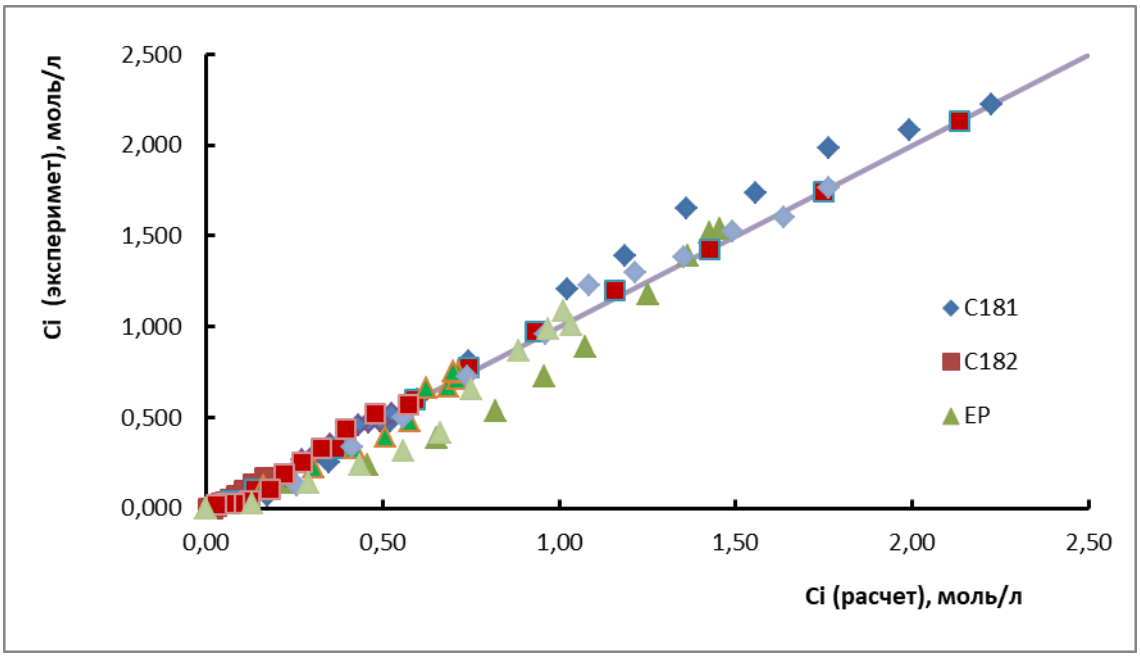


Рисунок 3.27 – Корреляция экспериментальных и расчетных значений концентраций компонентов биодизеля

Корреляцию экспериментальных и расчётных значений концентраций проводили с помощью метода наименьших квадратов (метод НМК).

3.3.3 Расчет тепловыделения в процессе эпоксидирования

Расчет теплового баланса процесса является важной практической задачей. В результате термодинамических расчетов проведенных нами и описанных в п. 3.6 были получены значения тепловых эффектов реакций. Исходя из схемы превращения тепловой эффект в каждый момент времени проведения процесса рассчитывали по формуле:

$$\frac{dQ\ \text{х. р.}}{dt} = \left(\sum_{i=1}^{n} R_i \cdot \Delta H_i\right)\frac{dX}{dt}\ , \qquad (3.31)$$

где n – число реакций

R_i – скорость i-той реакции

ΔH_i – тепловой эффект i-той реакции

Для получения суммарного теплового эффекта необходимо проинтегрировать выражение по времени проведения процесса. Результаты, полученные при расчете теплового эффекта представлены на рисунке 3.28.

$$Q\ \text{х. р.} = \int_{X=0}^{X=X\ \text{х.р.}} \left(\sum_{i=1}^{n} R_i \cdot \Delta H_i\right) dX\ , \qquad (3.32)$$

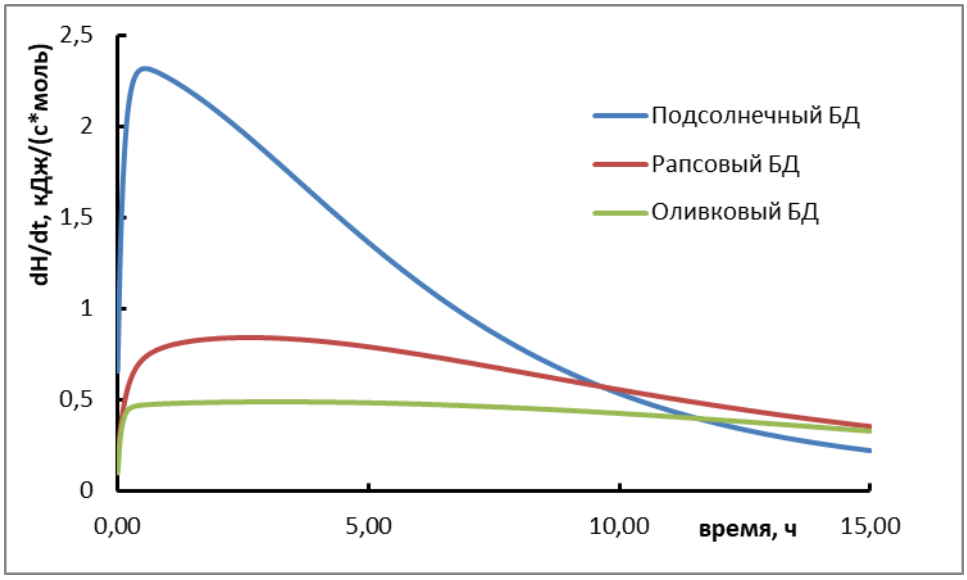


Рисунок 3.28 – Дифференциальное тепловыделение в процессе эпоксидирования биодизеля, полученного из подсолнечного, оливкового и рапсового масла

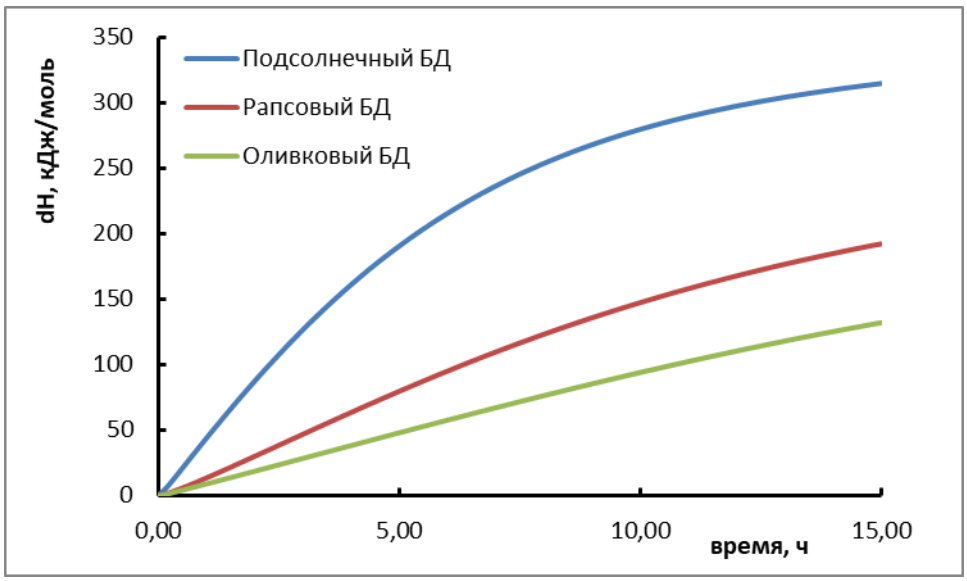


Рисунок 3.29 – Интегральное тепловыделение в процессе эпоксидирования биодизеля, полученного из подсолнечного, оливкового и рапсового масла

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, так же 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.

Таким образом, подводя итог вышесказанному, можно тезисно обозначить ключевые позиции, необходимые для дальнейшей разработки технологии эпоксидирования МЭЖК.

1. Ключевой реакцией разработанной модели процесса эпоксидирования биодизеля в присутствии молибденового катализатора является реакция окисления непредельных соединений С18/1 и С18/2 до гидропероксидов данных соединений, так как является лимитирующей.

2. Целевые продукты – эпоксиды – образуются по двум возможным путям: гидроперекисный и надкислотный, что учтено при формировании

схемы превращений веществ в процессе эпоксидирования биодизеля в присутствии молибденового катализатора.

3. Основной вклад в тепловой эффект процесса вносят реакции окислительной деструкции при разрыве двойной связи с образованием альдегидов.

4. Разработанная посредством формализации схема превращений веществ процесса эпоксидирования биодизеля, учитывает превращения псевдокомпонентов и индивидуальных веществ как в основных реакциях (окисления, эпоксидирования), так и в побочных (образование побочных продуктов – диэфиров, продукты димеризации, продукты сшивки двойных связей).

5. Разработанная модель с точностью 88-95% описывает экспериментальные данные по изменению концентрации исходных веществ С18/1 и С18/2 и целевого продукта – эпоксидных соединений. Разработанная кинетическая модель процесса эпоксидирования биодизеля в присутствии молибденового катализатора может быть использована для разработки непрерывного процесса эпоксидирования МЭЖК.

3.4 Расчет реактора колонного типа процесса производства эпоксидированных МЭЖК

Для оценки доли продуктов, образовавшихся в перечисленных реакционных зонах, надо рассчитать или, по крайней мере, оценить удельную поверхность раздела фаз и толщину пленки над жидкой фазой реакционной смеси.

3.4.1 Расчет гидродинамических параметров реактора

Прежде всего, следует выбрать методики расчетов, пригодные для обработки данных барботажа в описанном выше реакторе. Было зафиксировано, что уже при линейной скорости потока воздуха выше 3 ~ 4 см/сек наблюдаем пенный слой, образованны газовыми пузырями с небольшим разбросом по размерам. Количество крупных газовых включений не велико. По-видимому, нелинейное увеличение коэффициента массоотдачи ($f \cdot \beta$) в зависимости от линейной скорости газового потока (см. рис. 3.15 А) связано с развитием турбулентных пульсаций [16], приводящих к разрушению газовых пузырей. С другой стороны, существование подобных пульсаций показывает, что газосодержание ($\varphi_г$) (в нашем случае – 0,4 – 0,6) пока не достигло граничного значения ($\varphi_г < \varphi_{гр}$), поэтому средний диаметр пузыря можно принять равным диаметру пузыря в момент его отрыва по формуле:

$$d = 1.5 \cdot \sqrt[3]{\frac{d_0 \cdot \sigma}{g \cdot (\rho_ж - \rho_г)}} \qquad (3.33)$$

где d_0 – диаметра сопла, м;

σ – поверхностное натяжение жидкой фазы, Н/м;

$\rho_ж$ и $\rho_г$ – плотности жидкой и газовой фазы, соответственно, кг/м^3.

При диаметре сопла 0,5 мм находим диаметр пузыря, который равен 1,19 мм.

Для расчета межфазной поверхности и долей реакционной массы, в пограничном слое пузыря и ядра жидкой фазы, можно предположить, что пузыри имеют форму шара с диаметром d и окружены сферическим слоем

жидкости. В таком случае, удельное количество таких образований в единице объема:

$$n = \frac{6 \cdot \varphi_г}{\pi \cdot d^3} \tag{3.34}$$

С другой стороны, объем пузыря с окружающей жидкостью, т.е. удерживаемый пузырем (Ω), равен:

$$\Omega = \frac{1}{n} = \frac{\pi \cdot d^3}{6 \cdot \varphi_г} \tag{3.35}$$

Диаметр сферы, заключающей в себе газовый пузырь и жидкость:

$$D = \frac{d}{\sqrt[3]{\varphi_r}} \tag{3.36}$$

Таким образом, толщина слоя жидкости, окружающей пузырь (δ_Σ):

$$\sigma_\Sigma = \frac{1}{2} \cdot d \cdot \left(\frac{1}{\sqrt[3]{\varphi_г}} - 1 \right) \tag{3.37}$$

При расчете параметров гидродинамического режима барботажного реактора эпоксидирования, используя уравнения (3.33 – 3.37), получены следующие значения параметров гидродинамического режима при изменении газосодержания ($\varphi_г$) в барботажном реакторе, представленные в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Расчет гидродинамических параметров барботажного реактора при диаметре сопла d_0=0,5 мм; d=1,19 мм

№ п п	Газосодержание ($\varphi_г$)	Удельное кол-во пузырей, (n)*10^{-8}	Объем пузыря с окружающей жидкостью, (Ω)*10^9 $м^3$	Толщина слоя жидкости, (δ_Σ)*10^3, м
1	0,1	1,13	8,82	2,56
2	0,25	2,83	3,52	1,89
3	0,4	4,54	2,20	1,62
4	0,55	6,24	1,60	1,45
5	0,7	7,94	1,26	1,34

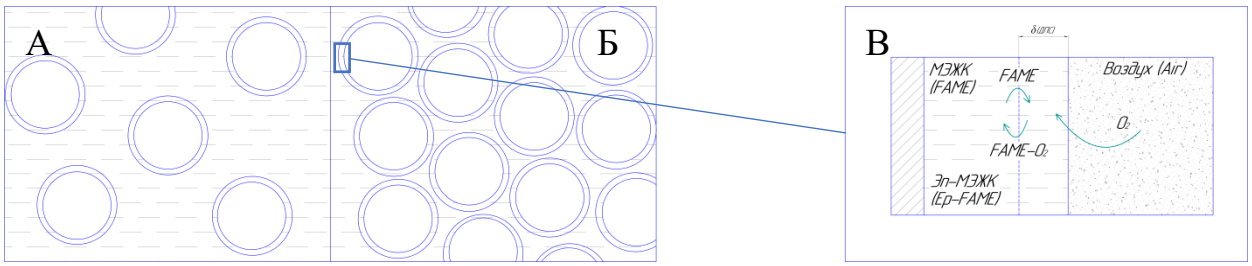


Рисунок 3.30 – Схематическое изображение: А – газосодержание $\varphi_г < 0,6$; Б – газосодержание $\varphi_г > 0,6$; В – процессы, протекающие на границе раздела фаз и в пограничном слое

При расчете соотношения долей продуктов в ядре потока и в диффузионном пограничном слое необходимо определить толщину диффузионного пограничного слоя для этого возьмем крайнее значение газосодержания при барбатаже до перехода в режим ячеистой пены $\varphi_г \rightarrow 0,8$, при этом принимаем, что δ_Σ – толщина «пограничного слоя» и равна значению $4,6 \cdot 10^{-5}$ м. Для оценочного расчета данного соотношения воспользуемся формулами (уравнения 3.38 – 3.39):

$$V_П = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(R^3 - r^3\right) \cdot n \qquad (3.38)$$

$$V_Я = V_0 \cdot \left(1 - V_П\right) \qquad (3.39)$$

где $R = (d/2+\delta_\Sigma)$, м;

$r = d/2$, м;

$V_o = 50$ мл.

