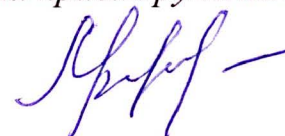


На правах рукописи



Воронов Михаил Сергеевич

МОДИФИКАЦИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Сапунов Валентин Николаевич,
профессор кафедры химической технологии
основного органического и нефтехимического синтеза
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева»

Официальные оппоненты: Доктор технических наук
Федосов Алексей Евгеньевич,
президент ООО «Синтез-ПКЖ»
Кандидат химических наук
Дмитриев Георгий Сергеевич,
старший научный сотрудник ФГБУН Института
нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева
Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Защита состоится « 19 » января 2018 г. 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева и на сайте университета <http://diss.muctr.ru/author/215/>.

Автореферат диссертации разослан « ___ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.02

Д. В. Староверов

Работа выполнена на кафедре химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Сапунов Валентин Николаевич,
профессор кафедры химической технологии
основного органического и нефтехимического синтеза
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева»

Официальные оппоненты: Доктор технических наук
Федосов Алексей Евгеньевич,
президент ООО «Синтез-ПКЖ»

Кандидат химических наук
Дмитриев Георгий Сергеевич,
старший научный сотрудник ФГБУН Института
нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева
Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Защита состоится « 19 » января 2018 г. 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета Д 212.204.02 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., 9)
в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева и на
сайте университета <http://diss.muotr.ru/author/215/>.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.02

Д. В. Староверов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертационной работы.

На сегодняшний день в мире наблюдается устойчивая тенденция к замещению продукции нефтяного происхождения экологически чистыми аналогами растительного и животного происхождения для удовлетворения потребностей химической и медицинской промышленности. Одним из подобных направлений является переработка производных растительных масел и животных жиров, в частности, производство метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), или т.н. «биодизеля». Масштабы мирового производства и наличие в структуре ненасыщенных жирнокислотных остатков позволяют использовать их в производстве различных биоразлагаемых продуктов промышленного органического синтеза. В частности, одной из актуальных задач является замена токсичных, т.н. «фталатных», пластификаторов на безопасные аналоги. Подобные товары – эпоксицированные эфиры жирных кислот соевого масла – уже производят в Китае под маркой «J 102». Получение аналогичных товаров из растительного сырья в России тормозится отсутствием необходимой сырьевой базы и разработанной технологии эпоксицирования, нет обоснованного математического описания процесса, поэтому исследование физико-химических закономерностей данного процесса и создание математической модели процесса является актуальной задачей.

Цель и задачи исследования.

Целью работы было установление физико-химических и кинетических закономерностей двухфазного эпоксицирования с участием надкислот, получаемых как *in situ*, так и *ex situ*.

В ходе работы решались следующие задачи:

- установление путей превращений пероксидного кислорода в процессе получения надкислот в водных растворах соответствующих кислот и пероксида водорода в реакторах различного типа;
- построение математической модели процесса получения надмуравьиной кислоты в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида водорода;

- построение математических моделей процесса синтеза надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода в реакторах различного типа в присутствии гетерогенного кислотного катализатора;
- установление и уточнение закономерностей двухфазного эпокси́дирования с участием надкислот ненасыщенных МЭЖК растительных масел;
- построение математической модели двухфазного эпокси́дирования с участием надкислот, получаемых *in situ* и *ex situ*.

Научная новизна работы.

В работе впервые установлены закономерности изменения объёмов реагирующих фаз в процессе эпокси́дирования метиловых эфиров жирных кислот надкислотами, получаемыми как *in situ*, так и *ex situ*.

Впервые было подробно исследовано явление реактивной экстракции в реакциях эпокси́дирования и показана важная роль в ней образующихся эпоксидных соединений.

Было предложено математическое описание указанных в работе физико-химических закономерностей, которое позволило отказаться от традиционно применяемого эмпирического подхода в математическом моделировании процессов надкислотного эпокси́дирования.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Сформулированы особенности, накладываемые реактивной экстракцией, которые необходимо учитывать при технологическом оформлении процесса эпокси́дирования эфиров жирных кислот.

Разработаны теоретические основы процесса эпокси́дирования с использованием раствора синтезируемой *ex situ* надуксусной кислоты. Найдены условия процессов с применением раствора надуксусной кислоты, получаемой *ex situ*, обеспечивающие селективность эпокси́дирования двойных связей, близкую к 100%.

Методология и методы исследования: методы исследования и обработка экспериментальных данных проводились с учётом данных материального баланса не только по реагентам, но и по всем компонентам системы, с применением данных всестороннего анализа реакционной массы. Комплекс физико-химических методов

анализа включал как ручные, так и инструментальные методы, а также математическую обработку массива экспериментальных данных.

На защиту выносятся следующие положения:

- закономерности образования надмуравьиной и надуксусной кислот в водных растворах соответствующих кислот и пероксида водорода в реакторах различного типа;
- физико-химические закономерности многофазного эпоксирирования с участием надкислот, образованных как *in situ*, так и *ex situ*;
- установление математической модели двухстадийного и двухфазного эпоксирирования метиловых эфиров жирных кислот образованной *ex situ* надуксусной кислотой.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: XII European congress on catalysis EuropaCat 2015 (Казань, Россия, 2015); XXII International conference on chemical reactors Chemreactor-22, (Лондон, Великобритания, 2016); Международные конгрессы молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013», «МКХТ-2015», «МКХТ-2016» (Москва, Россия).

