

На правах рукописи



**Рогожин Антон Евгеньевич**

**Разработка нового катализатора и основ  
технологии переэтерификации  
растительных масел метанолом**

05.17.04 – Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Дзержинск – 2017**

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология» Дзержинского политехнического института (филиала) ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева»

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор  
**Данов Сергей Михайлович**  
профессор кафедры «Химическая технология»,  
Дзержинский политехнический институт (филиал)  
Нижегородского государственного технического  
университета им. Р. Е. Алексеева»

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор  
**Сулман Эсфирь Михайловна**  
заведующая кафедрой Биотехнологии и химии,  
Тверской государственной технической университет

Доктор химических наук, профессор  
**Леванова Светлана Васильевна**  
профессор кафедры «Технология органического  
и нефтехимического синтеза»,  
Самарский государственный технический университет

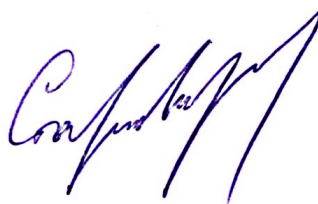
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Ярославский государственный технический  
университет»

Защита состоится « 19 » января 2018 г. в 12<sup>00</sup> 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 РХТУ им. Д. И. Менделеева и на сайте университета <http://diss.muctr.ru/author/197/>

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д212.204.02



Староверов Д.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Применяемые сегодня в основном в качестве топлива, метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК, биодизель) являются перспективным сырьевым источником для производства широкого ряда востребованных на рынке продуктов – ингибиторов коррозии, ПАВ, высших жирных спиртов, стабилизаторов разложения ПВХ, гидравлических жидкостей и др.

Одним из наиболее перспективных направлений применения МЭЖК является их использование в качестве пластификаторов ПВХ. В отличие от традиционно используемых диалкилфталатов, МЭЖК нетоксичны и экологически безопасны, характеризуются низкой летучестью и высокой устойчивостью к воздействию низких температур, тепла и света, обладают хорошей совместимостью с ПВХ.

Несмотря на то, что в последние десятилетия технологии переэтерификации являются объектом активных исследований, основные промышленные способы производства биодизельного топлива основаны на использовании гомогенных основных катализаторов, применение которых обуславливает образование больших количеств сточных вод и высокие затраты на выделение и очистку МЭЖК и глицерина. Предлагаемые в научной и патентной литературе гетерогенные катализаторы характеризуются низкой активностью или имеют низкий срок службы. Все это обуславливает высокую актуальность разработки новой технологии производства МЭЖК и глицерина.

Цель работы состояла в разработке новой отечественной технологии производства МЭЖК, позволяющей исключить недостатки, присущие традиционным технологиям переэтерификации растительных масел. Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи: исследование активности и стабильности основных катализаторов в процессе переэтерификации растительных масел метанолом; изучение основных закономерностей протекания процесса переэтерификации с использованием оксида кальция в качестве катализатора; разработка методов активации оксида кальция; исследование кинетических закономерностей переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии активированного оксида кальция; построение математической модели, адекватно описывающей экспериментальные данные; разработка принципиальной технологической схемы получения, выделения и очистки МЭЖК.

Объекты исследования. В работе исследовались катализаторы и закономерности процесса переэтерификации растительных масел метанолом.

Методы исследования. В работе использовались газовая и гель-проникающая хроматография, ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, химические методы анализа.

Научная новизна. Было показано, что катализаторы на основе оксидов магния и кальция, а также солей щелочных металлов, нанесенных на оксид кальция, позиционируемые в научных работах как гетерогенные, проявляют высокую каталитическую активность в основном за счет растворения в реакционной массе.

При изучении закономерностей процесса переэтерификации растительного масла метанолом в присутствии оксида кальция было показано, что на начальном этапе процесса наблюдается индукционный период, в ходе которого скорость образования МЭЖК достаточно низкая, при этом свободный глицерин практически не образуется. По завершению данного периода наблюдается резкое увеличение скорости реакции. Анализ отработанного оксида кальция показал, что в ходе индукционного периода в результате взаимодействия глицерина с оксидом кальция образуется глицероксид кальция, характеризующийся высокой каталитической активностью в процессе переэтерификации.

Отработана методика получения глицероксида кальция. С использованием современных методов анализа исследованы физико-химические свойства глицероксида кальция, сделано предположение о его строении.

Впервые исследованы кинетические закономерности переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии глицероксида кальция и построена математическая модель, адекватно описывающая процесс.

Впервые изучено фазовое равновесие жидкость-жидкость в системе триглицериды жирных кислот-метанол-МЭЖК и определены параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL, необходимые для расчета технологического оборудования.

Практическая значимость. Разработана новая технология производства МЭЖК, основанная на использовании катализатора – глицероксида кальция. В отличие от традиционных технологий, основанных на использовании гидроксидов и алкоксидов щелочных металлов, разработанная технология позволяет достигать высокий выход МЭЖК, при этом существенно упрощается стадия удаления катализатора, снижается количество отходов и, соответственно, снижаются затраты на производство.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: «Современные достижения в области клеев, герметиков. Материалы, сырье, технологии»

(Дзержинск, 2013 г.); «Химия под знаком «Сигма». Исследования, инновации, технологии» (Омск, 2014 г.); XV International scientific conference «High-tech in chemical engineering-2014» (Moscow, 2014 y.); «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015 г.); XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2016 г.); XVI International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2016» (Moscow, 2016 y.); «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство» (Стерлитамак, 2016 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, 7 тезисов докладов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 224 страницах и включает 58 таблиц и 61 рисунок. Список цитируемой литературы содержит 283 наименования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания №10.2326.2017/ПЧ и реализации Программы развития Опорного Университета.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении показана актуальность темы диссертации, приведено обоснование цели работы и определены основные задачи, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе диссертации приведен критический анализ литературных данных по способам производства МЭЖК. Показаны существенные недостатки промышленных способов и катализаторов переэтерификации растительных масел. На основании проведенного анализа сделаны выводы и поставлены задачи научного исследования.