При низком газосодержании ($\varphi_г << 0,8$) характер зависимости соотношения доли продукта в ядре и пленке линейный (рис. 3.31).

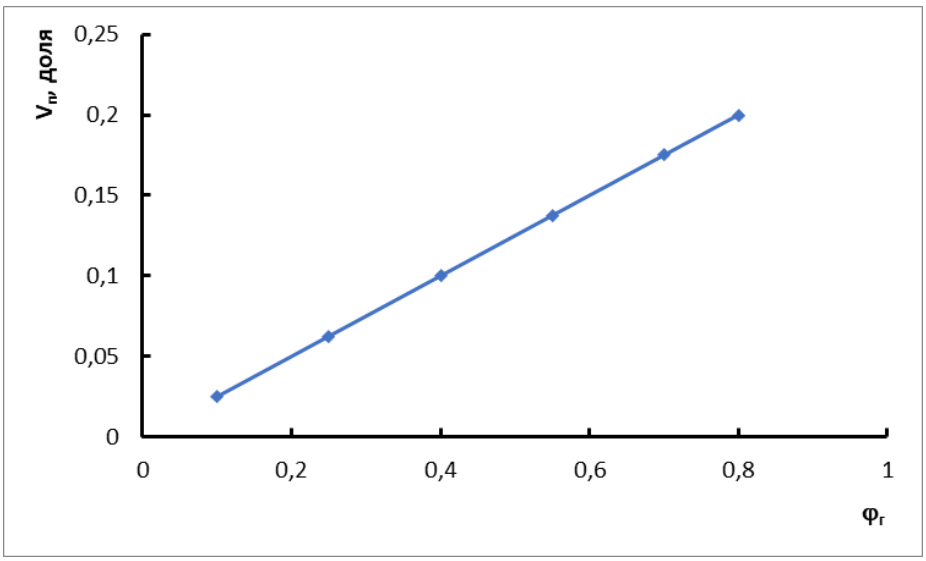


Рисунок 3.31 – Теоретический график зависимости доли жидкости в пограничном слое от газосодержания в барботажном реакторе

Посредством математического расчета удалось оценить доли продуктов, образовавшихся в перечисленных ранее реакционных зонах. Данный оценочный расчет показывает, что реакцию эпоксидирования биодизеля целесообразней проводить при газосодержании менее 0,6 для повышения селективности образования эпоксидных продуктов реакции в этом случае модель для расчета реактора – идельное смешение по жидкой и газовой фазе или проводить процесс в реакторе с пленочным течением жидкости. Тогда модель для расчета реактора эпоксидирования будет: идеальное вытеснение по жидкой фазе и идеальное смешение по газовой фазе.

Проведя расчет соотношения объемов, находящихся вблизи границы раздела фаз «газ» – «жидкость» установили, что показатель газосодержания напрямую влияет на аппаратурное 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.

3.4.2 Тепловой расчет реактора

Тепловой расчет реактора процесса эпоксидирования МЭЖК в реакторе барботажного типа необходим для выяснения аппаратурного оформления реакционного узла и вспомогательных линий для данного узла. Была поставлена задача – выяснить требуется ли дополнительный отвод тепла, которое выделилось в ходе реакции, из реакционной массы. Так как выяснили, что наибольшее выделение тепла происходит на МЭЖК, полученных из подсолнечного масла, используем данные полученные на подсолнечном БД.

Для расчета теплового баланса необходимо установить начальные условия системы, для которой проводили расчет. Система представляет собой полый пустотелый аппарат круглого сечения диаметром 1 м и высотой 1 м (рисунок 3.32), тогда объем данного аппарата равен:

$$V(\text{аппарата}) = \frac{\pi d^2}{4} l = 0{,}785 \text{ м}^3 \qquad (3.40)$$

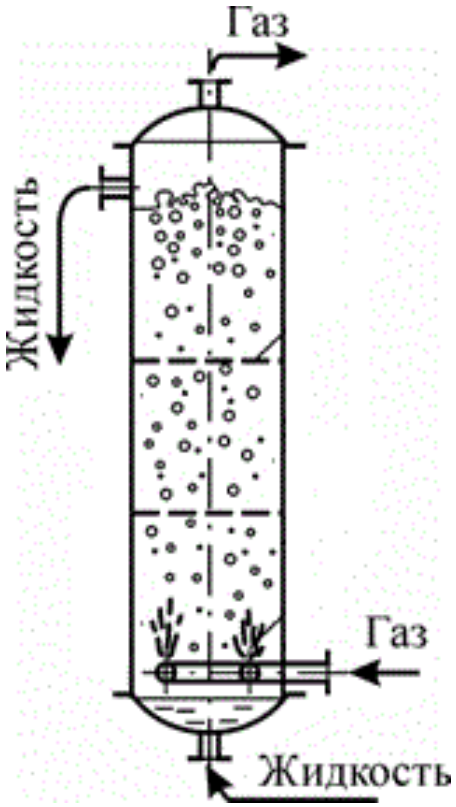


Рисунок 3.32 – Эскиз барботажного реактора

При газосодердании 0,6 можно рассчитать объемы жидкой и газовой фазы в реакторе:

$$V(\text{газ}) = V(\text{аппарата}) * \varphi_{\text{г}} = 0{,}471\ \text{м}^3 \quad (3.41)$$

$$V(\text{жидк.}) = V(\text{аппарата}) - V(\text{газ}) = 0{,}314\ \text{м}^3 \quad (3.42)$$

В исследуемой системе при проведении экспериментальных серий опытов использовали соотношение равное 50 мл жидкости с подачей воздуха 20 мл/сек, для расчета теплового баланса примем данное значение. Тогда расход газа в нашем реакторе составит 0,1256 $м^3$/сек.

Напишем уравнение теплового баланса для реактора идеального смешения периодического действия (РИС-П) в адиабатических условиях:

$$\Delta H dX = Cp^{\text{см}} dT, \quad (3.43)$$

где ΔН – суммарный тепловой эффект реакций рассчитанный в п.3.3.3.

$Ср^{СМ}_1$ – теплоемкость газожидкостной смеси (примем равное подсолнечному маслу Ср(подсолн) = 2230 Дж/(кг*К)[46,78-81]).

Тогда адиабатический разогрев реактора без учета отвода тепла с газами из реактора и без учета потерь в окружающую среду равен:

$$dT(\text{ад}) = \frac{\Delta H dX}{Cp^{\text{см}}_1} = \frac{1062{,}32\ \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}}{2{,}23\ \frac{\text{кДж}}{\text{кг} * \text{К}}} = 476{,}4\ ℃ \quad (3.44)$$

На втором этапе для уточнения адиабатического разогрева учтем в значении тепла процесса нагрев газа, подаваемого в реактор при атмосферной температуре (25°С), который в процессе нагревается до 110°С и выходит из реактора.

$$dT(\text{ад}) = \frac{\Delta H dX - (\text{Ср(газ)} * (\text{Т} - \text{Т}_0) * N)}{Cp^{\text{см}}_1} \quad (3.45)$$

где Ср(газ) – теплоемкость воздуха равная 1005 Дж/(кг*К)

N – коэффициент соотношения расходов реагентов равный моль (газ)/моль (жидкости)

$$dT(\text{ад}) = \frac{1062{,}32\ \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} - 502{,}37\ \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}}{2{,}23\ \frac{\text{кДж}}{\text{кг} * \text{К}}} = 251{,}1\ ℃ \quad (3.46)$$

На третьем этапе в уравнение теплового расчета необходимо включить потери тепла в процессе через стенки реактора для расчета принимаем модель потери тепла через стенку цилиндра [121], тогда модель для расчета теплового баланса примет выражение для РИС-П политропического режима:

$$\Delta H dX = Cp^{\text{см}} dT + \frac{F * K * \Delta T}{n_{\text{мэжк}}} d\tau, \qquad (3.47)$$

где ΔН – суммарный тепловой эффект реакций рассчитанный в п.3.3.3.

$Ср^{СМ}_1$ – теплоемкость газожидкостной смеси (примем равное подсолнечному маслу Ср(подсолн) = 2 230 Дж/(кг*К)[46,78-81]);

F – боковая поверхность реактора равная 4,71 м^2;

К – коэффициент теплоотдачи от газожидкостной смеси через стальную стенку реактора 5 мм в окружающую среду, примем равный 40 Дж/(сек*м^2)

ΔТ – разность температур в реакторе и окружающей среды;

$n_{МЭЖК}$ – количество молей МЭЖК в реакторе.

Решение уравнений 3.44-3.47 представим в графическом виде, в координатах температура в реакторе от времени проведения процесса, на рисунке 3.33.

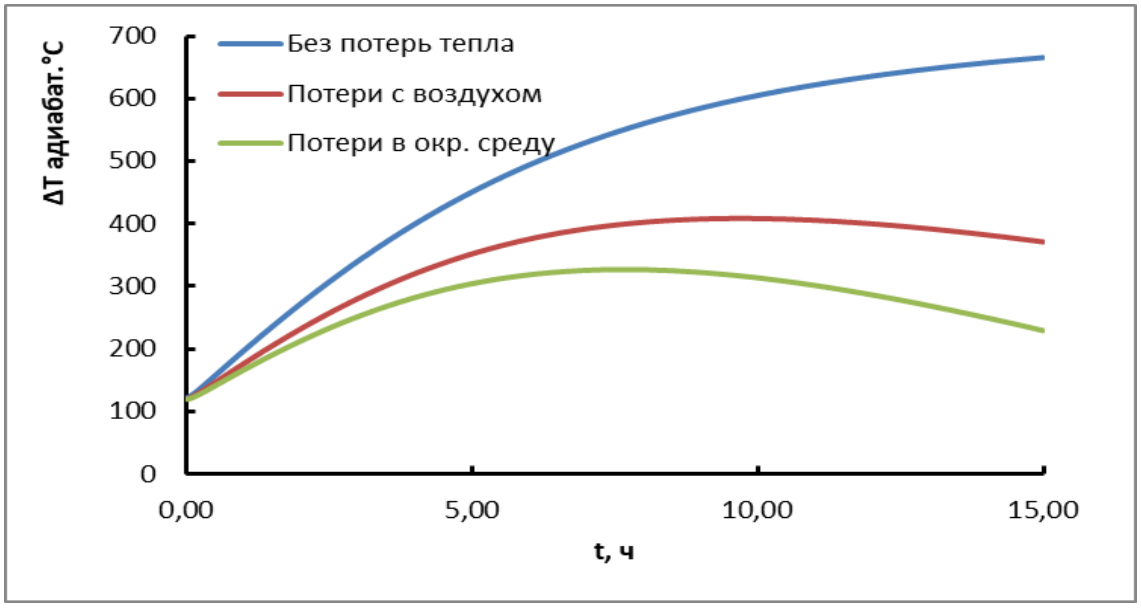


Рисунок 3.33 – Зависимость величины адиабатического разогрева от времени синтеха

Анализируя решение уравнения теплового баланса можно сделать вывод, что удержать течение реакции в рамках заданной температуры в промышленных и полупромышленных масштабах не представляется возможным. Тепловыделение в ходе реакции имеет высокое значение и отмечается в ходе всего процесса. Следовательно, проведение процесса на опытно-промышленном и промышленном оборудовании опасно проводить без принудительного теплосъема. Теплота, выделяющаяся в ходе процесса, может привести к неконтролируемому течению реакции и, соответственно, к тепловому взрыву.

Для контроля температуры в реакторе необходимо вводить дополнительные теплообменные устройства в аппарат барботажного типа, представленного схематично на рисунке 3.34.