Личный вклад автора.

Диссертант участвовал в создании лабораторных установок, отработке методик физико-химических методов исследования процессов эпоксирирования. Постановка и проведение экспериментальных исследований, а также систематизация, обработка и интерпретация полученных данных осуществлены непосредственно самим диссертантом.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей, 3 из которых в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, а также 2 переводные версии статей, рецензируемые в базе данных Web of Science.

Структура и объём работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы, включающего 144 библиографические ссылки. Диссертация изложена на

179 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков, 18 таблиц и 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, а также показана её теоретическая и практическая значимость.

В первой главе проведён литературный обзор исследований, посвящённых основным способам эпоксидирования органических соединений, в частности растительных и животных жиров и их производных. Далее был подробно рассмотрен способ надкислотного эпоксидирования ненасыщенных соединений, обобщены и систематизированы механизм образования надкислот (надмуравьиной и надуксусной). Кроме того, систематизированы и подробно рассмотрены физико-химические и кинетические закономерности двухфазного эпоксидирования растительных масел и их производных с помощью водных растворов надмуравьиной и надуксусной кислот. На основе литературных данных были сформулированы и определены цели настоящего исследования.

Во второй главе приводятся характеристики используемых веществ и вспомогательных материалов, а также гетерогенных катализаторов – ионообменных смол. Описаны схемы и принцип действия лабораторных установок синтеза надкислот в водных растворах соответствующих кислот и пероксида водорода, а также эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот растворами этих надкислот.

В качестве исходного сырья использовались метиловые эфиры жирных кислот, которые были предоставлены компанией ООО «АВК-Хим». Для синтеза надкислот использовались стандартные водные растворы муравьиной и уксусной кислот и пероксида водорода.

Подробно рассмотрены методики всестороннего анализа реакционной массы. Для анализа продуктов реакции (эпоксидированных метиловых эфиров жирных кислот) использовали газо-жидкостной хроматограф «КристалЛюкс 4000», оборудованный капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором, а также ЯМР-спектрометр Bruker AVANCE III 400 при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ фирмы Bruker (предоставлены ООО «НИОСТ»).

В третьей главе представлены и подробно рассмотрены физико-химические закономерности двухфазного надкислотного эпоксидирования, основанные на детальном анализе материальных балансов реагирующих фаз.

В разделе 3.1 проводился анализ материальных балансов процесса эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот надмуравьиной кислотой, образованной *in situ*. Предварительно было определено, что в процессе образования надмуравьиной кислоты в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида водорода вклад в расходование «активного кислорода» вносит только надкислота, которая разлагается с выделением CO_2 , O_2 и H_2O (рисунок 1). На основании полученных данных была предложена кинетическая модель процесса, адекватно описывающая экспериментальные данные, произведена оценка кинетических констант скоростей реакций.