Во второй главе диссертации описаны исходные вещества, методики проведения экспериментов и анализов.

Третья глава посвящена исследованию методов повышения каталитической активности оксида кальция в реакции переэтерификации. При использовании в качестве катализатора переэтерификации неактивированного оксида кальция (CaO-0) выход МЭЖК не превышал 10 %. ИК-спектроскопия показала, что оксид кальция активно поглощает воду и углекислый газ из воздуха, при этом на его поверхности образуются не проявляющие каталитической активности гидроксиды и карбонаты (рисунок 1).

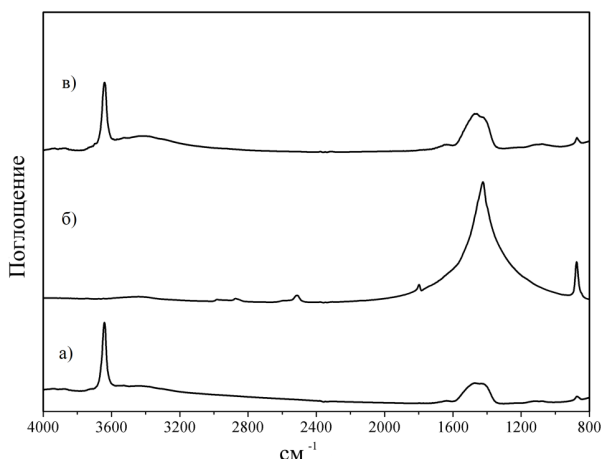


Рис. 1. ИК-спектры CaO-0 (а), CaCO<sub>3</sub> (б) и Ca(OH)<sub>2</sub> (в)

Однако, при хранении катализатора на открытом воздухе уже через сутки его каталитическая активность существенно снижается.

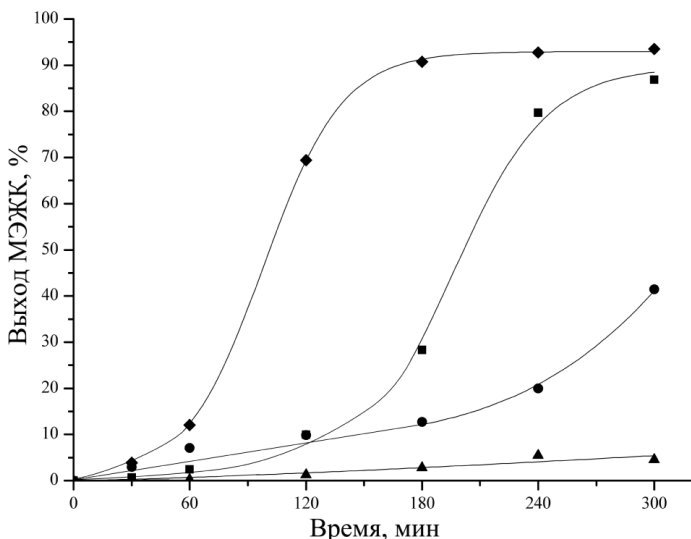


Рис. 2. Влияние температуры прокаливания на каталитическую активность CaO. Условия проведения процесса: соотношение метанол:масло (мол.) – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс., температура – 60 °С

● – CaO-0; ■ – 900 °С; ◆ – 600 °С;  
▲ – 300 °С

Однако, при содержании воды в реакционной массе более 1 % масс. происходит частичный гидролиз образующихся МЭЖК с образованием жирных кислот, дезактивирующих основные центры катализатора.

На рисунке 2 представлены результаты исследования влияния температуры прокаливания оксида кальция на его каталитическую активность.

Наибольшую каталитическую активность проявил образец, прокаленный при 600 °С (CaO-1). При данной температуре происходит практически полное разложение гидроксида и карбоната кальция.

Исследование влияния воды на каталитическую активность оксида кальция, прокаленного при 600 °С, показало, что введение небольшого количества воды в реакционную систему позволяет значительно увеличить каталитическую активность оксида кальция.

При добавлении воды увеличивается растворимость оксида кальция в реакционной массе. В результате реакция переэтерификации катализируется не только поверхностными основными центрами катализатора, но и более активным растворенным оксидом кальция.

Модифицирование оксидов солями щелочных металлов является известным приемом для увеличения их активности в реакции переэтерификации. Нами проведена серия экспериментов по изучению влияния солей калия на скорость реакции переэтерификации. В отличие от предыдущих работ, соли калия и оксид кальция прокаливались отдельно и смешивались только при добавлении в реакционную смесь. В ходе исследования было обнаружено, что даже без совместного прокаливания в среде метанола, по-видимому, происходит взаимодействие оксида кальция с солями калия с образованием высокоактивных  $K_2O$  и  $KCaHal_3$ . Однако при повторном использовании катализатора  $CaO-1+KF$  произошло резкое падение скорости переэтерификации, по-видимому, связанное с тем, что соли калия полностью вымываются уже при первом использовании катализатора, а на поверхности оксида кальция образуется неактивный фторид кальция.

Каталитическую активность непрокаленного оксида кальция в реакции переэтерификации можно также повысить предварительной обработкой катализатора метанолом. Анализ ИК-спектра активированного метанолом оксида кальция позволяет предположить, что в результате взаимодействия оксида кальция с метанолом на его поверхности образуются  $HO^-$  и  $CH_3O^-$  группы (рисунок 3).

В ходе проведенных исследований было установлено, что на начальном этапе процесса переэтерификации в присутствии коммерческого оксида кальция наблюдается индукционный период, по завершению которого скорость образования МЭЖК резко возрастает. При этом активация катализатора позволяет только сократить время индукционного периода.