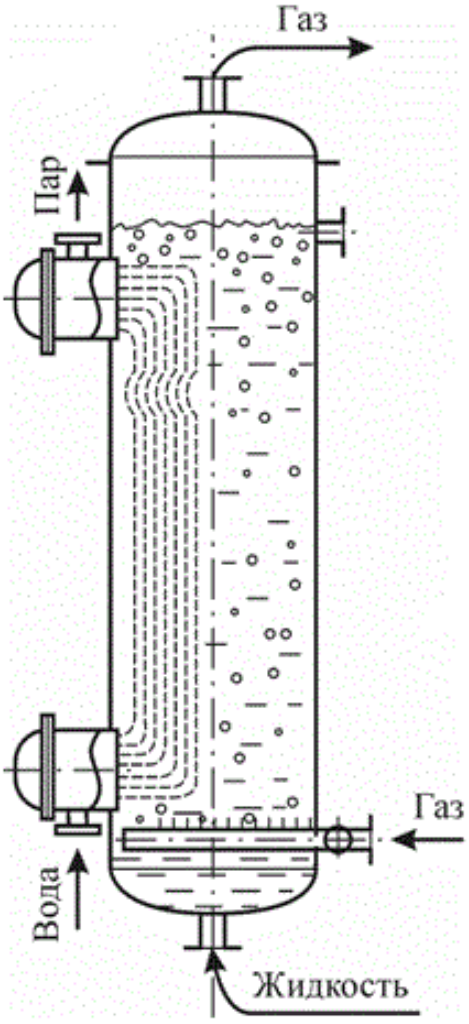


Рисунок 3.34 – Эскиз аппарата барботажного типа с внутренними теплообменными устройствами

Для реактора с внутренними теплообменными устройствами можно рассчитать удельный объем пара, который будет продуцироваться в теплообменных устройствах реактора. Для расчета используем значение тепла химической реакции за исключением потерь с воздухом и потерь в окружающую среду и разделим на удельную теплоту парообразования при 100°С:

$$G_{\text{пар}} = \frac{Q_{\text{процесс}}}{\Delta H_{\text{ф.п.}}}, \qquad (3.48)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – удельная теплота парообразования равная 2253 кДж/кг.

$Q_{\text{процесс}}$ – теплота химической реакции за исключением потерь с воздухом и потерь в окружающую среду, рассчитанная на объем реактора V = 0,314м^3

$$G_{\text{пар}} = \frac{87{,}6\,\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} * 0{,}314\text{м}^3 * 890\ \frac{\text{кг}}{\text{м}3}}{2253\,\frac{\text{кДж}}{\text{кг}} * 0{,}2962\,\frac{\text{кг}}{\text{моль}}} = 36{,}68\ \text{кг}_{\text{пара}}, \qquad (3.49)$$

Таким образом, подводя итог проведенному расчету, можно с достаточной точностью сказать, что реактор без внутренних теплообменных устройств не сможет обеспечить необходимый тепловой режим. В процессе эпоксидирования МЭЖК необходимо использовать реактор с дополнительными теплообменными устройствами. Поддержание температуры необходимо обеспечивать клапаном на линии продуцирующегося пара, то есть температура в реакторе обеспечивается температурой кипящего конденсата.

3.5 Разработка технологического процесса и технологической схемы процесса производства эпоксидированных МЭЖК

Разработка принципиальной схемы получения эпоксидированнх МЭЖК заключалась в представлении промышленного процесса. Для разработки было проанализировано постадийное получение компонентов необходимых для реализации процесса. Цель состояла в заключении всех стадий в единую цепочку технологических процессов. Исходя из всех стадий процесса производство эпоксидированных МЭЖК можно разделить на несколько основных основных узлов, каждый из которых включает в себя определенный набор аппаратов. Производство эпоксидированных МЭЖК включает в себя следующие узлы:

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

Разработка каждого технологического узла базируется на лабораторных испытаниях, проведенных в процессе исследования. Разработка технологии была начата с реакционного узла, который представляет собой барботажный аппарат колонного типа, оснащенный дополнительными внутренними теплообменниками, для обеспечения теплосъема выделившегося тепла в процессе реакции. В качестве окислителя используется предварительно осушенный воздух.

Так же не маловажным узлом является узел приготовления катализатора. Данный узел разрабатывался из соображений обеспечения оптимальных условий синтеза, представленных в главе 2. Узел выделения катализатора разрабатывался на основе серии экспериментов по извлечению Мо-содержащего катализатора из реакционной массы, методом экстракции. Результаты по степени извлечения более 95% показал экстрагент –

пропиленгликоль, который используется в процессе синтеза катализатора. Стадия осушки готового продукта так же необходима по причине возможного протекания реакции полного окисления, а так же для дополнительной очистке продукта от побочных веществ полученных в результате синтеза.

Таким образом, все узлы разработанной принципиальной технологической схемы являются необходимыми для полноценного ведения процесса. Доработка каждого из узлов является предметом дальнейших исследований в области разработки данного процесса. Продукт полученный в результате соответствует требованиям предъявляемым к пластификаторам ПВХ.

Основные обозначения оборудования, необходимого для реализации процесса эпоксидирования МЭЖК представлено в таблице 3.7. Технологическая схема производства представлена на рисунке 3.35.

Таблица 3.7 – Обозначения основного технологического оборудования процесса эпоксидирования МЭЖК

№пп	**Позиция на схеме**	**Описание**
1	**2**	**3**
1	БД-1	Бункер-дозатор кристаллической соли аммония молибденовокислого
2	В-1	Компрессор для подачи азота
3	В-2	Компрессор для подачи воздуха
4	ВН-1	Вакуумный насос
5	Е-1	Емкость сырья (МЭЖК)
6	Е-2	Емкость-сборник эпоксидированных МЭЖК
7	Е-3	Емкость с конденсатом

Продолжение таблицы 3.7.

1	2	3
8	Е-4	Емкость экстрагента (пропиленгликоль)
9	Е-5	Емкость-сборник насыщенного молибденом экстрагента
10	Е-6	Емкость пропиленгликоля
11	Е-7	Емкость-сборник катализатора-сырца
12	Е-8	Емкость готового катализатора
13	Е-9	Емкость готового продукта
14	К-1/1 (К-1/2)	Колонны-адсорберы для осушки воздуха
15	К-2	Экстракционная колонна для очистки продукта от катализатора
16	К-3/1 (К-3/2)	Колонны-адсорберы для осушки продукта
17	К-4	Колонна-адсорбер легколетучих органических соединений
18	Н-1	Насос подачи пропиленгликоля из емкости Е-6
19	Н-2	Насос подачи катализатора из реактора Р-2
20	Н-3	Насос подачи катализатора из емкости Е-7
21	Н-4	Насос подачи пропиленгликоля на орошение колонны РК-1
22	Н-5	Насос перекачки пропиленгликоля из сепаратора С-3
23	Н-6	Насос перекачки готового катализатора из куба колонны РК-1
24	Н-7	Насос подачи экстрагента в колонну К-2
25	Н-8	Насос подачи эпоксидированных МЭЖК в колонну К-2
26	Н-9	Насос подачи эпоксидированных МЭЖК на осушку в колонны К-3/1 и К-3/2
27	Н-10	Насос подачи экстрагента насыщенного молибденом

Продолжение таблицы 3.7.

1	2	3
28	НД-1	Дозирующий насос сырья (МЭЖК)
29	НД-2	Дозирующий насос катализатора
30	НД-3	Дозирующий насос конденсата
31	ППК-1	Предохранительный клапан на реакторе Р-1
32	Р-1	Реактор эпоксидирования МЭЖК
33	Р-2	Реактор синтеза катализатора
34	РК-1	Ректификационная колонна
35	С-1	Сепаратор газ-жидкость отделения воздуха от эпоксидата
36	С-2	Сепаратор газ-жидкость на узле приготовления катализатора
37	С-3	Сепаратор жидкость-жидкость на узле выделения катализатора из реакционной массы
38	Т-1	Теплообменник-конденсатор после реактора Р-1
39	Т-2	Рекуперативный теплообменник подогреватель сырьевого потока, охладитель реакционной массы
40	Т-3	Теплообменник-подогреватель сырьевого потока
41	Т-4	Теплообменник-охладитель реакционной массы
42	Т-5	Теплообменник-конденсатор после колонны РК-1
43	Т-6	Теплообменник-испаритель колонны РК-1
44	ТЭН-1	Подогреватель-калорифер

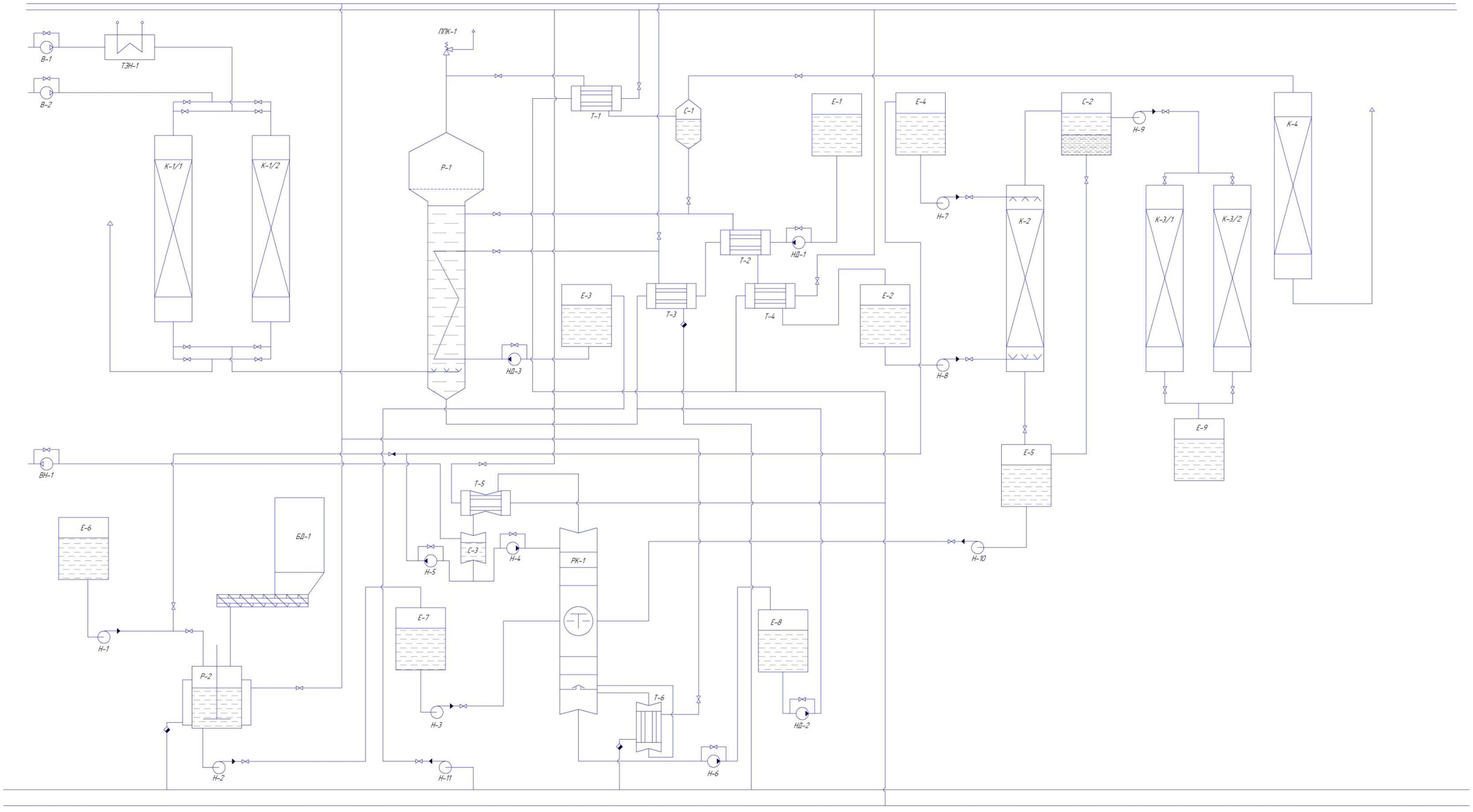


Рисунок 3.35 – Технологическая схема производства эпоксидированных МЭЖК

3.5.1 Узел приема и хранения МЭЖК

МЭЖК поступает на предприятие автотранспортом или ж/д цистернами. Поступившие МЭЖК перекачивают центробежным насосом в сырьевые емкости Е-1, продварительно продутые азотом. Перекачивание осуществляют при температуре от 10 до 35°С, оптимальной для работы насосного оборудования. После проведения процедуры закачки МЭЖК в сырьевые емкости Е-1 необходимо продуть воздушное пространство емкости Е-1 азотом для предотвращения процессов окисления МЭЖК в процессе хранения.

3.5.2 Узел подготовки окислителя

Основными аппаратами узла подготовки окислителя являются попеременно работающие адсорбционные колонны К-1/1 и К-1/2, в которые загружен регенерируемый адсорбент-осушитель воздуха позволяющий достичь температуры точки росы для воздуха ниже -40°С. Колонны работают в режиме: 12 часов – адсорбция; 6 часов – регенерация; 6 часов – охлаждение. Во время проведения адсорбции воздух подается компрессором низкого давления до 0,6 МПа (воздуходувкой) В-2 в колонну К-1/1 (К-1/2), в которой происходит процесс адсорбции влаги из воздушного потока. Осушенный поток воздуха подается в реактор эпоксидирования Р-1 в качестве окислителя. В процессе осушки воздуха адсорбент постепенно насыщается влагой и по достижению температуры точки росы в воздухе выше -40°С колонны К-1/1 и К-1/2 меняют режимы. В режиме регенерации адсорбент подвергается отдувке адсорбированной влаги, предварительно подогретым азотом. Азот подается компрессором В-1 через подогреватели-калориферы ТЭН-1, где нагревается до температуры 250-300°С, в адсорбер находящийся в режиме регенерации. После проведения регенерации адсорбер переходит в режим охлаждения. В режиме охлаждения снижается расход азота до 1-2 часа$^{-1}$. Отключаем обогрев азотного потока ТЭН-1. После снижения температуры в адсорбере менее 40°С, подача азота прекращают.

3.5.3 Узел приготовления катализатора

Процесс приготовления катализатора является периодическим. Порции катализатора необходимого для подпитки реактора эпоксидирования Р-1 свежим катализатором приготавливаются исходя из потерь катализатора в продукт и на отходы производства.