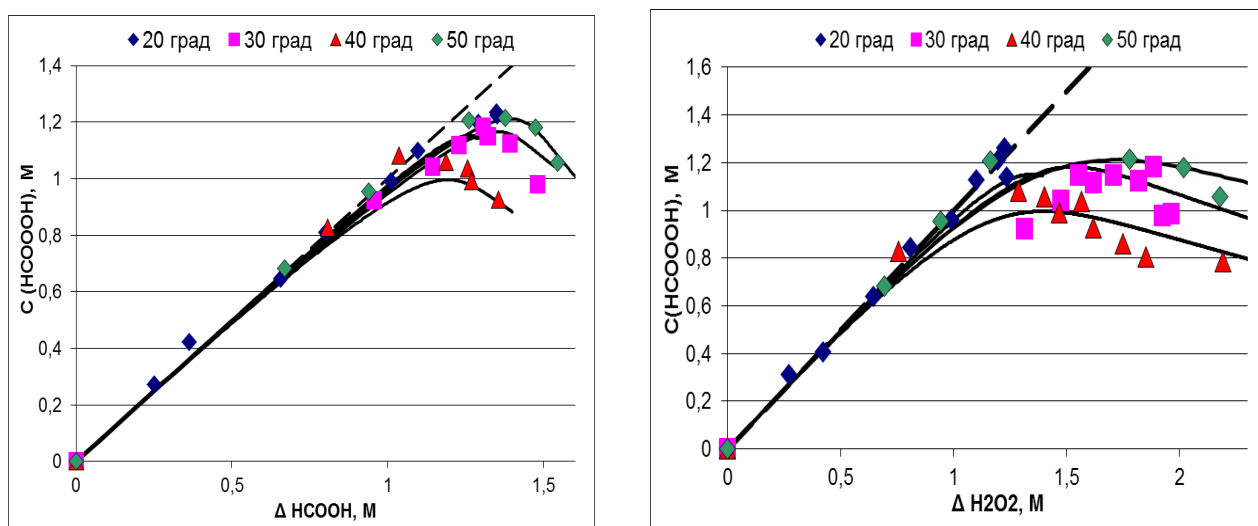


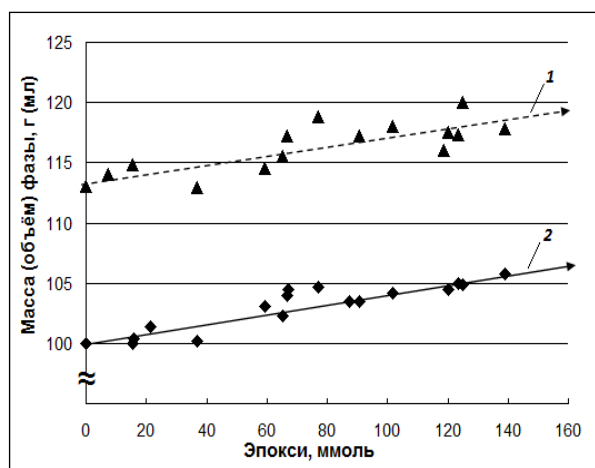
Рис. 1. Корреляция текущей концентрации надмуравьиной кислоты $[\text{HCOOH}]_i$ и изменившейся концентрации пероксида водорода ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]_i$) (справа) и муравьиной кислоты ($[\text{HCOOH}]_0 - [\text{HCOOH}]_i$) (слева) для реакций, проведенных в интервале температур 20 - 50°C.

Далее был проведён анализ материальных балансов процесса двухфазного эпоксидирования с помощью раствора надмуравьиной кислоты, полученной «*in situ*». В диапазоне температур 30-50°C процесс строго селективный по отношению к двойным связям, а селективность эпоксидов по пероксиду водорода зависит от степени полиненасыщенности эфиров и расположены в ряду:



Особенностью данного процесса является перераспределение объёмов реагирующих фаз вплоть до образования гомогенной фазы. Это изменение хорошо видно на примере, где по мере протекания реакции и образования эпоксидных групп объём органической фазы (V_{org}) увеличивался не пропорционально уменьшению объёма водной фазы (V_w) (Рисунок 2).

А)



Б)

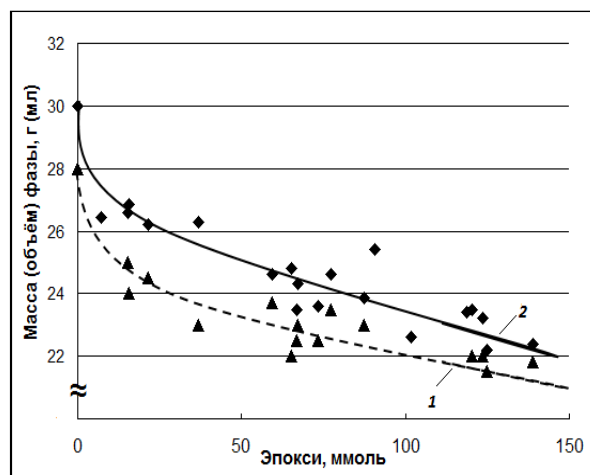
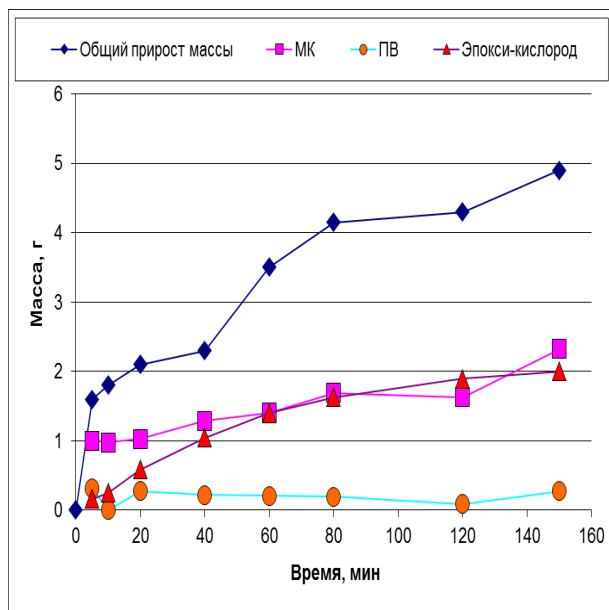


Рис. 2. Изменение объемов (V_w , V_{org} – индексы 1) и масс (m_w , m_{org} – индексы 2) водной и органической фазы во время реакции эпоксирирования в зависимости от количества эквивалентов образовавшихся эпоксидных групп (А и Б, соответственно)

Для органической фазы первоначальный объём фазы был постоянным, однако для водной фазы первоначально взятый объём уменьшился на $\approx 10\%$, с 28 до 25 мл, что связано с частичной растворимостью муравьиной кислоты в МЭЖК уже во время смешения реакционных растворов. На изменение объемов реагирующих фаз оказывает влияние тот факт, что «активный» кислород, находящийся в перексиде водорода (водная фаза), при образовании эпоксидных групп переходит в органическую фазу через стадию образования надкислоты. Фактически имеет место межфазный перенос существенной массы связанного кислорода, вызывающий изменение объемов фаз и их плотностей. Экспериментально было установлено, что суммарное увеличение массы органической фазы практически в два раза больше массы перешедшего эпоксидного кислорода, что исключает упрощенную трактовку изменения соотношения объемов фаз в реакции надкислотного *in situ* эпоксирирования (рисунок 3). Помимо эпоксидного кислорода в процесс межфазного

переноса включается также муравьиная (уксусная) кислота, соразмерно изменяя объемы фаз.