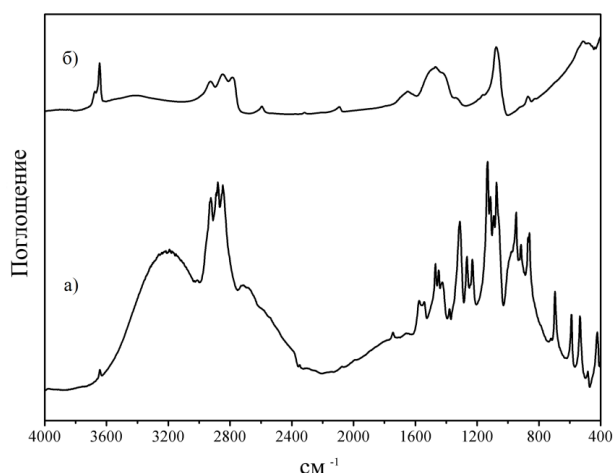


Рис. 3. ИК-спектр  $CaO-1$  после процесса переэтерификации (а) и  $CaO-1$  после активации метанолом (б)

Во время индукционного периода содержание глицерина в реакционной системе увеличивается незначительно, а по завершению процесса переэтерификации наблюдается существенное расхождение материального баланса по глицерину (более 20 %). При повторном использовании оксида кальция индукционный период отсутствовал, при этом расхождение материального баланса по глицерину после завершения процесса переэтерификации составило всего ~ 5 % (рисунок 4).

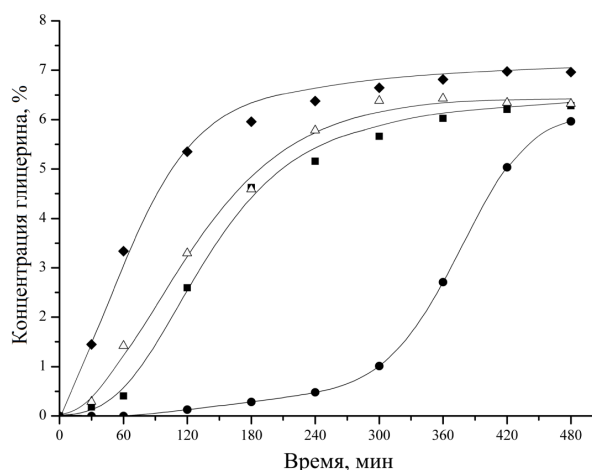


Рис. 4. Кривые накопления глицерина. Условия проведения процесса: соотношение метанол:масло (мол.) – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс., температура – 60 °С

● – CaO-0; ■ – CaO-1; △ – CaO-1, активированный метанолом; ◆ – повторно используемый CaO-1

С целью исследования влияния глицерина на каталитическую активность оксида кальция испытываемые образцы непосредственно перед проведением процесса активировали метанолом с добавкой небольших количеств глицерина. При добавлении глицерина в количестве 0,3 г на 0,6 г катализатора (0,5 % от реакционной массы) активность CaO-1 существенно увеличилась, при этом индукционный период при проведении переэтерификации практически отсутствовал.

Анализ ИК-спектров модифицированных глицерином образцов катализаторов и результаты

каталитических испытаний позволяют предположить, что в ходе индукционного периода образующийся глицерин взаимодействует с основными центрами оксида кальция, в результате чего образуется комплекс, характеризующийся большей каталитической активностью в процессе переэтерификации. При накоплении в реакционной системе достаточного количества комплекса оксида кальция и глицерина индукционный период заканчивается, и скорость образования МЭЖК резко увеличивается.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования влияния условий проведения процесса модифицирования оксида кальция глицерином.

На основании проведенных исследований были определены оптимальные условия проведения модификации неактивированного оксида кальция глицерином: температура – 80 °С; соотношение глицерин:оксид кальция – 9:1 (мол.); время проведения процесса – 10 ч. Образец, синтезированный при данных условиях, показал наибольшую каталитическую активность в процессе переэтерификации (выход МЭЖК ~ 96 % достигается за 3 ч проведения процесса).

На рисунке 5 представлены изображения поверхности CaO-1 и образца катализатора, полученного взаимодействием оксида кальция и глицерина в среде метанола в оптимальных условиях (CaO-Гл).



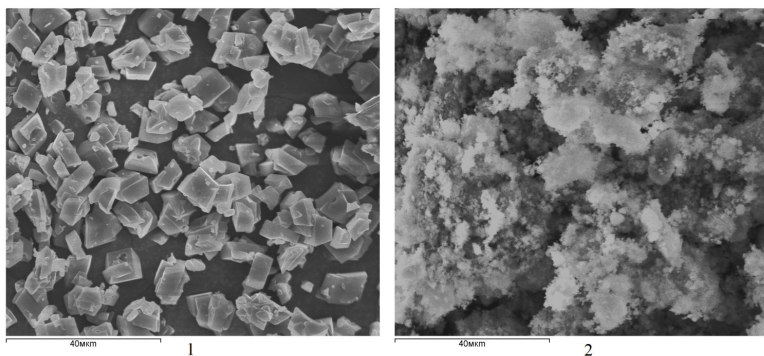


Рис. 5. Изображение образцов катализаторов  
1 – CaO-Гл; 2 – CaO-1

CaO-Гл характеризуется большей кристалличностью, о чем свидетельствует рентгенограмма (рисунок б) и имеет больший размер частиц, что обуславливает снижение удельной поверхности оксида кальция после взаимодействия с глицерином (таблица 1).