В реактор приготовления катализатора Р-2, оснащенный мешалкой и паровой рубашкой, загружается буфер – пропиленгликоль – насосом Н-1 из емкости Е-6. Буфер разогревается до температуры 60-70°С по средству подачи пара в рубашку реактора Р-2. Автоматически из бункера дозатора БД-1 шнековым дозатором загружается кристаллическая соль аммония молибденовокислого – расчетное количество. После загрузки расчетного количества кристаллической соли аммония молибденовокислого, массу в реакторе Р-2 при постоянном перемешивании разогревают до температуры 90-100°С до полного растворения соли в жидкости. Далее раствор нагревают до 105-108°С. При интенсивном перемешивании в течение 70-90 минут раствор приобретает сине-зеленую окраску. После 1,5-2,5 часов при интенсивном перемешивании и температуре 105-108°С смесь приобретает темно-зелёную окраску. Отбирают пробу на анализ для подтверждения готовности катализатора. После подтверждения готовности катализатора раствор охлаждают до температуры не более 40°С и перекачивают насосом Н-2 в буферную емкость Е-7.

Буферная емкость Е-7 является промежуточной емкостью, из которой катализатор-сырец, подается в вакуумную ректификационную установку в которою входит: ректификационная колонна РК-1, теплообменник-конденсатор Т-5, теплообменник-испаритель Т-6, сепаратор С-3, насосы Н-4,5,6, и вакуумный насос ВН-1, а также сборник готового катализатора – емкость Е-8.

Катализатор-сырец насосом Н-3 подается в ректификационную колонну РК-1, где происходит отгон излишнего количества пропиленгликоля. Температура при которой происходит отгон

пропиленгликоля в ректификационной колонне РК-1 – 120°С, при вакууме в колонне 6-10 мм Hg ст. Вакуум на узле создется Вакуумным насосом ВН -1. Раствор катализатора испаряется в теплообменнике-испарителе Т-6 и подается под глухую тарелку ректификационной колонны РК-1. Готовый катализатор откачивается плунжерным насосом Н-6 с низа ректификационной колонны РК-1 в емкость сборник готового катализатора Е-8. Пары излишка пропиленгликоля уходят верхом ректификационной колонны РК-1 и конденсируются в теплообменнике-конденсаторе Т-5. Сконденсированный пропиленгликоль сбрасывается в сепаратор С-3, откуда часть потока насосом Н-4 поступает на орошение ректификационной колонны РК-1. Основной поток отогнанного пропиленгликоля насосом Н-5 перекачивается в емкость Е-4 на узел выделения катализатора из реакционной массы.

3.5.4 Реакционный узел

Основным аппаратом реакционного узла является реактор эпоксидирования МЭЖК Р-1 барботажного типа со встроенными теплообменными устройствами для контроля температуры в процессе эпоксидирования. МЭЖК из сырьевой емкости Е-1 дозирующим насосом НД-1 подается через трубное пространство теплообменников Т-2 и Т-3 в реактор эпоксидирования Р-1. В теплообменнике Т-2 сырьевой поток МЭЖК нагревается за счет тепла нагретого потока эпоксидированных МЭЖК до температуры 40-60°С. В теплообменнике Т-3 сырьевой поток МЭЖК нагревается за счет тепла сконденсированного пара до температуры 110-120°С. В реактор эпоксидирования Р-1 поступает разогретый поток МЭЖК, предварительно смешанный с катализатором, подаваемым дозирующим насосм НД-2 из емкости готового катализатора Е-8, в расчетных пропорциях. Реактор эпоксидирования Р-1 оснащен теплообменными устройствами, в виде вертикальных трубок. В трубное пространство теплообменных устройств реактора эпоксидирования Р-1 подается конденсат из емкости Е-3 дозирующим насосом НД-3. Регулировка температуры в реакторе

эпоксидирования Р-3 осуществляется по средству регулировки давления отходящего пара из теплообменных устройств, и поддерживается на уровне температур 110-120°С. Процесс эпоксидирования МЭЖК включает в себя множество экзотермитеских реакций с высоким тепловым эффектом, часть тепла процесса эпоксидирования отводится за счет кипения части компонентов реакционной смеси.

В качестве окислителя в реактор эпоксидирования Р-1 подается предварительно осушенный воздух из узла подготовки окислителя (осушки воздуха). Осушенный воздух подается вниз реактора эпоксидирования Р-1. Проходя через слой МЭЖК происходит трансфер кислорода в жидкую фазу, где происходят целевые и побочные реакции процесса. Отработанный воздух на выходе из реактора эпоксидирования Р-1 захватывает часть легколетучих соединений, продуктов деструктивного разложения МЭЖК, которые отбиваются каплеотбойником внутри реактора эпоксидирования Р-1. Далее отработанный воздух поступает в теплообменник-конденсатор Т-1, охлаждаемый оборотной водой, и в сепаратор С-1, где происходит отделение унесенной жидкой фазы от газового потока. Газовая фаза из сепаратора С-1 проходит через колонну адсорбции легколетучих органических соединений К-4 сбрасывается в атмосферу. Реактор эпоксидирования Р-1 оснащен предохранительным клапаном ППК-1 в случае неконтролируемого подъема давления в реакторе эпоксидирования Р-1 клапан србатывает и сбрасывает давление. Жидкая фаза смешивается с отходящим потоком из реактора эпоксидирования Р-1 проходит последовательно через теплообменник Т-2, нагревая сырьевой поток, и теплообменник Т-4, который охлаждается оборотной водой, и охлаждается до температуры 25-40°С. Охлажденный продукт поступает в буферную емкость эпоксидированного продукта Е-2.

3.5.5 Узел выделения катализатора из реакционной массы

Катализатор эпоксидирования МЭЖК представляет собой гомогенный раствор органического соединения оксида молибдена в пропиленгликоле. Катализатор хорошо растворим в реакционной массе для его извлечения из

реакционной массы необходимо провести экстракцию соединения молибдена пропиленгликолем. Экстракция проводится в экстрактивной колонне К-2, заполненной насадкой (кольца Рашига). Из емкости эпоксидированного продукта Е-2 насосом Н-8 вниз экстракционной колонны К-2 подается эпоксидат, содержащий катализатор. Сверху колонны К-2 подается из емкости Е-4 насосом Н-7 экстрагент – пропиленгликоль. Верхом экстракционной колонны К-2 выходит очищенный продукт и собирается в сепараторе-отстойнике жидкость-жидкость С-2. Насыщенный молибденом, экстрагент собирается в сборнике экстрагента Е-5. Из сборника Е-5 насосом Н-10 раствор подается на узел приготовления катализатора в ректификационную колонну РК-1.

3.5.6 Узел осушки продукта

Узел осушки продукта эпоксидирования МЭЖК представлен двумя адсорбционными колоннами К-3/1 и К-3/2, в которые загружен адсорбент-осушитель. Из сепаратора С-2 эпоксидированный продукт перекачивается насосом Н-9 и подается сверху адсорбционных колонн К-3/1 и К-3/2. Осушенный продукт собирается в емкости готового продукта Е-9.

Процесс эпоксидирования МЭЖК, при катализе молибденсодержащим комплексом представляет собой сложную химико-технологическую систему. В процессе присутствуют как специфичные аппараты, такие как барботажный реактор с внутренними теплообменными устройствами, так и стандартное оборудование, не требующее длительного подбора или индивидуального исполнения.

Для более детального рассмотрения химико-технологической схемы, процесс был разделен на отдельные узлы, которые детально описаны в каждом подпункте.

Особую сложность предложенной схемы вносят вспомогательные узлы, такие как узел приготовления катализатора и выделения катализатора из реакционной массы. Расчет данных узлов может лечь в основу дальнейших исследований процесса эпоксидирования МЭЖК.

Предложенная схема является одним из возможных вариантов реализации данного процесса. Каждый из узлов данной технологической схемы получения эпоксидированных МЭЖК является предметом детального рассмотрения и принятия решения о возможности улучшения или замены узла.

ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Установлена схема протекания процесса эпоксидирования 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 так же построена математическая модель процесса, адекватно описывающая полученные экспериментальные данные. Наблюдаемая константа скорости окисления $C_{18/1}$ $k_1 = 0{,}106 \pm 0{,}008$ $ч^{-1}$, а константа скорости окисления $C_{18/2}$ $k_2 = 0{,}269 \pm 0{,}005$ $ч^{-1}$. Стандартное отклонение расчетных данных от экспериментальных данных составляет не более 6%.

3. Впервые было выяснено, что диффузия кислорода в реакционную массу влияет на селективность процесса и установлено, что для повышения селективности процесса от 25% до 40%, необходимо проводить процесс в диффузионной области. Также впервые были рассчитаны Коэффициенты массоотдачи кислорода из воздуха в реакционную массу и составили 0,1 – 0,5 $ч^{-1}$.

4. Произведен тепловой расчет реактора барботажного типа для проведения процесса эпоксидирования МЭЖК кислородом воздуха с использованием в качестве катализатора органические соединения молибдена. Показано, в процессе эпоксидирования МЭЖК необходимо использовать реактор с дополнительными теплообменными устройствами.

5. На основании, полученных в результате исследования данных предложена технологическая схема процесса эпоксидирования МЭЖК в барботажном реакторе при катализе Мо-содержащим комплексом. Оптимальные параметры проведения процесса: температура – 120°С, давление – атмосферное, теплосъем – кипящим конденсатом, линейная скорость подачи воздуха – 6,4 см/сек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.M. Palashn, M.A. Kalam, H.H. Masjuki, B.M. Masum, I.M. Rizwanul Fattah, M. Mofijur. Impacts of biodiesel combustion on NOx emissions and their reduction approaches // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Vol. 23. – pp. 473–490
2. Avinash Kumar Agarwal. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines // Progress in Energy and Combustion Science. – 2007. – Vol. 33. – pp. 233–271
3. A.M. Liaquat, M.A. Kalam, H.H. Masjuki, M.H. Jayed. Potential emissions reduction in road transport sector using biofuel in developing countries // Atmospheric Environment. – 2010. – Vol. 44. – pp. 3869–3877
4. Юдаев С.А., Ивашкина Е.Н., Долганова И.О., Кулажская А.Д., Сапунов В.Н. Разработка математической модели процесса эпоксидирования биодизеля в присутствии молибденового катализатора // Химическая промышленность сегодня. – 2017, – №1 – с.22-33.
5. M.H. Jayed, H.H. Masjuki, R. Saidur, M.A. Kalam, M.I. Jahirul. Environmental aspects and challenges of oilseed produced biodiesel in Southeast Asia // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. – Vol. 13. – pp. 2452–2462
6. M.H. Jayed, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, T.M.I. Mahlia, M. Husnawan, A.M. Liaquat. Prospects of dedicated biodiesel engine vehicles in Malaysia and Indonesia // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. – Vol. 15. – pp. 220–235
7. H.C. Ong, A.S. Silitonga, H.H. Masjuki, T.M.I. Mahlia, W.T. Chong, M.H. Boosroh. Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils: Jatropha curcas, Sterculia foetida and Ceiba pentandra // Energy Conversion and Management. – 2013. – Vol. 73. – pp. 245–255
8. I.M. Rizwanul Fattah n, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, M.A. Hazrat, B.M. Masum, S. Imtenan, A.M. Ashraful. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks //

Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Vol. 30. – pp. 356–370

9. Mustafa Balat. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work // Energy Conversion and Management. – 2011. – Vol. 52. – pp. 1479–1492
10. Rakesh Sarin, Meeta Sharma, Arif Ali Khan. Terminalia belerica Roxb. seed oil: A potential biodiesel resource // Bioresource Technology. – 2010. – Vol. 101. – pp. 1380–1384
11. B. Singh, John Korstad, Y.C. Sharma. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. – Vol. 12. – pp. 3401–3408
12. A.S.M.A. Haseeb, M.A. Fazal, M.I. Jahirul, H.H. Masjuki. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review // Fuel. – 2011. – Vol. 90. – pp. 922–931
13. Samantha Siqueira Pantoja, Leyvison Rafael V. da Concecao, Carlos E.F. da Costa, Jose R. Zamian, Geraldo N. da Rocha Filho. Oxidative stability of biodiesels produced from vegetable oils having different degrees of unsaturation // Energy Conversion and Management. – 2013. – Vol. 74. – pp. 293–298
14. A.S. Silitonga, H.C. Ong, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, W.T. Chong. Characterization and production of Ceiba pentandra biodiesel and its blends // Fuel. – 2013. – Vol. 108. – pp. 855–858
15. A.E. Atabani, A.S. Silitonga, H.C. Ong, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, Irfan Anjum Badruddina, H. Fayaz. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Vol. 18. – pp. 211–245
16. Rosiane M. C. Farias, Marta M. Conceiceao, Roberlurcia A. Candeia, Marta C. D. Silva, Valter J. Fernandes Jr., Antonio G. Souza. Evaluation of the

thermal stability of biodiesel blends of castor oil and passion fruit // J Therm Anal Calorim. – 2011. – Vol. 106. – pp. 651–655

17. C. Da Porto, D. Decorti, F. Tubaro. Fatty acid composition and oxidation stability of hemp (Cannabis sativa L.) seed oil extracted by supercritical carbon dioxide // Industrial Crops and Products. – 2012. – Vol. 36. – pp. 401–404
18. Syed Ameer Basha, K. Raja Gopal, S. Jebaraj. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. – Vol. 13. – pp. 1628–1634
19. Gerhard Knothe, Robert O. Dunn. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals // JAOCS. – 2003. – Vol. 80. – № 10. – pp. 1021–1026
20. M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel // Corrosion Science. – 2013. – Vol. 67. – pp. 50–59
21. Sergejus Lebedevas, Violeta Makareviciene, Egle Sendzikiene, Justas Zaglinskis. Oxidation stability of biofuel containing Camelina sativa oil methyl esters and its impact on energy and environmental indicators of diesel engine // Energy Conversion and Management. – 2013. – Vol. 65. – pp. 33–40
22. Marta M. Conceicao,Manoel B. Dantas, Raul Rosenhaim, Valter J. Fernandes Jr., Ieda M. G. Santos, Antonio G. Souza. Evaluation of the oxidative induction time of the ethylic castor biodiesel // J Therm Anal Calorim. – 2009. – Vol. 97. – pp. 643–646
23. Siddharth Jain, M.P. Sharma. Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of Jatropha curcas biodiesel // Fuel. – 2012. – Vol. 93. – pp. 252–257
24. Abderrahim Bouaid, Mercedes Martinez, Jose Aracil. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils // Fuel. – 2017. – Vol. 86. – pp. 2596–2602