А



Б

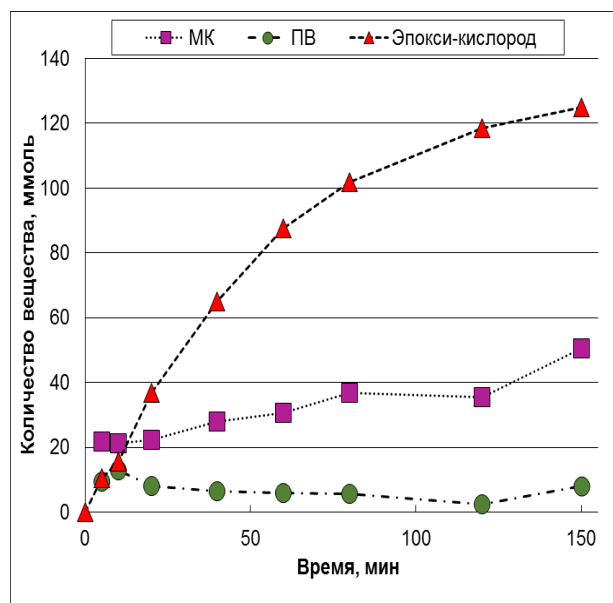


Рис. 3. Изменение количества реагентов (в граммах (А) и ммольях (Б)) в органической фазе во время реакции эпоксидирования

В разделе 3.2 рассмотрен анализ материальных балансов процесса двухступенчатого эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот надуксусной кислотой, образованной *ex situ*, который заключается в независимом протекании двух процессов:

- гетерогенно-каталитического синтеза НУК в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода,
- последующего двухфазного эпоксидирования ненасыщенных соединений приготовленным раствором надуксусной кислоты.

При этом циклы данного двухстадийного процесса могут повторяться несколько раз.

Сперва были проанализированы материальные балансы гетерогенно-каталитического синтеза НУК. В отличие от НМК, при получении надуксусной кислоты не наблюдается её «скелетного» разложения, при этом баланс «активного» кислорода снижается только за счёт бимолекулярного разложения надкислоты до молекулярного кислорода.

При добавлении кислотного катализатора ожидаемо растёт селективность образования надуксусной кислоты (снижается доля спонтанного разложения надуксусной кислоты).

Однако, при переходе к описанию процесса получения НУК в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора (ионообменных смол) оказался существенным вклад диффузионной составляющей в константы скоростей образования ($k_{1\Sigma}$) и гидролиза ($k_{2\Sigma}$) НУК, что выражается аддитивной зависимостью

$$k_{1\Sigma} = \frac{k_1 \cdot (k_{1d} \cdot Q)}{k_1 + (k_{1d} \cdot Q)}, \text{ л/(моль} \cdot \tau^*)$$

$$k_{2\Sigma} = \frac{k_2 \cdot (k_{2d} \cdot Q)}{k_2 + (k_{2d} \cdot Q)}, \text{ л/(моль} \cdot \tau^*)$$

где $k_{1\Sigma}$ – суммарная константа скорости прямой реакции в кинетической области;

$k_{2\Sigma}$ – суммарная константа скорости обратной реакции в кинетической области;

k_{1d} – эффективная константа скорости диффузии реагентов к поверхности катализатора;

k_{2d} – эффективная константа скорости диффузии продуктов реакции с поверхности катализатора;

Q – объёмная скорость подачи реакционной смеси в реактор, мл/мин.

Таким образом, равновесие образования НУК в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода сильно зависит от гидродинамического режима течения раствора через слой катализатора. Отмечается, что при значениях числа Рейнольдса (Re) больше 100 режим течения раствора будет приближаться к турбулентному режиму, что соответствует скоростям потока выше 30 мл/мин.

Предложенная модель образования НУК была впоследствии использована при анализе двухступенчатого эпоксицирования МЭЖК раствором надуксусной кислоты, полученной *ex situ*.

При анализе материальных балансов и перераспределения объёмов реагирующих фаз эпоксицирования МЭЖК надуксусной кислотой, полученной *ex situ*, был отмечен необычный факт: незначительное возрастание молярной концентрации пероксида водорода в водной фазе после реакции эпоксицирования. Особенно четко это проявлялось при первом смешении водной фазы (раствора надкислоты) с органической фазой (МЭЖК), когда из водной фазы переходит заметное количество

уксусной кислоты (рисунок 4). Данный эффект усиливается по мере перехода пероксидного кислорода надуксусной кислоты из водной фазы в органическую в последующих циклах образования и расходования надкислоты. При этом скачки концентраций НУК и ПВ соответствуют последовательным стадиям регенерации надкислоты и эпоксицирования.