Таблица 1

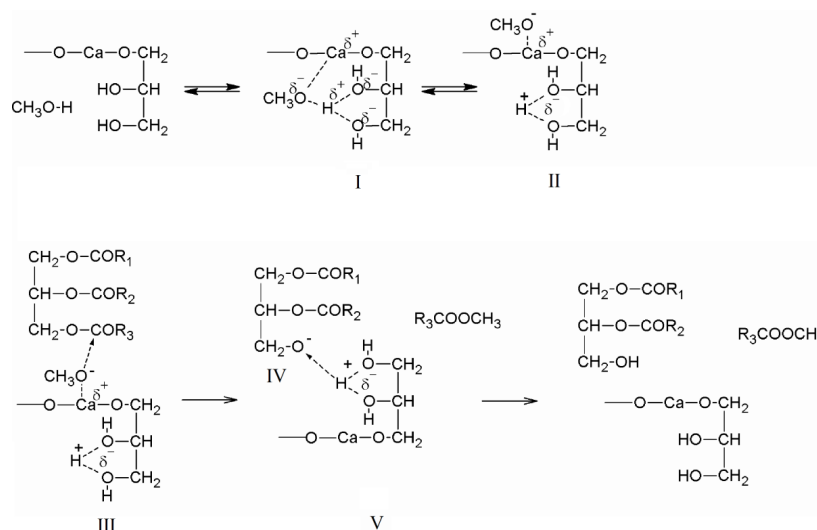
Физико-химические характеристики CaO-1 и CaO-Гл

Катализатор	Общая площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г)	Индикаторы Гамета	Основность (ммоль/г)
CaO-1	4,4	6,8 < Н < 9,3	0,08
CaO-Гл	1,2	6,8 < Н < 18,4	1,00

С целью исследования строения комплекса, образующегося при взаимодействии оксида кальция с глицерином, были сняты <sup>13</sup>C-ЯМР и <sup>1</sup>H-ЯМР спектры синтезированного катализатора.

На спектре <sup>13</sup>C-ЯМР модифицированного глицерином оксида кальция присутствуют только два пика - 63,50 м.д. (НОСН<sub>2</sub>) и 72,92 м.д. (НОСН), характерные для углеродного скелета глицерина. На спектре <sup>1</sup>H-ЯМР наблюдаются пики - 3,66 м.д. (НОСН<sub>2</sub>-СНОН-СН<sub>2</sub>ОСа-), 4,00 м.д. (НОСН<sub>2</sub>-СНОН-СН<sub>2</sub>ОСа-), 4,15 м.д. (НОСН<sub>2</sub>-СНОН-СН<sub>2</sub>ОСа-), 4,10-4,13 м.д. (-СаОСН<sub>2</sub>-СНОН-СН<sub>2</sub>ОСа-), 4,26-4,27 м.д. (-СаОСН<sub>2</sub>-СНОН-СН<sub>2</sub>ОСа-). Наличие данных пиков свидетельствует о том, что при взаимодействии оксида кальция с глицерином присоединение кальция проходит по концевым -ОН группам глицерина, при этом наличие пиков 4,10-4,13 м.д. и 4,26-4,27 м.д. свидетельствует об образовании цепочки звеньев -СаОСН<sub>2</sub>-СНОН-СН<sub>2</sub>О-.

Таким образом, на основании проведенных исследований по влиянию глицерина на каталитическую активность СаО и исследования строения модифицированного глицерином оксида кальция было установлено, что в ходе проведения процесса переэтерификации в присутствии оксида кальция во время обнаруженного индукционного периода происходит образование и накопление каталитического комплекса – глицероксида кальция.



Атомы кальция и кислорода в молекуле глицероксида кальция проявляют слабые электрофильные и нуклеофильные свойства. Таким образом, при взаимодействии метанола с глицероксидом кальция происходит поляризации и гидролитический разрыв связи O–H в молекуле метанола (I). В результате гетеролитического разрыва связи O–H образуется протон H<sup>+</sup>, стабилизируемый двумя соседними атомами кислорода глицероксида и метоксид анион, смещающийся к атому кальция (II). Образующийся метоксид анион атакует атом углерода карбонильной группы молекулы триглицерида (III), при этом происходит образование МЭЖК, аниона (IV) и комплекса (V). Далее анион (IV) взаимодействует с протоном H<sup>+</sup> комплекса (V) с образованием диглицерида жирных кислот. Взаимодействие диглицеридов и моноглицеридов жирных кислот с метанолом в присутствии глицероксида кальция протекает по аналогичному механизму.

ИК-спектры модифицированного глицерином оксида кальция и образцов оксида кальция после переэтерификации практически идентичны, что также подтверждает гипотезу об образовании глицероксида кальция в ходе индукционного периода процесса переэтерификации (рисунок 7).

Глицероксид кальция по сравнению с оксидом кальция имеет существенно большую основность (таблица 1), и его каталитическая активность практически не уступает активности гидроксида натрия. При этом, в отличие от гидроксида натрия, глицероксид кальция не вызывает коррозии и легко может быть отделен от реакционной массы за счет нейтрализации фосфорной кислотой, в результате которой образуются нерастворимые в МЭЖК и глицерине фосфаты кальция.

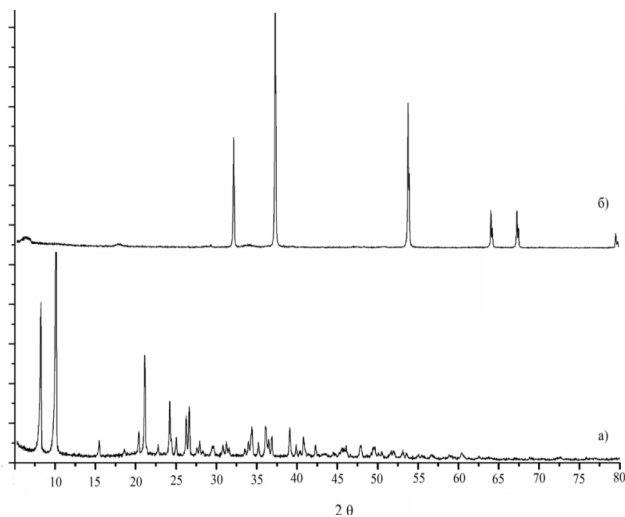


Рис. 6. Рентгенограммы глицероксида кальция (а); СаО-1(б)