25. Zeyu Yang, Bruce P. Hollebone, Zhendi Wang, Chun Yang, Mike Landriault. Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products // Fuel Processing Technology. – 2013. – Vol. 106. – pp. 366–375
26. Amit Sarin, Rajneesh Arora, N.P. Singh, Rakesh Sarin, R.K. Malhotra. Oxidation Stability of Palm Methyl Ester: Effect of Metal Contaminants and Antioxidants // Energy Fuels. – 2010. – Vol. 24. – pp. 2652–2656
27. Robert O. Dunn. Oxidative Stability of Soybean Oil Fatty Acid Methyl Esters by Oil Stability Index (OSI) // JAOCS. – 2005. – Vol. 82. – № 5. – pp. 381–387
28. Amit Sarin, Rajneesh Arora, N.P. Singh, Rakesh Sarin, R.K. Malhotra, Meeta Sharma, Arif Ali Khan. Synergistic effect of metal deactivator and antioxidant on oxidation stability of metal contaminated Jatropha biodiesel // Energy. – 2010. – Vol. 35. – pp. 2333–2337
29. Amit Sarin, Rajneesh Arora, N. P. Singh, Rakesh Sarin, Meeta Sharma, R. K. Malhotra. Effect of Metal Contaminants and Antioxidants on the Oxidation Stability of the Methyl Ester of Pongamia // J Am Oil Chem Soc. – 2010. – Vol. 87. – pp. 567–572
30. Robert O. Dunn. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel) // Fuel Processing Technology. – 2005. – Vol. 86. – pp. 1071–1085
31. Ernesto C. Zuleta, Libia Baena, Luis A. Riosa, Jorge A. Calderon. The Oxidative Stability of Biodiesel and its Impact on the Deterioration of Metallic and Polymeric Materials: a Review // J. Braz. Chem. Soc. – 2012. – Vol. 23. – № 12. – pp. 2159-2175
32. M.B. Dantas, A.R. Albuquerque, A.K. Barros, M.G. Rodrigues Filho, N.R. Antoniosi Filho, F.S.M. Sinfronio, R. Rosenhaim, L.E.B. Soledade, I.M.G. Santos, A.G. Souza. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel // Fuel. – 2011. – Vol. 90. – pp. 773–778

33. M. Shahabuddin, M.A. Kalam*, H.H. Masjuki, M.M.K. Bhuiya, M. Mofijur. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination // Energy. – 2012. – Vol. 44. – pp. 616–622
34. N. El Boulifi, A. Bouaid, M. Martinez, J. Aracil. Optimization and oxidative stability of biodiesel production from rice bran oil // Renewable Energy. – 2013. – Vol. 53. – pp. 141–147
35. Siddharth Jain, M.P. Sharma. Stability of biodiesel and its blends: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2010. – Vol. 14. – pp. 667–678
36. Rakesh Sarin, Meeta Sharma, S. Sinharay, R.K. Malhotra. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia // Fuel. – 2007. – Vol. 86. – pp. 1365–1371
37. J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu. Possible methods for biodiesel production // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2007. – Vol. 11. – pp. 1300–1311
38. Zahira Yaakob, Masita Mohammad, Mohammad Alherbawi, Zahangir Alam, Kamaruzaman Sopian. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Vol. 18. – pp. 184–193
39. M. Canakci, H. Sanli. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties // J Ind Microbiol Biotechnol. – 2008. – Vol. 35. – pp. 431–441
40. Kahraman Bozbas. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2008. – Vol. 12. – pp. 542–552
41. May Ying Koh, Tinia Idaty Mohd. Ghazi. A review of biodiesel production from Jatropha curcas L. oil // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. – Vol. 15. – pp. 2240–2251

42. И. А. Крылов, И. Ю. Литвинцев, В. Н. Сапунов. Кинетика и механизм жидкофазного окисления циклогексена // КИНЕТИКА и КАТАЛИЗ. – 1983. – Том XXIV. – вып. 1. – стр 56–64
43. Jiayu Xin, Hiroaki Imahara, Shiro Saka. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant // Fuel. – 2009. – Vol. 88. – pp. 282–286
44. Ned A. Porter, Laura S. Lehman, Bruce A. Weber, and Karl J. Smith. Unified Mechanism for Polyunsaturated Fatty Acid Autoxidation. Competition of Peroxy Radical Hydrogen Atom Abstraction // J. Am. Chem. – 1981. – Vol. 103. – pp. 6441-6455
45. Epoxy estolide fatty acid alkyl esters useful as biorenewable plasticizers: pat US 10113051. № 14/893601; claim. 30.05.2014. publ. 30.10.2018. 16 pp.
46. Epoxy ester copolymer from fatty acid-styrene base: pat US 5124406. №07/635412; claim. 28.12.1990. publ. 07.06.2011. 30 pp.
47. Trehalose fatty acid ester composition: pat US 7956181. №12/128023; claim. 28.05.2008. publ. 23.06.1992. 9 pp.
48. Epoxidized composition and methods for making the same: pat WO/2012/019073A1. № US2011/046697; claim. 05.08.2011. publ. 09.02.2012. 13 pp.
49. Preparation method of composite epoxy plasticizer: US20150005420 №14/370883. claim. 28.01.2013. publ. 01.01.2015. 12 pp.
50. Bio-Based Solvents and Methods for Using Same: pat US20110197915. № 13/032005; claim. 22.02.2011. publ. 18.08.2011. 6 pp.
51. Способ получения эпоксидированных растительных масел: пат RU 2058308 C1 Заявл. 01.06.1992; опубл. 20.04.1996, Бюл. № 1. 5 с
52. Epdxidized fatty acid alkyl ester plasticizers and methods for making epdxidized fatty acid alkyl ester plasticizers: pat US 9850366. № 14/423653; claim. 18.10.2012. publ. 26.12.2017. 12 pp.
53. Method of producing an acylated derivative of an epoxy fatty acid ester or epoxy natural oil: pat US 4118405. № 05/816465; claim. 18.07.1977. publ. 03.10.1978. 5 pp.

54. Snezana Sinadinovic-Fiser, Milovan Jankovi. Kinetics of in situ Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin // JAOCS. – 2001. – Vol. 78. – pp. 725–731
55. Mungroo Rubeena, Pradhan Narayan. Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin // JAOCS. – 2008. – Vol. 85. – pp. 887–896
56. Lie Ken Jie, M.S.F.,M.K. Pashaю Epoxidation Reactions of Unsaturated Fatty Esters with Potassium Peroxomonosulfate // Lipids. – 1998. – Vol. 33. – pp. 633–637
57. Miriam De Torresa,1, Isabel W.C.E. Arends. A highly efficient, green and recoverable catalytic system for the epoxidation of fatty esters and biodiesel with H_2O_2 // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Vol. 425. – pp. 91– 96
58. Милославский Д. Г. Синтез эпоксидированных технической олеиновой кислоты и подсолнечного масла на пероксофосфовольфраматной каталитической системе и их применение: дисс… канд. техн. наук: 05.17.04 / Милославский Дмитрий Геннадьевич. – Казань, 2012. – 150с.
59. Shuang-Fei Cai, Li-Sheng Wang, Chuan-Lei Fan. Catalytic Epoxidation of a Technical Mixture of Methyl Oleate and Methyl Linoleate in Ionic Liquids Using MoO(O2)2·2QOH (QOH = 8-quinilinol) as Catalyst and NaHCO3 as co-Catalyst // Molecules. – 2009. – Vol. 14. – pp. 2935-2946
60. Dalmo Mandelli, Yuriy N. Kozlov. Oxidations by the system ‘hydrogen peroxide–[Mn2L2O3]2+ (L=1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)–carboxylic acid’ Part 13. Epoxidation of methyl oleate in acetonitrile solution // Catalysis Communications. – 2012. – Vol. 26. – pp. 93–97
61. Jarosław M. Sobczak, Józef J. Ziółkowski. Molybdenum complex-catalysed epoxidation of unsaturated fatty acids by organic hydroperoxides // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 248. – pp. 261–268
62. Jorge Sepulveda, Sergio Teixeira, Ulf Schuchardt. Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide // Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 318. – pp. 213–217

63. Jitendra K. Satyarthi, D. Srinivas. Selective epoxidation of methyl soyate over alumina-supported group VI metal oxide catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2011. – Vol. 401. – pp. 189-198
64. M. A. Camblor , A. Corma , P. Esteve , A. Martínez, S. Valencia. Epoxidation of unsaturated fatty esters over large-pore Ti-containing molecular sieves as catalysts: important role of thehydrophobic–hydrophilic properties of the molecular sieve // Chem. Commun. – 1997. – pp. 795-796
65. M. Guidotti, N. Ravasio. Heterogeneous catalytic epoxidation of fatty acid methyl esters on titanium-grafted silicas // Green Chemistry. – 2003. – Vol. 5. – pp. 421–424
66. M. Guidotti, N. Ravasio. Epoxidation of unsaturated FAMEs obtained from vegetable source over Ti(IV)-grafted silica catalysts: A comparison between ordered andnon-ordered mesoporous materials // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – Vol. 250. – pp. 218–225
67. Cristina Tiozzo, Chiara Bisio. Epoxidation with hydrogen peroxide of unsaturated fattyacid methyl esters over Nb(V)-silica catalysts // Eur. J. Lipid Sci. Technol. – 2013. – Vol. 115. – pp. 86–93
68. Исключить
69. M. Rüsch gen Klaas, S. Warwel. Chemoenzymatic epoxidation of unsaturated fatty acid esters and plant oils // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1996. – Vol. 73. – Issue 11. – pp 1453–1457
70. Wendylene S.D. Silva, Alexande A.M. Lapis. Enzyme-mediated epoxidation of methyl oleate supported by imidazolium-based ionic liquids // Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. – 2011. – Vol. 68. – Issue 1. – pp. 98–103
71. Wei Xia, Suzanne M. Budge, Mike D. Lumsden. ^{1}H-NMR Characterization of Epoxides Derived from Polyunsaturated Fatty Acids // J Am Oil Chem Soc. – 2016. – Vol. 1. – pp. 1-12
72. Elizangela Ambrosio, Diego L. Lucca, Maicon H.B. Garcia, Maisa T.F. de Souza, Thabata K.F. de S. Freitas, Renata P. de Souza, Jesui V. Visentainer, Juliana C. Garcia. Optimization of photocatalytic degradation of biodiesel

using TiO2/H2O2 by experimental design // Science of the Total Environment. – 2017. – Vol. 581–582. – pp. 1–9

73. Н. С. Богатищева, М. З. Файзуллин, Е. Д. Никитин. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ н-АЛКАНОВЫХ КИСЛОТ – КОМПОНЕНТОВ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА // ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ. – 2017. – том 91. – № 9. – с. 1484–1490
74. Eugeniusz Milchert, Kornelia Malarczyk and Marlena Kłos. Technological Aspects of Chemoenzymatic Epoxidation of Fatty Acids, Fatty Acid Esters and Vegetable Oils: A Review // Molecules. – 2015. – Vol. 20. – pp. 21481–21493
75. Е. П. Феофилова, Я. Э. Сергеева, А. А. Ивашечкин. БИОДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО: СОСТАВ, ПОЛУЧЕНИЕ, ПРОДУЦЕНТЫ, СОВРЕМЕННАЯ БИОТЕХНОЛОГИЯ (ОБЗОР) // ПРИКЛАДНАЯ БИОХИМИЯ И МИКРОБИОЛОГИЯ. – 2010. – том 46. – № 4. – с. 405–415
76. Ji-Yeon Park, Deog-Keun Kim, Zhong-Ming Wang, Jin-Suk Lee. Fast Biodiesel Production with One-Phase Reaction // Appl Biochem Biotechnol. – 2009. – Vol. 154. – pp. 246–252
77. В. С. Зверев. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ С ФРОНТАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ ПРИ РАЗНЫХ ГЕОМЕТРИЯХ РАСПОЛОЖЕНИЯ РЕАГЕНТОВ // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – №3. – с. 830–834
78. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. VI. Гидродинамика. — 5-е изд., стереот.-М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001.-736 с.
79. Robert O. Dunn. Crystallization Behavior of Fatty Acid Methyl Esters // J Am Oil Chem Soc. – 2008. – Vol. 85. – pp. 961–972