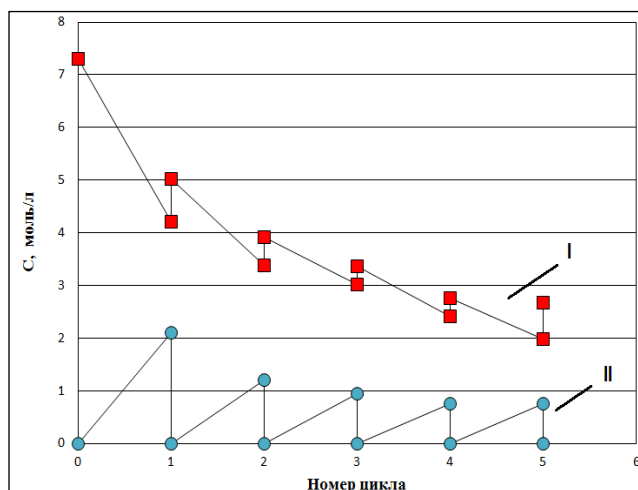


Рис. 4. Характерное изменение концентрации пероксида водорода (кривая I) и концентрации надкислоты в водной фазе (кривая II) после последовательных стадий регенерации надкислоты и эпоксицирования в зависимости от количества рециклов фазы через катализатор

Отмечается, что в процессе двухфазного эпоксицирования ПВ не расходуется на образование дополнительных количеств надуксусной кислоты, а просто накапливается в водной фазе. Остальные физико-химические закономерности аналогичны представленным в **разделе 3.1** закономерностям двухфазного *in situ* эпоксицирования.

Раздел 3.3 посвящён обсуждению механизма реактивной экстракции компонентов водной фазы образующимися эпоксидными соединениями.

Установлено, что в процессе эпоксицирования по мере накопления эпоксидов коэффициент распределения муравьиной кислоты D^{MK} линейно увеличивается вне зависимости от природы МЭЖК

$$D^{MK} = \frac{[HCOOH]_{org}}{[HCOOH]_w} = \left(\begin{bmatrix} 0.035 \\ 0.04 \\ 0.47 \end{bmatrix} + 0.041 \cdot [epoxy] \right)$$

Свободные члены данного уравнения соответствуют коэффициентам равновесного распределения муравьиной кислоты (D^{MK}) в индивидуальных МЭЖК рапсового (0.035), подсолнечного (0.04) и льняного (0.047) масел. Экстракция уксусной кислоты из водной фазы исходными МЭЖК и их эпоксидными производными (на примере МЭЖК рапсового масла) более эффективная, чем экстракция муравьиной кислоты:

$$D^{AcOH} = \frac{[AcOH]_{org}}{[AcOH]_w} = 0.075 + 0.079 \cdot [epoxy].$$

Экстракция пероксида водорода эпоксидными группами менее выражена, но в среде уксусной кислоты её эффективность на порядок выше, чем в среде муравьиной кислоты:

$$D^{H_2O_2} = \frac{[H_2O_2]_{org}}{[H_2O_2]_w} = 0.011 + 0.0045 \cdot [epoxy] \text{ (для муравьиной кислоты)}$$

$$D^{H_2O_2} = \frac{[H_2O_2]_{org}}{[H_2O_2]_w} = 0.011 + 0.035 \cdot [epoxy] \text{ (для уксусной кислоты)}.$$

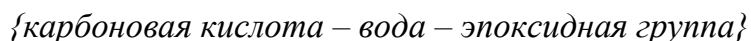
Отмечаем, что температура слабо влияет на коэффициенты распределения МК, УК и пероксида водорода, отклонения от линейной зависимости не превышают ошибки опыта.

Межфазное равновесное распределение надмуравьиной и надуксусной кислот в стационарных условиях не рассматривалось из-за их высокой реакционной способности и методики исследования фаз (необходимо время для расслоения фаз). Однако, справедливо предположить, что коэффициент межфазного распределения надкислот также увеличивается по мере образования эпоксидов.

Обращает на себя внимание растворимость воды в органической фазе по мере увеличения эпоксидных групп в органической фазе. Если в метиловых эфирах жирных кислот вода практически не растворяется, соответствуя коэффициенту распределения $D^{H_2O} = 5 \cdot 10^{-5}$, то при появлении в органической фазе соединений с эпоксидными группами он резко возрастает. Для системы водного раствора муравьиной кислоты и пероксида водорода и МЭЖК подсолнечного масла с различной степенью эпоксидирования коэффициент распределения воды описывается квадратичной функцией (уравнение):

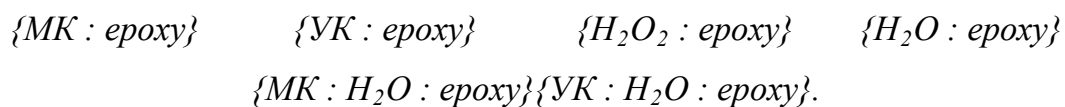
$$D^{H_2O} = \frac{[H_2O]_{org}}{[H_2O]_w} = (5 + 100 \cdot [epoxy] + 50 \cdot [epoxy]^2) \cdot 10^{-5}.$$

Квадратичный характер зависимости межфазного распределения воды может указывать на возможность образования трёхкомпонентных аддуктов типа



так как концентрация муравьиной (уксусной) кислоты в органической фазе также увеличивается с ростом концентрации эпоксидных групп. Карбоновая кислота, находящаяся уже в органической фазе, также может выступать как «экстрагент» в реактивной экстракции воды в среду эпоксицированных МЭЖК.