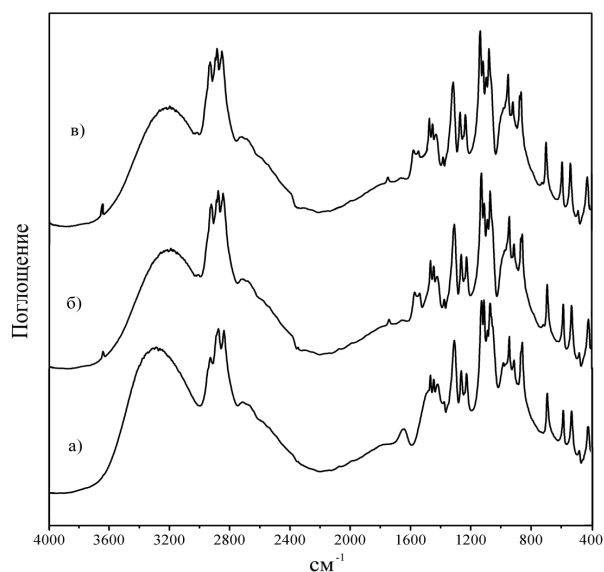


Рис. 7. ИК-спектр глицероксида кальция (а), отработанного СаО-1 (б) и отработанного СаО-2 (в)

**В пятой главе** диссертации представлены результаты исследования закономерностей процесса переэтерификации рапсового масла метанолом с использованием глицероксида кальция в качестве катализатора.

Показано, что скорость образования и выходы МЭЖК при использовании масел различного состава практически одинаковы. Исследование фазовых равновесий в системах масло-МЭЖК-метанол при 333 К также показало, что кривые, ограничивающие области несмешиваемости, для различных масел совпадают. Таким образом, можно утверждать, что закономерности, полученные при использовании рафинированного рапсового масла, будут справедливы для масел другого состава.

Для изучения массообмена между фазами масла и метанола было исследовано фазовое равновесие жидкость-жидкость в системе триглицериды-МЭЖК-метанол, определены параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL (таблица 2, рисунок 8). Полученные данные показали, что взаимные растворимости масла и метанола сильно ограничены. При этом образование МЭЖК в ходе реакции приводит к увеличению взаимной растворимости масла и метанола.

Таблица 2

Параметры уравнения NRTL для системы триглицериды-МЭЖК-метанол

Система	$B_{ij}$	$B_{ji}$	$\alpha_{ij}$
Триглицериды - МЭЖК	-359,4	-44,5	0,31
Триглицериды - Метанол	-356,1	1899,5	0,42
МЭЖК - Метанол	283,3	863,1	0,71

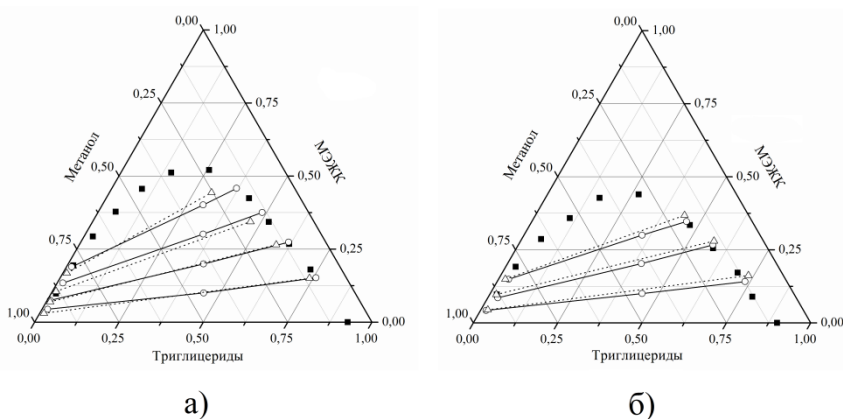


Рис. 8. Диаграммы равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентной системе триглицериды-МЭЖК-метанол при (а) – 313 К и (б) – 333 К (массовые доли)

■ – область несмешиваемости;  
 ○ – экспериментальные данные; △ – расчетные данные (NRTL)

Результаты исследования влияния количества катализатора на процесс переэтерификации рафинированного рапсового масла метанолом с использованием глицероксида кальция показали, что при отсутствии свободных жирных кислот в растительных маслах, количество глицероксида кальция не оказывает существенного влияния на скорость образования и выход МЭЖК. Однако, при наличии жирных кислот, особенно при использовании масел низкого качества, необходимо учитывать взаимодействие катализатора с жирными кислотами из расчета моль глицероксида кальция на моль жирной кислоты.

Показано, что соотношение метанол:масло оказывает существенное влияние на скорость образования и выход МЭЖК. При увеличении мольного соотношения метанол:масло с 3:1 до 9:1 равновесный выход МЭЖК увеличился с 59 % до 96 %. Дальнейшее увеличение избытка метанола к маслу приводит только к увеличению начальных скоростей образования полупродуктов и МЭЖК, при этом значительного увеличения выхода эфиров не наблюдается. Кроме того, использование большого количества метанола приводит к существенному снижению производительности процесса и увеличению энергетических затрат на его регенерацию.

Показано, что равновесный выход МЭЖК слабо зависит от температуры проведения процесса. Как видно из рисунка 9, зависимость выхода МЭЖК от конверсии масла для различных температур одинакова. Аналогичная зависимость наблюдается для моноглицеридов (МГ) и диглицеридов (ДГ). Таким образом,

В интервале 400-900 об./мин начальные скорости образования МЭЖК не зависят от интенсивности перемешивания. Однако, только при скорости перемешивания 900 об./мин расхождение баланса по глицерину и МЭЖК не превышало 1 %. Поэтому все эксперименты проводились при данной скорости перемешивания.

изменение температуры проведения процесса влияет в основном только на скорость образования глицеридов и МЭЖК.