80. П. Б. Буторин, Е. А. Дмитриев, Е. П. Моргунова. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССООТДАЧИ ПРИ ПЛЕНОЧНОМ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТИ // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – ТОМ XXX. – № 2. – с.34-35
81. Serbastien Leveneur, Johan Warna, Kari Eranen, Tapio Salm. Green process technology for peroxycarboxylic acids: Estimation of kinetic and dispersion parameters aided by RTD measurements: Green synthesis of peroxycarboxylic acids // Chemical Engineering Science. – 2011. – Vol. 66. – pp. 1038–1050
82. Serbastien Leveneur, Johan Warna, Tapio Salmia, Dmitry Yu. Murzin, Lionel Estel. Interaction of intrinsic kinetics and internal mass transfer in porous ion-exchange catalysts: Green synthesis of peroxycarboxylic acids // Chemical Engineering Science. – 2009. – Vol. 64. – pp. 4101—4114
83. Daniel Pleissner, Kin Yan Lau, Chengwu Zhang, Carol Sze Ki Lin. Plasticizer and Surfactant Formation from Food-Waste-and Algal Biomass-Derived Lipids // DOI: 10.1002/cssc.201402888
84. Сафронов С.П. Сложноэфирные пластифицирующие композиции из возобновляемого растительного сырья: дисс… канд. техн. наук: 05.17.04 / Сафронов Сергей Петрович. – Самара , 2016. – 112 с.
85. Wei Liu, Guanghui Lu. Partial Hydrogenation of Sunflower Oil-derived FAMEs Catalyzed by the Efficient and Recyclable Palladium Nanoparticles in Polyethylene Glycol // J. Oleo Sci. – 2017. – Vol. 66. – pp. 1161–1168
86. Carina Domingues, M. Joana Neiva Correia, Renato Carvalho, Carlos Henriques, Joго Bordado, Ana Paula Soares Dias. Vanadium phosphate catalysts for biodiesel production from acid industrial by-products // Journal of Biotechnology. –2013. – Vol. 164. – pp. 433 –440
87. М.В. Силуянова, О.Г.Челебян. Применение альтернативных топлив в авиационных газотурбинных двигателях // Труды МАИ. – Выпуск № 87
88. А. Р. Габитова, И. Р. Габитов, З. И. Зарипов. ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАПСОВОГО

МАСЛА КАК ОСНОВЫ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. – №17. – с. 252–254

89. Ю. В. Максимук, З. А. Антонова, В. В. Фесько, В. Н. Курсевич. Вязкость и теплота сгорания дизельного биотоплива // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – том. 5. – с. 27–30
90. Edward Mubiru, Kshitij Shrestha, Antonios Papastergiadis, Bruno De Meulenaer. Improved gas chromatography-flame ionization detector analytical method for the analysis of epoxy fatty acids // Journal of Chromatography A. – 2013. – Vol. 1318. – pp. 217 –225
91. Christopher P. Thomas, William E. Boeglin, Yoel Garcia-Diaz, Valerie B. O'Donnell, Alan R. Brash. Steric analysis of epoxyalcohol and trihydroxy derivatives of 9-hydroperoxy-linoleic acid from hematin and enzymatic synthesis // Chemistry and Physics of Lipids. – 2013. – Vol. 167–168. – pp. 21–32
92. Evelyne Poli, Nicolas Bion, Jolıl Barrault, Stefano Casciato, Vincent Dubois, Yannick Pouilloux, Jean-Marc Clacens. Selective epoxidation of unsaturated fatty esters over peroxophosphotungstic catalysts (POW) under solvent free conditions: Study of the POW catalyst's mechanism // Catalysis Today. – 2010. – Vol. 157. – pp. 371–377
93. Chao Chen, Pan Shen, Mingming Wan, Nan Ding, Xiaotong Shi, Xiaolei Wang, Ning Zhang. Size-selective epoxidation of olefins in two new metal-organic framework constructed from six-coordinated tetranuclear Cu(II) SBUs // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – Vol. 232. – pp. 167–173
94. Hongcheng Gao, Yan Yan, Xiaohong Xu, Jiehui Yu, Huiling Niu, Wenxiu Gao, Wenxiang Zhang, Mingjun Jia. Catalytic epoxidation of olefin over supramolecular compounds of molybdenum oxide clusters and a copper complex // Chinese Journal of Catalysis. – 2015. – Vol. 36. – pp.1811–1817

95. Matthew Herbert, Francisco Montilla, Raquel Moyano, Antonio Pastor, Eleuterio Alvarez, Agustin Galindo. Olefin epoxidations in the ionic liquid [C4mim][PF6] catalysed by oxodiperoxomolybdenum species in situ generated from molybdenum trioxide and urea–hydrogen peroxide: The synthesis and molecular structure of [Mo(O)(O2)2(4-MepyO)2]*H2O // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28. – pp. 3929–3934
96. Jing Huang, Yan Luo, Jiali Cai, Xiaohong Chen. Asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by Jacobsen's catalyst on alkoxyl-modified zirconium poly (styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate (ZPS-PVPA) // Journal of Organometallic Chemistry. – 2016. – Vol. 819. – pp. 20–26
97. Christina Muller, Nidhi Grover, Mirza Cokoja, Fritz E. Kuhn. Homogeneous Catalytic Olefin Epoxidation with Molybdenum Complexes // Advances in Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 65. – pp. 33-83
98. Sajjad Mohebbi, Davar M. Boghaei, Ali Hossien Sarvestani, Abdollah Salimi. Oxovanadium(IV) complexes as homogeneous catalyst—aerobic epoxidation of olefins // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Vol. 278. – pp. 263–267
99. Zeinab Moradi-Shoeili, Davar M. Boghaei, Mojtaba Amini, Mojtaba Bagherzadeh, Behrouz Notash. New molybdenum(VI) complex with ONS-donor thiosemicarbazone ligand: Preparation, structural characterization, and catalytic applications in olefin epoxidation // Inorganic Chemistry Communications. – 2013. – Vol. 27. – pp. 26–30
100. Sha Sha, Hua Yang, Jun Li, Changfu Zhuang, Shuang Gao, Shuxia Liu. Co(II) coordinated metal-organic framework: An efficient catalyst for heterogeneous aerobic olefins epoxidation // Catalysis Communications. – 2014. – Vol. 43. – pp. 146–150
101. Dmitry Shabashov, Michael P. Doyle. Rhodium acetate-catalyzed aerobic Mukaiyama epoxidation of alkenes // Tetrahedron. – 2013. – Vol. 69. – pp. 10009–10013
102. Shyamapada Shit, Debraj Saha, Dipankar Saha, Tayur N. Guru Row, Corrado Rizzolid. Azide/thiocyanate incorporated cobalt(III)-Schiff base complexes:

Characterizations and catalytic activity in aerobic epoxidation of olefins // Inorganica Chimica Acta. – 2014. – Vol. 415. – pp. 103–110

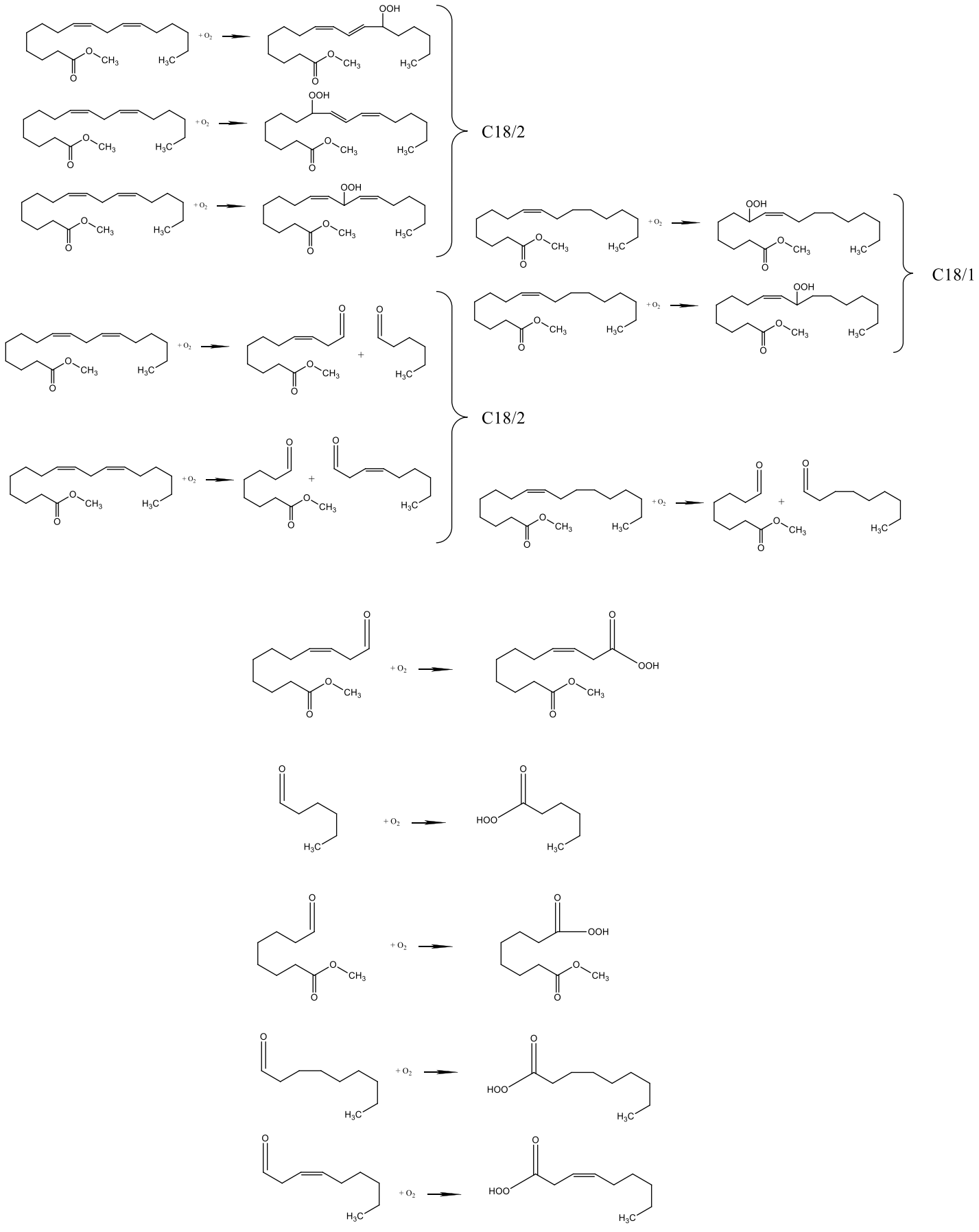
103. B. Tang, X.-H. Lu, D. Zhou, P. Tian, Z.-H. Niu, J.-L. Zhang, X. Chen, Q.-H. Xia. Co2+-exchanged SAPO-5 and SAPO-34 as efficient heterogeneous catalysts for aerobic epoxidation of alkenes // Catalysis Communications. – 2013. – Vol. 31. – pp. 42–47
104. Maryam Zare, Zeinab Moradi-Shoeili, Fatemeh Ashouri, Mojtaba Bagherzadeh. Heterogeneous SBA-15-supported Oxoperoxomolybdenum (VI) complex for enhanced olefin epoxidation // Catalysis Communications. – 2017. – Vol. 88. – pp. 9–12
105. Aiping Zhang, Linqing Li, Jun Li, Yi Zhang, Shuang Gao. Epoxidation of olefins with O2 and isobutyraldehyde catalyzed by cobalt (II)-containing zeolitic imidazolate framework material // Catalysis Communications. – 2011. – Vol. 12. – pp. 1183–1187
106. Xian-Tai Zhou, Qing-Hua Tang, Hong-Bing Ji. Remarkable enhancement of aerobic epoxidation reactivity for olefins catalyzed by l-oxo-bisiron(III) porphyrins under ambient conditions // Tetrahedron Letters. – 2009. – Vol. 50. – pp. 6601–6605
107. Astria D. Ferrao-Gonzales, Ilvania C. Veras, Frederico A.L. Silva, Heiddy M. Alvarez, Vitor Hugo Moreau. Thermodynamic analysis of the kinetics reactions of the production of FAME and FAEE using Novozyme 435 as catalyst // Fuel Processing Technology. – 2011. – Vol. 92. – pp. 1007–1011
108. Andrea Kleinova, Zuzana Cvengrošova, Jan Cvengroš. Oxidative stability of FAME prepared from oxidatively degraded rapeseed oils // Fuel. – 2013. – Vol. 106. – pp. 749–756
109. Lakhdar Sahraoui, Kamel Khimeche, Abdallah Dahmani, Ilham Mokbel, Jacques Jose. Experimental vapor pressures (from 1 Pa to 100 kPa) of six saturated Fatty Acid Methyl Esters (FAMEs): Methyl hexanoate, methyl octanoate, methyl decanoate, methyl dodecanoate, methyl tetradecanoate and

methyl hexadecanoate // J. Chem. Thermodynamics. – 2016. – Vol. 102. – pp. 270–275