Закономерности изменения коэффициентов распределения муравьиной (уксусной) кислоты, пероксида водорода и воды в зависимости от количества эпоксидных групп в органической фазе связаны с образованием аддуктов экстрагента с компонентами водной фазы:



Поэтому в процессе эпоксицирования имеет место т.н. «реактивная» экстракция компонентов водной фазы образующимися эпоксидными группами. Подобный эффект подтверждается в системе «МЭЖК – вода - МК», где наблюдается образование циклических димеров МК, а также аддуктов МК с молекулами воды, которые способны растворяться в гидрофобной среде, что приводит к изменению коэффициента распределения МК. На рис. 5 для вышеупомянутой системы качественно подтвержден предлагаемый механизм изменения $D^{МК}$ с помощью формального математического описания зависимости. Левая ветвь экспериментальных точек нашей зависимости описывается функцией $D^{МК} = \alpha \cdot [H_2O]^4$ (например, отражая концентрацию аддуктов $\{МК : 4H_2O\}$), правая ветвь – функцией $D^{МК} = \beta \cdot [HCOOH]^2$ (отражая концентрацию димеров МК), где α и β равны, соответственно, $9 \cdot 10^{-9} \text{ л}^4/\text{моль}^4$ и $2 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2/\text{моль}^2$, т.е. формальные полиномиальные зависимости описывают изменение концентрации соответствующих кластеров воды и муравьиной кислоты в водной фазе.

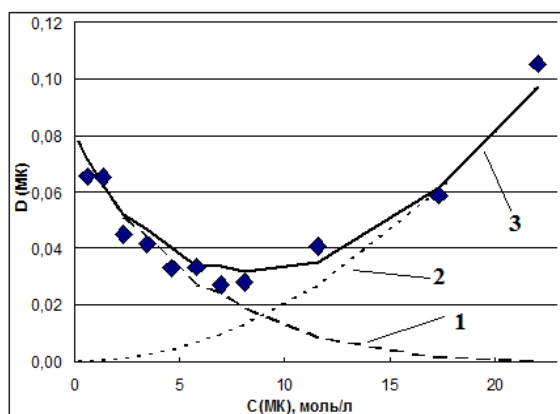
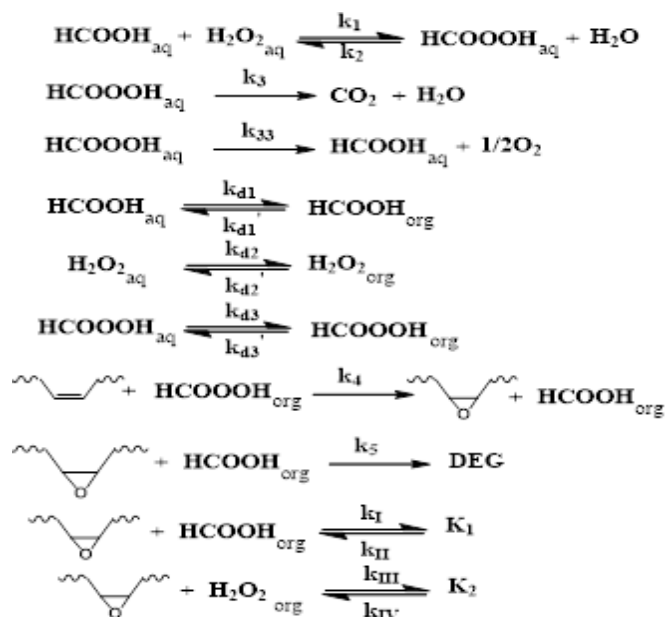


Рис. 5. Сравнение экспериментальных значений коэффициента распределения D^{MK} в среде МЭЖК подсолнечного масла в зависимости от начальной концентрации МК в водной фазе и расчётных данных (кривая 3) как суперпозиции кривых 1 и 2 – нормированных асимптот зависимостей $D^{MK} = 9 \cdot 10^{-9} \cdot [H_2O]^4$ и $D^{MK} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot [HCOOH]^2$, соответственно

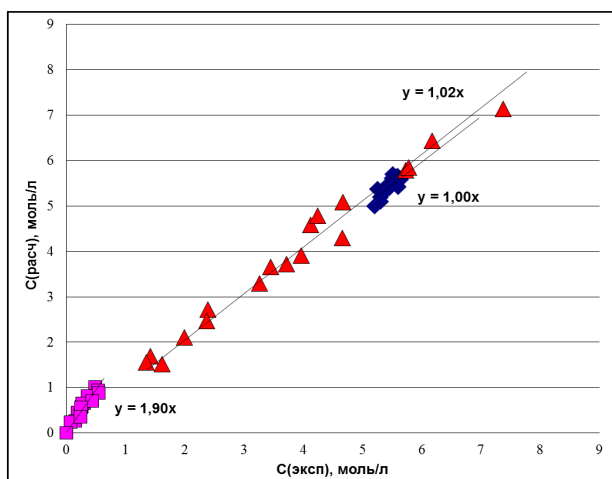
В четвёртой главе представлены данные кинетической обработки процессов двухфазного эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью надмуравьиной и надуксусной кислот с учётом реактивной экстракции компонентов водной фазы образующимися эпоксидными соединениями.