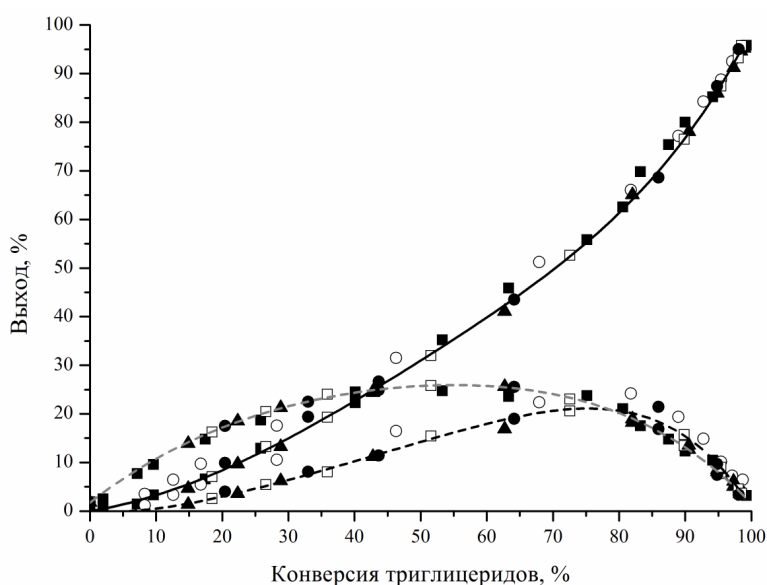


Рис. 9. Изменение выхода глицеридов и МЭЖК от конверсии масла. Условия проведения процесса: соотношение метанол:масло (мол.) – 9:1, количество катализатора – 1% масс. — МЭЖК, --- МГ; --- ДГ; ■ – 35 °С; ○ – 45 °С; ▲ – 50 °С; □ – 55 °С; ● – 60 °С

Для построения кинетической модели процесса переэтерификации рафинированного рапсового масла метанолом в присутствии глицероксида кальция использовали экспериментальные данные, полученные при скорости перемешивания 900 об./мин и концентрации катализатора 1 % масс. от массы масла.

На основании сделанных допущений для процесса переэтерификации были получены следующие кинетические уравнения:

- скорость расходования триглицеридов жирных кислот, л/(моль·мин)

$$r_{TG} = \frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][MC] + k_2[DG][MЭЖК]$$

- скорость образования диглицеридов л/(моль·мин)

$$r_{DG} = \frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][MC] - k_2[DG][MЭЖК] - k_3[DG][MC] + k_4[MГ][MЭЖК]$$

- скорость образования моноглицеридов жирных кислот, л/(моль·мин)

$$r_{MG} = \frac{d[MГ]}{dt} = k_3[DG][MC] - k_4[MГ][MЭЖК] - k_5[MГ][MC] + k_6[ГЛ][MЭЖК]$$

- скорость образования МЭЖК, л/(моль·мин)

$$r_{MЭЖК} = \frac{d[MЭЖК]}{dt} = k_1[TG][MC] - k_2[DG][MЭЖК] + k_3[DG][MC] - k_4[MГ][MЭЖК] + k_5[MГ][MC] - k_6[ГЛ][MЭЖК]$$

- скорость расходования метилового спирта, л/(моль·мин)

$$r_{MC} = \frac{d[MC]}{dt} = -k_1[ТГ][MC] + k_2[ДГ][МЭЖК] - k_3[ДГ][MC] + k_4[МГ][МЭЖК] - k_5[МГ][MC] + k_6[ГЛ][МЭЖК]$$

- скорость образования глицерина, л/(моль·мин)

$$r_{ГЛ} = \frac{d[ГЛ]}{dt} = k_5[МГ][MC] - k_6[ГЛ][МЭЖК]$$

Для математической обработки экспериментальных данных и оценки кинетических констант, входящих в обобщенную модель процесса переэтерификации, использовали метод Рунге-Кутты, реализованный в программном продукте MATLAB R2009a.

Результаты математической обработки экспериментальных данных представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты математической обработки экспериментальных данных

Параметр	i					
	1	2	3	4	5	6
$E_{a_i}$ , кДж/моль	77,93±0,30	31,05±0,07	73,41±0,18	52,91±0,07	48,62±0,07	89,05±0,61
$k_{0i}$ л/(моль·мин)	(1,07±0,04) ·10 <sup>10</sup>	(2,92±0,07) ·10 <sup>2</sup>	(3,59±0,09) ·10 <sup>9</sup>	(2,18±0,06) ·10 <sup>6</sup>	(3,59±0,09) ·10 <sup>5</sup>	(5,76±0,39) ·10 <sup>10</sup>

Параметры и их доверительные интервалы в таблице 3 определены при уровне значимости 0,05 (доверительная вероятность 95 %). Адекватность полученных уравнений оценивали с помощью критерия Фишера.

На базе полученных уравнений была проведена оптимизация режимов проведения процесса переэтерификации рафинированного рапсового масла метанолом: температура – 60 °С; мольное соотношение метанол:масло – 9:1; концентрация катализатора – 0,8 % масс. от массы масла; время проведения процесса переэтерификации – 165 мин; выход МЭЖК – 96,0 %. При использовании нерафинированного рапсового масла с содержанием СЖК 3,0 % масс. оптимальное количество катализатора – 1,3 % масс. от массы масла.

**Шестая глава** диссертации посвящена исследованию технологических аспектов стадии выделения и очистки МЭЖК и глицерина-сырца.

В ходе исследований получены количественные данные по равновесиям жидкость-жидкость в системах глицерин-метанол-МЭЖК (рисунок 10, таблица 4) и определены параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL, построены диаграммы фазовых состояний в системах продуктов переэтерификации, содержащих кальциевые соли жирных кислот.