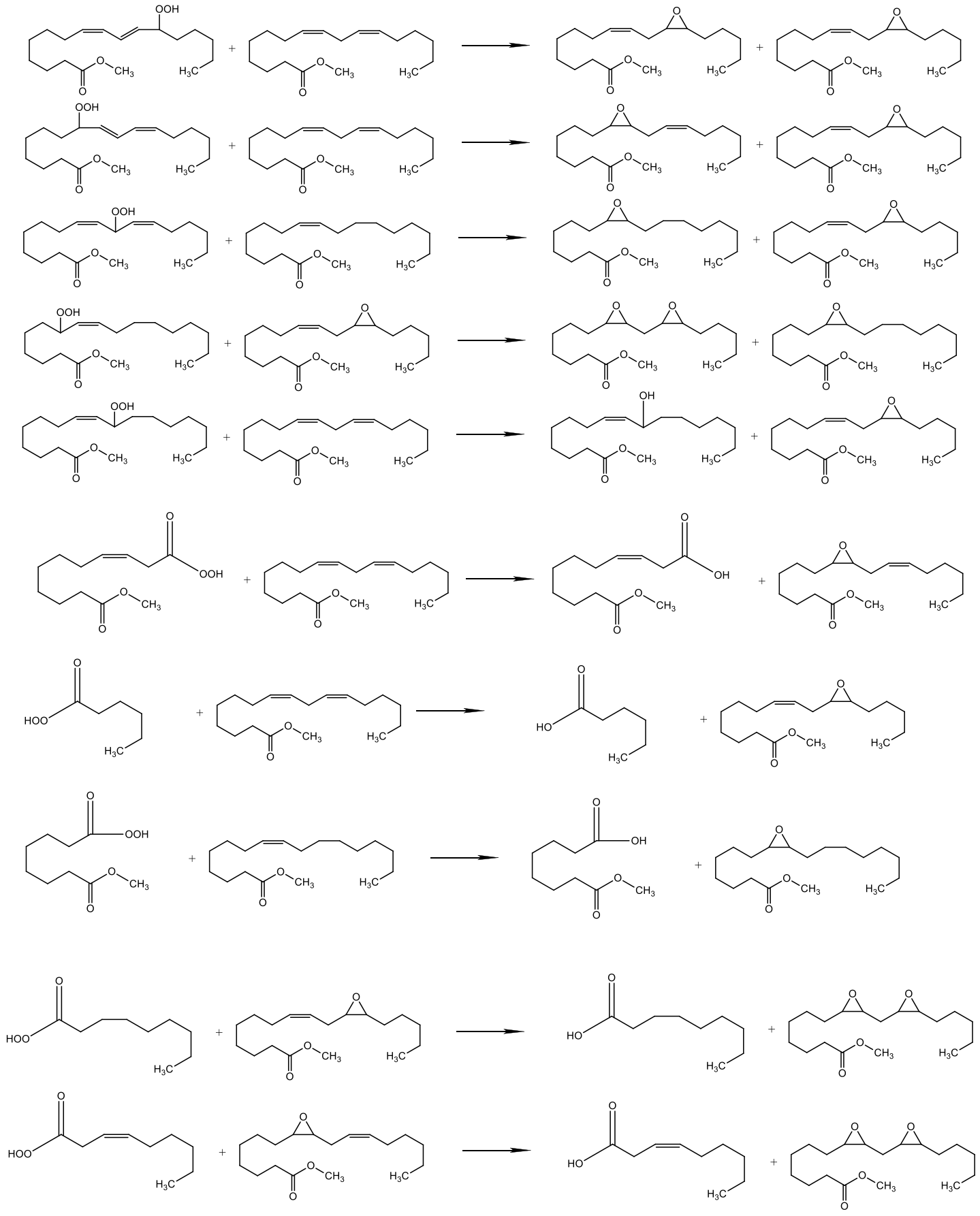
110. З. А. Антонова, Ю. В. Максимук, В. С. Крук, В. Н. Курсевич. Влияние технологии получения на характеристики метиловых эфиров высших жирных кислот // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – Вып. 3. – Стр. 3–6
111. Sonia Figueiredo, Ana C. Gomes, Jose A. Fernandes, Filipe A. Almeida Paz, Andre D. Lopes, Joao P. Lourenco, Martyn Pillinger, Isabel S. Goncalves. Bis(pyrazolyl)methanetetracarbonyl-molybdenum(0) as precursor to a molybdenum(VI) catalyst for olefin epoxidation // Journal of Organometallic Chemistry. – 2013. – Vol. 723. – pp. 56–64
112. Jitendra K. Satyarthi, D. Srinivas. Selective epoxidation of methyl soyate over alumina-supported group VI metal oxide catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2011. – Vol. 401. – pp. 189 –198
113. Jiayu Xin, Hiroaki Imahara, Shiro Saka. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. // Fuel. – 2009. – Vol. 88. – pp. 282–286
114. Mojtaba Bagherzadeh, Mohammad Mehdi Haghdoost, Alireza Ghanbarpoura, Mojtaba Amini, Hamid Reza Khavasi, Ebrahim Payab, Arkady Ellern , L. Keith Woo. New molybdenum (VI) catalyst for the epoxidation of alkenes and oxidation of sulfides: An experimental and theoretical study // Inorganica Chimica Acta. – 2014. – Vol. 411. – pp. 61–66
115. Ulrich Arnold, Fengwen Fan, Wilhelm Habicht, Manfred Doring. Molybdenum-doped epoxy resins as catalysts for the epoxidation of alkenes // Journal of Catalysis. – 2007. – Vol. 245. – pp. 55–64
116. Marta Abrantes, Patricia Neves, Margarida M. Antunes, Sandra Gago, Filipe A. Almeida Paz, Alirio E. Rodrigues, Martyn Pillinger, Isabel S. Goncalves, Carlos M. Silva, Anabela A. Valente. Microwave-assisted molybdenum-catalysed epoxidation of olefins // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2010. – Vol. 320. – pp. 19–26

117. Tatiana R. Amarante, Patricia Neves, Filipe A. Almeida Paz, Martyn Pillinger, Anabela A. Valente, Isabel S. Gonalves. A dinuclear oxomolybdenum(VI) complex, [Mo2O6(4,4′-di-tert-butyl-2,2′-bipyridine)2], displaying the $\{MoO2(\mu\text{-}O)2MoO2\}^{0}$ core, and its use as a catalyst in olefin epoxidation // Inorganic Chemistry Communications. – 2012. – Vol. 20. – pp. 147–152
118. H.-J. Zhan, Q.-H. Xia, X.-H. Lu, Q. Zhang, H.-X. Yuan, K.-X. Su, X.-T. Ma. Selective epoxidation of styrene with air catalyzed by CoOx and CoOx/SiO2 without any reductant // Catalysis Communications. – 2007. – Vol. 8. – pp. 1472–1478
119. D. Zhou, B. Tang, X.-H. Lu, X.-L. Wei, K. Li, Q.-H. Xia. Co2+-exchanged MOR and 5A zeolites as efficient solid catalysts for the epoxidation of styrene with air // Catalysis Communications. – 2014. – Vol. 45. – pp. 124–128
120. Файрушин А.Ф., Половняк В.К., МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ В ТРУБОПРОВОДЕ С АНТИКОРРОЗИЙНЫМ ПОКРЫТИЕМ // Современные проблемы науки и образования. – 2009. – № 6 (часть 1) – С. 36-39

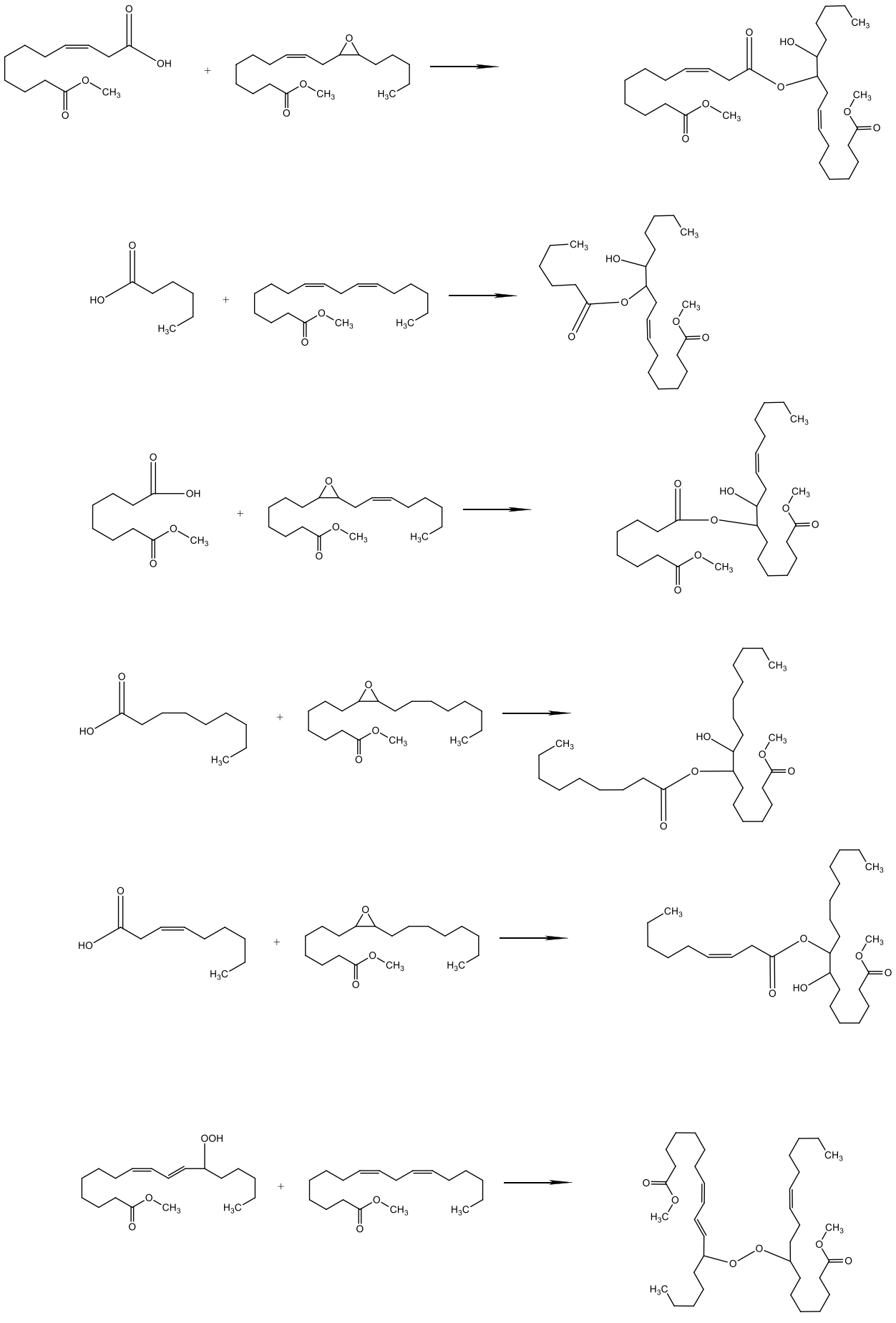
ПРИЛОЖЕНИЕ 1



Реакции образования эпоксидирующих агентов.



Реакции образования эпоксидов.



Реакции образования продуктов уплотнения

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2581051

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева" (РХТУ им. Д. И. Менделеева) (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2015114609**

Приоритет изобретения **20 апреля 2015 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***22 марта 2016 г.***

Срок действия патента истекает **20 апреля 2035 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 581 051** (13) **C1**

(51) МПК
C07D 301/04 (2006.01)
C07D 303/42 (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21)(22) Заявка: 2015114609/04, 20.04.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.04.2015

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 20.04.2015

(45) Опубликовано: 10.04.2016 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2161172 C1, 27.12.2000. RU 2515495 C1, 10.05.2014. WO 2012038811 A1, 29.03.2012. WO 2012098295 A1, 26.07.26. CN 0103951638 A, 30.07.2014.

Адрес для переписки:
125047, Москва, пл. Миусская, д. 9, РХТУ им. Д.И.Менделеева

(72) Автор(ы):
Кулажская Анна Дмитриевна (RU),
Юдаев Сергей Александрович (RU),
Воронов Михаил Сергеевич (RU),
Чепелкина Наталья Владимировна (RU),
Сучков Юрий Павлович (RU),
Сапунов Валентин Николаевич (RU),
Кустов Антон Андреевич (RU),
Кузнецова Ирина Валентиновна (RU),
Макарова Елена Михайловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева" (РХТУ им. Д. И. Менделеева) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

(57) Формула изобретения

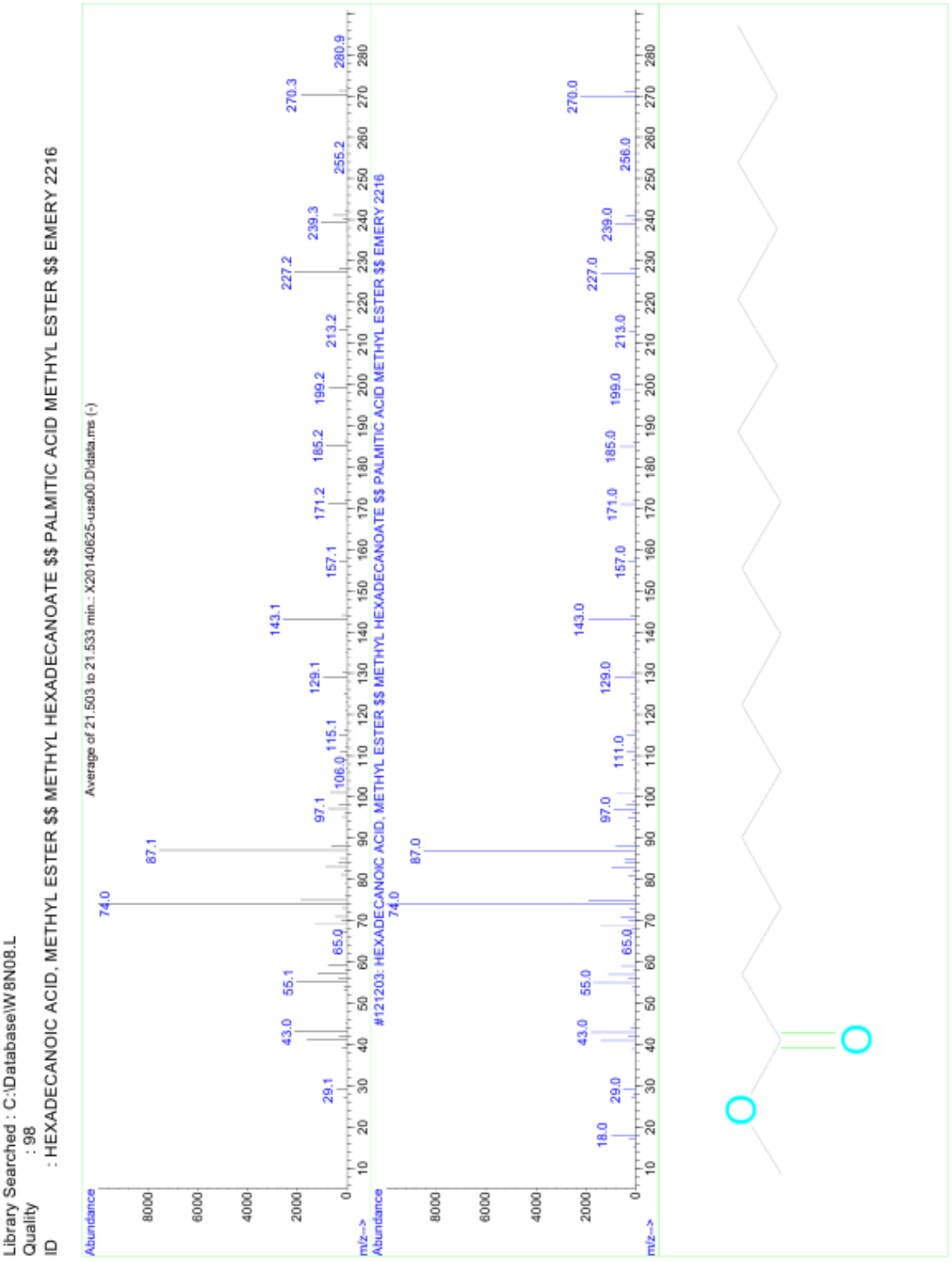
1. Способ получения пластификаторов путем окисления алкиловых эфиров жирных кислот растительного происхождения кислородсодержащим газом, отличающийся тем, что процесс окисления осуществляют в присутствии гомогенных катализаторов - сложных эфиров молибденовой кислоты и двухатомных алифатических спиртов.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс окисления осуществляют при 100-120°С и атмосферном давлении.