Для *in situ* эпоксидирования была предложена схема протекающих реакций (на схеме K_1 и K_2 – кластеры эпоксидной группы и муравьиной кислоты и пероксида водорода, соответственно):



Представленные на рисунке 6 результаты математической обработки экспериментальных значений показывают адекватность предложенной схемы процесса *in situ* эпоксицирования МЭЖК раствором надмуравьиной кислоты.

А)



Б)

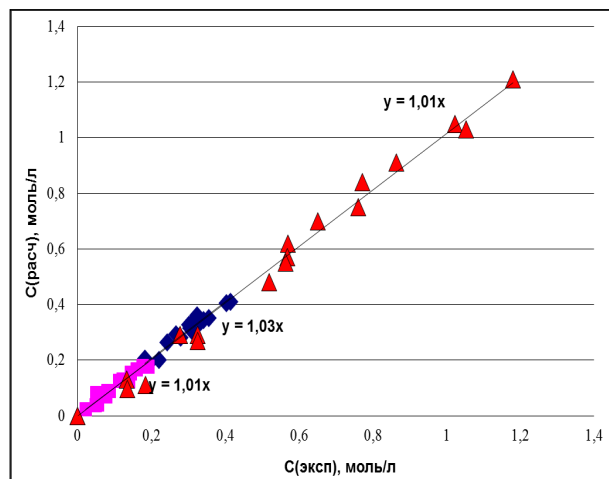
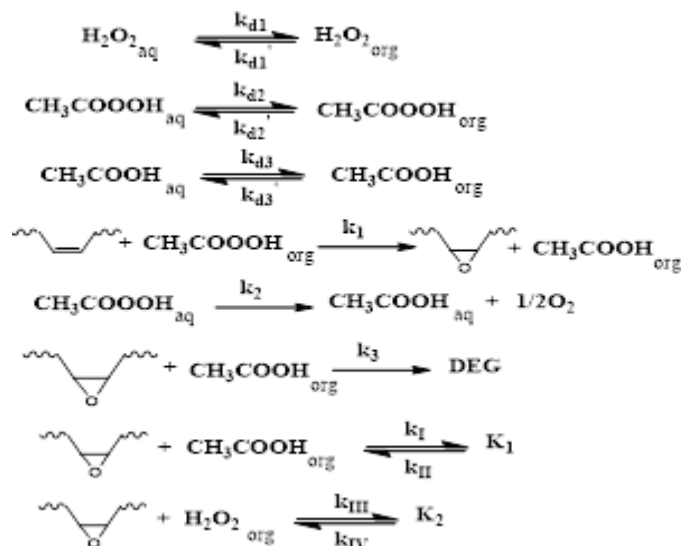


Рис. 6. А) Корреляция экспериментальных и расчётных значений концентраций ПВ (▲), МК (◆) и НМК (■) в водной фазе; Б) Корреляция экспериментальных и расчётных значений концентраций (в моль/л) эпоксицидов (▲), МК (◆) и ПВ (■) в органической фазе

Так, для всех кривых реагентов и продуктов реакций при эпоксицировании МЭЖК растительных масел в интервале температур 30–50°C достоверность аппроксимации линейных регрессий (R^2) была в интервале 0,89-0,99. Отмечается, что расчётная концентрация надмуравьиной кислоты в 1.5-2 раза превышает экспериментальное значение, что, вероятно, вызвано дополнительным разложением НМК в водной фазе в процессе охлаждения и сепарации слоёв после реакции.

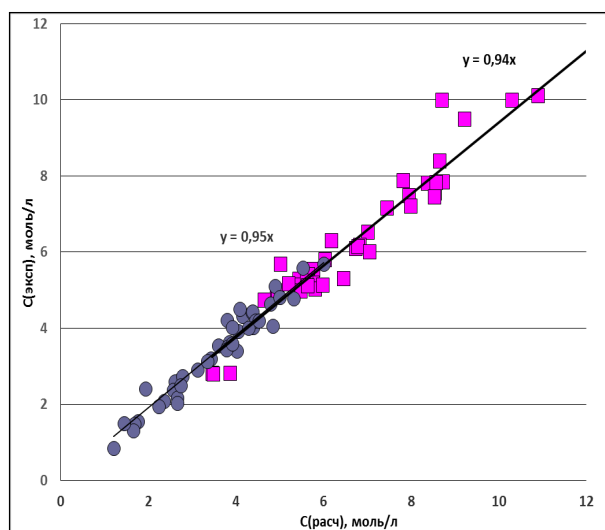
Для двухфазного эпоксицирования МЭЖК раствором НУК, полученным *ex situ*, предварительно было установлено, что растворенные или солюбилизированные в водной фазе компоненты органической фазы не влияют на активность катализатора, а реакция образования НУК протекает по ранее установленной схеме и описывается ранее предложенной математической моделью.

Была предложена следующая схема протекающих реакций при *ex situ* эпоксицировании:



Ниже (рисунок 7) представлены результаты математической обработки экспериментальных значений процесса *ex situ* эпокси́рования МЭЖК раствором надуксусной кислоты, которые показывают адекватность предложенной схемы.