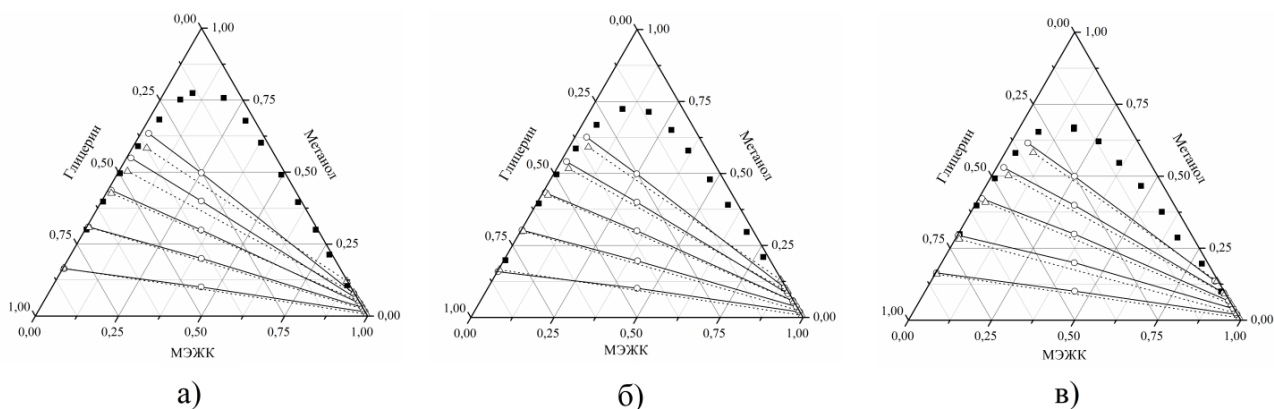


Рис. 10. Диаграммы равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентной системе МЭЖК-метанол-глицерин при (а) – 293 К; (б) – 313 К и (в) – 333 К

■ – область несмешиваемости; ○ – экспериментальные данные; △ – расчетные данные (NRTL)

Таблица 4

Параметры уравнения NRTL для системы МЭЖК-метанол-глицерин

Система	$B_{ij}$	$B_{ji}$	$\alpha_{ij}$
Глицерин-Метанол	-738,7	1232,9	0,29
Глицерин-МЭЖК	511,4	2058,2	0,12
МЭЖК-Метанол	283,3	863,1	0,71

Для выделения и очистки МЭЖК и глицерина-сырца предложена и апробирована схема, основанная на нейтрализации реакционной смеси фосфорной кислотой с последующей сепарацией, отгонкой метанола от фазы глицерина и дистилляцией МЭЖК под вакуумом.

С использованием данного метода были переработаны реакционные массы, полученные при использовании гидроксида натрия, оксида кальция и глицероксида кальция в качестве катализаторов переэтерификации, и составлены материальные балансы стадии выделения и очистки товарных продуктов. Показано, что использование в качестве катализатора переэтерификации глицероксида кальция позволяет существенно упростить стадию выделения и очистки МЭЖК и глицерина-сырца по сравнению с традиционными катализаторами.

Показало, что при использовании гидроксида натрия значительное количество образующихся натриевых солей жирных кислот переходит в фазу глицерина, в результате чего растворимость МЭЖК в ней существенно увеличивается (до 30 % масс.), а разделение фаз глицерина и МЭЖК усложняется. В отличие от натриевых солей, образующиеся при переэтерификации с использованием глицероксида кальция

кальциевые соли жирных кислот практически не растворимы в метаноле и глицерине и полностью переходят в фазу МЭЖК.

Показано, что при проведении процесса переэтерификации в присутствии глицероксида кальция содержание катионов в реакционной смеси минимально ~ 2,6 мг/г, а при использовании гидроксида натрия и оксида кальция содержание катионов достигает 5,8 мг/г и 5,4 мг/г, соответственно. В результате при использовании глицероксида кальция образуется значительно меньше отходов ~ 90 кг/т, в то время как при использовании оксида кальция и гидроксида натрия образуется ~ 110-160 кг/т отходов.

Следует также отметить, что при нейтрализации реакционной массы, полученной при использовании гидроксида натрия, расходуется наибольшее количество фосфорной кислоты. При этом образуется значительно большее количество воды, что приводит к разбавлению глицерина-сырца и, соответственно, увеличению затрат на его переработку. Глицерин-сырец, полученный при использовании гидроксида натрия, не удовлетворяет требованиям ГОСТ 6823-2000, имеет высокую цветность и содержит значительное количество неорганических солей и органических примесей, что существенно усложняет и удорожает его дальнейшую переработку. Использование глицероксида кальция позволяет получать глицерин-сырец более высокого качества, содержание в нем солей не превышает 0,3 % масс., а содержание глицерина достигает 97 % масс.

Использование глицероксида кальция позволяет снизить затраты на дистилляцию МЭЖК. Высокое содержание тяжелокипящих глицеридов в фазе МЭЖК, полученной при использовании гидроксида натрия в качестве катализатора переэтерификации, приводит к необходимости проведения вакуумной дистилляции при более высоких температурах. При вакууме 4-8 мм рт. ст. температура в кубе составляла 220-230 °С. При том же вакууме в ходе дистилляции МЭЖК, полученных с использованием оксида кальция и глицероксида кальция, температура в кубе не превышала 200 °С.

На основании полученных данных разработана принципиальная технологическая схема процесса получения товарных МЭЖК и глицерина-сырца, представленная на рисунке 11.