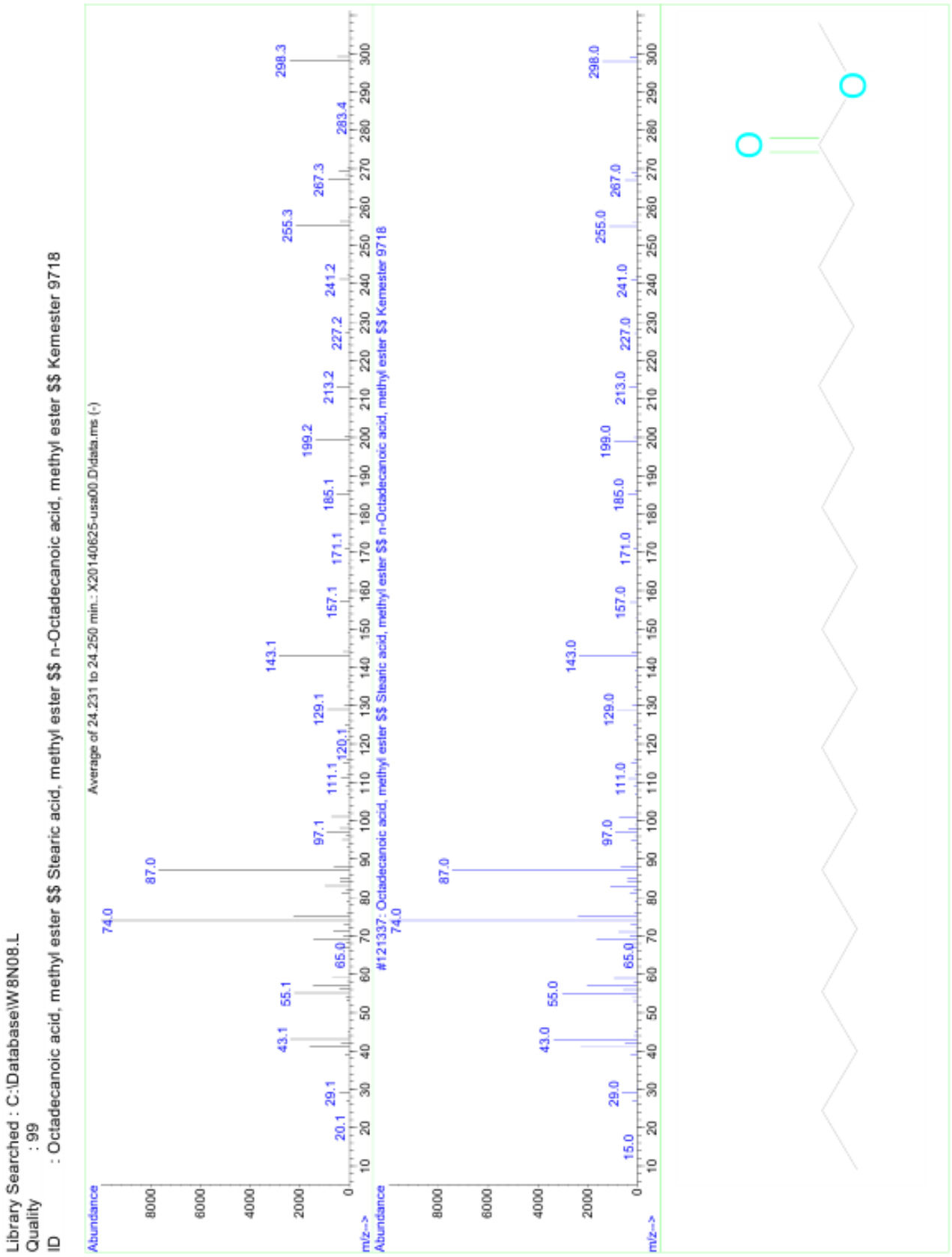
RU 2581051 C1

RU 2581051 C1

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

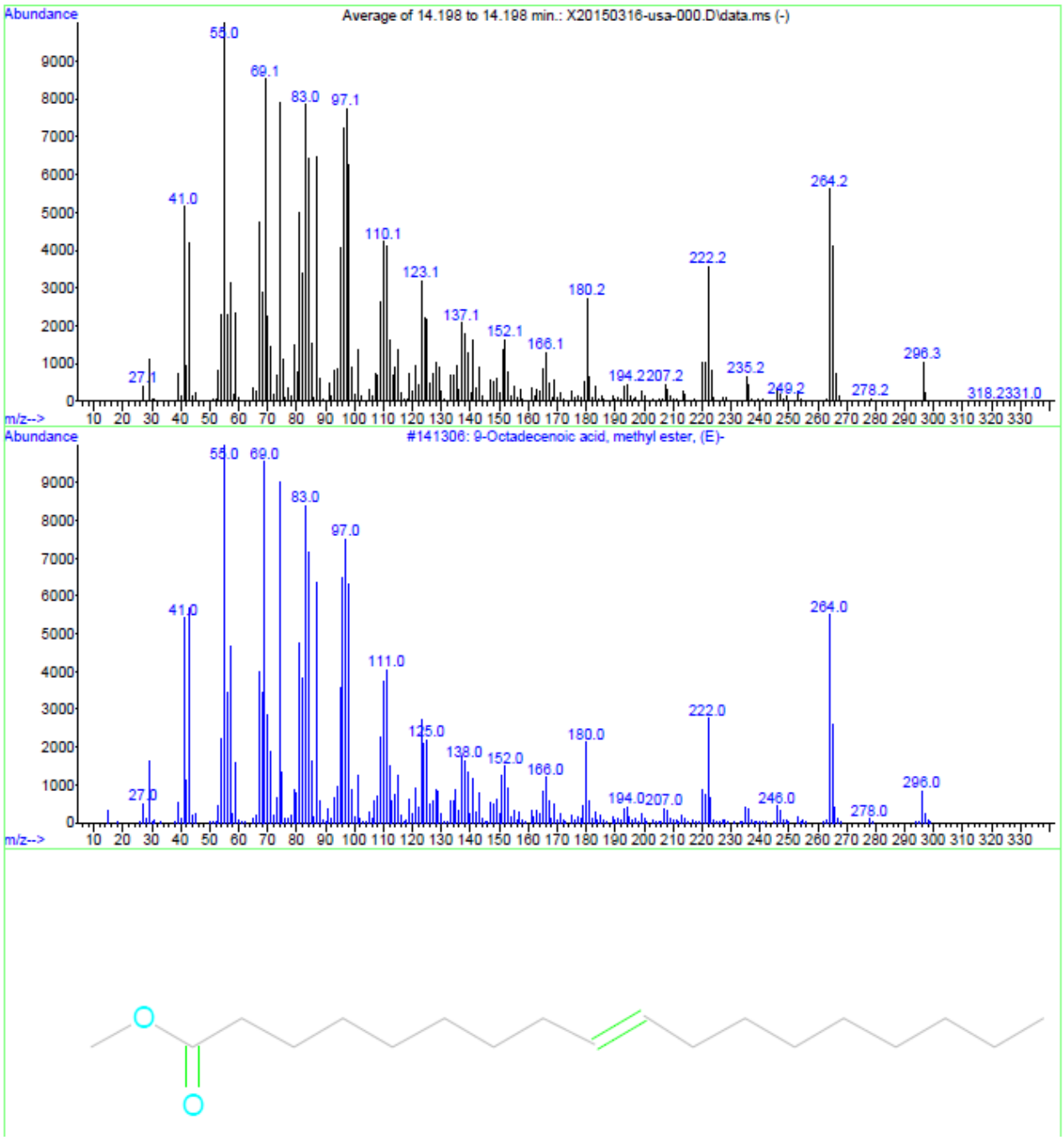


Масс-спектр метилпальмитата ($C_{16/0}$)



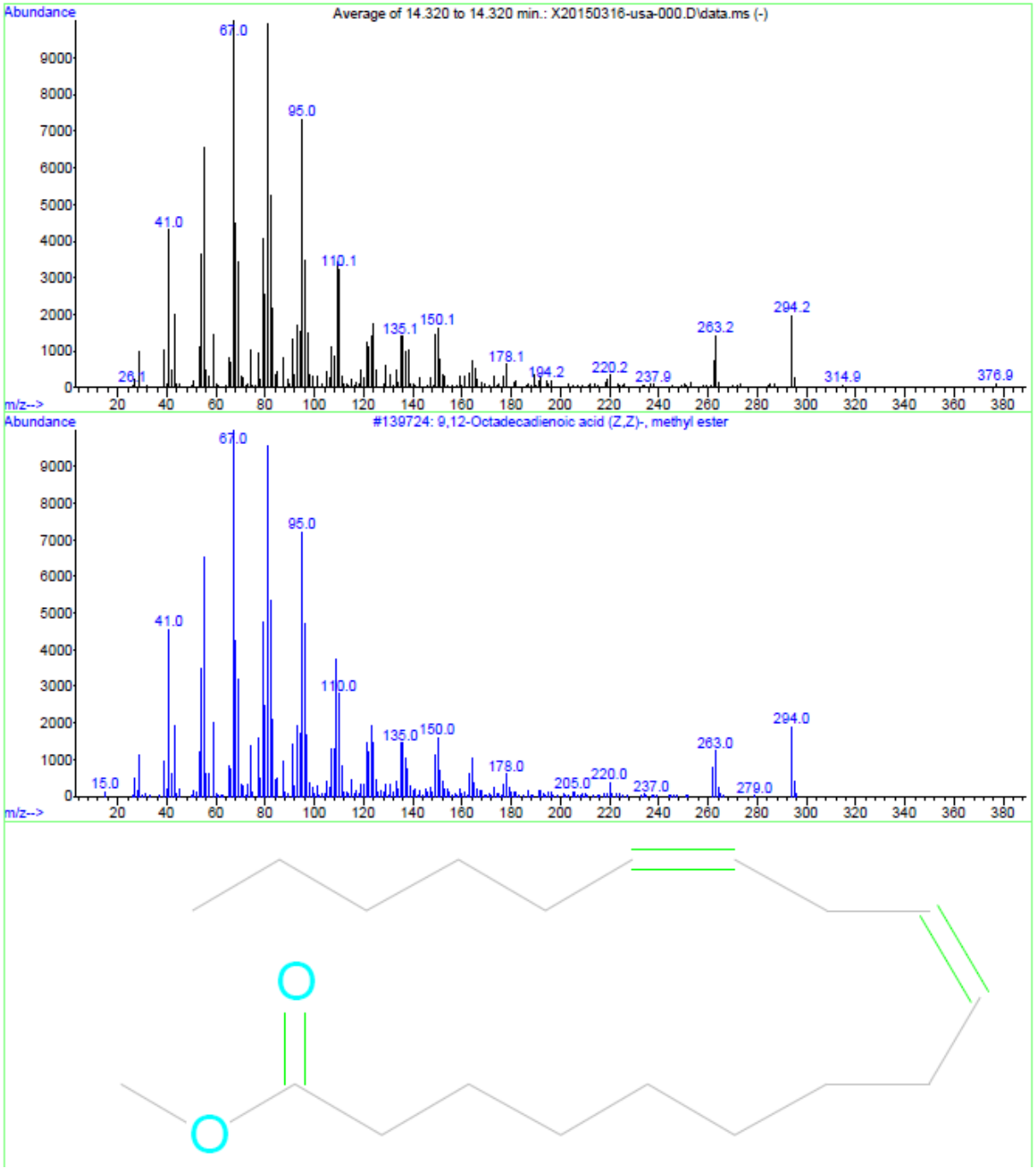
Масс-спектр метилстеората ($C_{18/0}$)

Library Searched : C:\Database\NIST11.L
Quality : 99
ID : 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-



Масс-спектр метилолеата ($C_{18/1}$)

Library Searched : C:\Database\NIST11.L
Quality : 99
ID : 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester



Масс-спектр метиллинолята ($C_{18/2}$)