(А)



(Б)

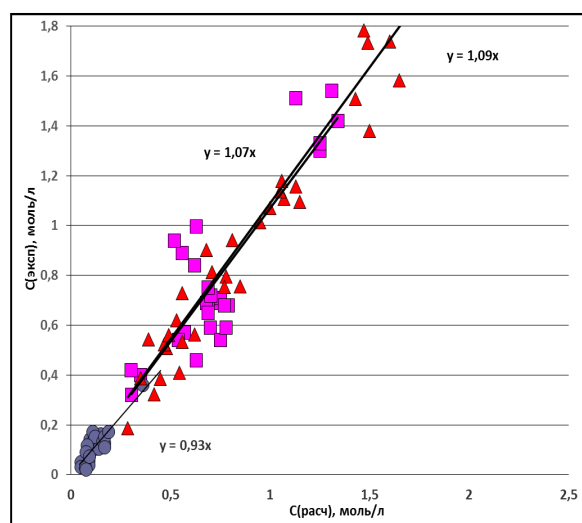


Рис. 7. (А) Корреляция экспериментальных и расчётных значений концентраций ПВ (●), УК (■) в водной фазе; (Б) Корреляция экспериментальных и расчётных значений концентраций (в моль/л) эпоксидов (▲), УК (■) и ПВ (●) в органической фазе

Достоверность аппроксимаций линейных регрессий (R^2) лежит в диапазоне 0,94–0,98. Все предложенные корреляции справедливы для всех циклов эпокси́рования двухступенчатого процесса. Таким образом, предложенные кинетические модели процессов двухфазного эпокси́рования адекватно описывают экспериментальные данные в исследуемом диапазоне температур и концентраций реагентов.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в изучаемом процессе надкислотного эпоксицирования происходит разложение надкислот до молекулярного кислорода, но в случае надмуравьиной кислоты происходит дополнительное выделение углекислого газа.
2. Показано, что процессы двухфазного эпоксицирования протекают с изменением объёмов реагирующих фаз. Помимо перехода массы пероксидного кислорода H_2O_2 из «водной» в органическую фазу, т.е. перехода, связанного с образованием эпоксидных групп в органической фазе, происходит экстракция лиофобных компонентов водной фазы.
3. Дополнительная экстракция реагентов в органическую фазу обусловлена т.н. «реактивной» экстракцией, когда в качестве «экстрагента» выступают образующиеся эпоксидные фрагменты МЭЖК.
4. Изменение коэффициентов межфазного распределения компонентов водной фазы связано с образованием их аддуктов с образующимися эпоксидными соединениями типа 1:1 и 1:2.
5. Установлено, что раздельное получение НУК и последующее эпоксицирование в значительной мере упрощает процесс эпоксицирования.
6. Установлено, что процесс *ex situ* эпоксицирования надуксусной кислотой высокоселективен по отношению к двойным связям МЭЖК, т.е. не происходит раскрытие эпоксидного цикла.
7. Предложены математические модели двухфазного эпоксицирования МЭЖК, которые учитывают изменение объёмов фаз во времени. Показано, что данные модели адекватно описывают экспериментальные данные.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Воронов М.С., Сапунов В.Н., Кулажская А.Д. [и др.]. Закономерности образования надмуравьиной кислоты в водных растворах пероксида водорода и муравьиной кислоты // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – № 5. – С. 7–15.
2. Воронов М.С., Сапунов В.Н., Макаров А.А. [и др.]. Совершенствование технологии получения надуксусной кислоты при катализе ионообменными

смолами в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – № 3. – С. 64–74.

3. Сапунов В.Н., Воронов М.С., Густякова С.И. [и др.]. Особенности технологии процесса эпоксицирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел надмуравьиной кислотой, получаемой *in situ* // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 70. – № 1. – С. 58–67.
4. EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources. European Congress on Catalysis (Kazan, Russia, 30.08–4.09.2015): book of abstracts / Boreskov Institute of Catalysis SB RAS. Novosibirsk. 2015. pp. 2003-2004.
5. XXII International conference on chemical reactors Chemreactor-22 (London, UK, 19.09–23.09.2016): book of abstracts / Boreskov Institute of Catalysis SB RAS. Novosibirsk. 2016. pp. 348.
6. Воронов М.С., Александрова Ю.В., Коняева И.А. [и др.]. Аналитическое определение надмуравьиной кислоты в присутствии перекиси водорода и муравьиной кислоты // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 4. – С. 43–46.
7. Воронов М.С., Макарова Е.М., Густякова С.И. [и др.]. Определение степени эпоксицирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел хроматографическим способом // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 19. – № 7. – С. 94–96.
8. Воронов М.С., Густякова С.И., Кулажская А.Д. [и др.]. Определение степени ненасыщенности смеси алкиловых эфиров жирных кислот методом газожидкостной хроматографии // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 11. – С. 17–18.
9. Способ эпоксицирования органических соединений: пат. 2631113 Рос. Федерация. № 2016123769; заявл. 16.06.2016; опубл. 19.09.2017, бюл. № 26.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность компании ООО «АВК-Хим» за предоставленные образцы метиловых эфиров жирных кислот растительных масел.