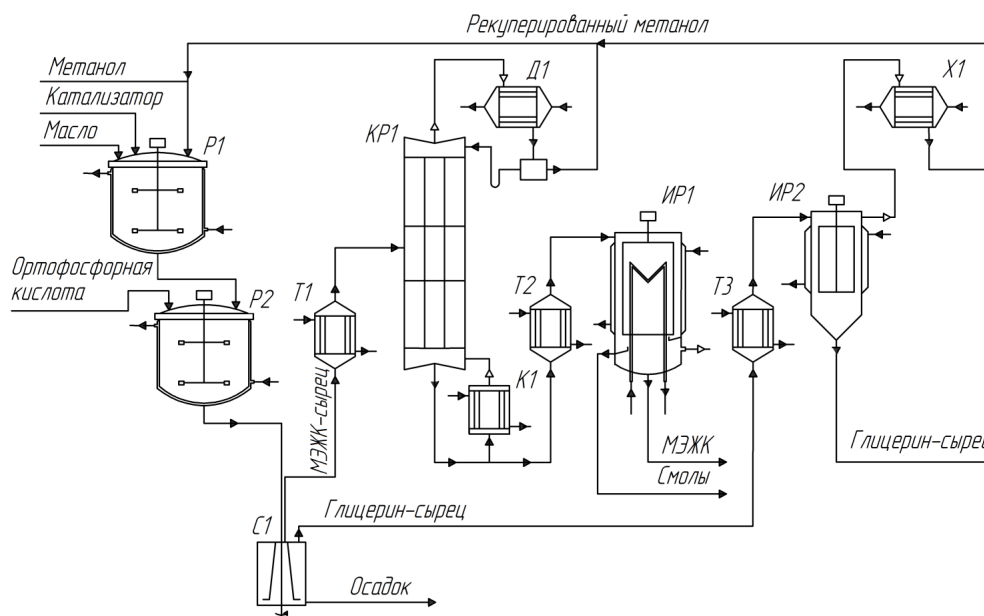


Рис. 11. Принципиальная технологическая схема получения товарных МЭЖК и глицерина-сырца

P1 – реактор переэтерификации; P2 – нейтрализатор; C1 – трехфазный сепаратор; T1-3 – теплообменники-подогреватели; KP1 – колонна выделения метанола; K1 – ребойлер; Д1 – дефлегматор; ИР1-2 – роторно-пленочный испаритель; X1 – конденсатор.

## ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Исследована активность и стабильность основных катализаторов переэтерификации растительных масел метанолом. Показано, что катализаторы на основе оксидов магния и кальция, а также оснований, нанесенных на пористые носители, позиционируемые в научных работах как гетерогенные, проявляют высокую каталитическую активность в основном за счет частичного растворения в реакционной массе. При этом чем менее растворим катализатор в реакционной массе, тем ниже его каталитическая активность.

2. Исследованы закономерности протекания процесса переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии оксида кальция. Показано, что на начальном этапе протекания реакции переэтерификации наблюдается индукционный период, в ходе которого глицерин взаимодействует с оксидом кальция, в результате чего образуется комплекс, характеризующийся высокой основностью и каталитической активностью.

3. Исследованы методы активации оксида кальция. Показано, что использование термической активации оксида кальция, активации метанолом и других методов позволяет лишь сократить индукционный период.

4. Синтезирован и выделен комплекс оксида кальция и глицерина. С использованием ЯМР-спектроскопии и ИК-спектрометрии показано, что при взаимодействии оксида кальция с глицерином образуется глицероксид кальция.

5. Исследована кинетика процесса переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии глицероксида кальция. На основе полученных экспериментальных данных построена математическая модель, адекватно описывающая скорости расходования исходных веществ и образования продуктов реакции переэтерификации.

6. Исследованы технологические аспекты стадии выделения и очистки МЭЖК и глицерина-сырца. Получены количественные данные по равновесиям жидкость-жидкость в системах триглицериды жирных кислот-метанол-МЭЖК и глицерин-метанол-МЭЖК. Определены параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL, необходимые для расчета технологического оборудования. Исследовано влияния солей жирных кислот на процесс разделения продуктов переэтерификации рапсового масла метанолом. Построены диаграммы фазовых состояний в системах продуктов переэтерификации, содержащих кальциевые соли жирных кислот. На основании проведенных исследований предложена и апробирована схема выделения и очистки товарных МЭЖК и глицерина-сырца. Реализация разработанной схемы очистки позволяет получать МЭЖК, существенно превосходящие требования ASTM D 6751. При этом дистиллированные МЭЖК полностью соответствуют требованиям ГОСТ 8728-88 и могут быть использованы в качестве пластификаторов ПВХ.

7. На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема процесса получения товарных МЭЖК и глицерина-сырца.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ**

1. Esipovich A., Danov S., Belousov A., Rogozhin A. Improving methods of CaO transesterification activity // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. Vol. 395. P. 225-233.

2. Есипович А.Л., Данов С.М., Рогожин А.Е., Канаков Е.А., Белоусов А.С., Миронова В.Ю. Исследование равновесия в трехкомпонентной системе биодизель-метанол-глицерин // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 9. С. 29-34.

3. Данов С.М., Есипович А.Л., Белоусов А.С., Рогожин А.Е. Основные катализаторы переэтерификации соевого масла // Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии». Омск, 2014. С. 366-367.

4. Danov S.M., Esipovich A.L., Belousov A.S., Rogozhin A.E. Production of biodiesel from soybean oil using heterogeneous catalyst // XV International scientific conference «High-tech in chemical engineering-2014». Moscow, 2014. С. 35.

5. Белоусов А.С., Рогожин А.Е., Казанцев О.А., Есипович А.Л. Перспективы использования клеев на основе глицерина для деревообрабатывающей промышленности // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии». Дзержинск, 2013. С. 186-188.

6. Данов С.М., Есипович А.Л., Белоусов А.С., Рогожин А.Е. Исследование каталитической активности глицерооксида кальция в реакции переэтерификации соевого масла метанолом // Материалы международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск, 2015. С. 40-42.

7. Данов С.М. Есипович А.Л. Рогожин А.Е. Влияние эмульгаторов на процесс переэтерификации рапсового масла метанолом // Тез. докл. XIX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков. Нижний Новгород, 2016. С. 100.

8. Danov S.M., Rogozhin A.E., Esipovich A.L., Shirshin K.K., Kanakov E.A. Investigation of activity of nanopowder calcium oxide as base catalysts for the synthesis of soybean oil methyl esters // XVI International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2016». Moscow, 2016. С. 28.

9. Рогожин А.Е., Загуменнова Д.В., Рыбкин П.А. Исследование равновесия в трехкомпонентной системе МЭЖК-метанол-глицерин // Научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство.» Стерлитамак, 2016. С. 159-160.