



Пермякова Ирина Александровна

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С
ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СВОБОДНЫХ
ЖИРНЫХ КИСЛОТ**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь – 2019

Работа выполнена на кафедре «Химия и биотехнология» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

- Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ,
Лауреат премии Президента РФ в области образования,
доктор химических наук, профессор
Вольхин Владимир Васильевич,
профессор кафедры «Химия и биотехнология»
ФГБОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический университет»
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Зотов Юрий Львович
профессор кафедры «Технология органического и
нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Волгоградский
государственный технический университет»
кандидат химических наук
Новиков Андрей Александрович
заведующий лабораторией «Центр нанодиагностики»,
доцент кафедры Физической и коллоидной химии,
ФГАОУ ВО «Российский государственный университет
нефти и газа (национальный исследовательский
университет) имени И. М. Губкина»
- Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

Защита состоится « 31 » мая 2019 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в ауд. 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте университета <https://diss.muotr.ru/author/280/>.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.204.02

Д.В. Староверов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Необходимость ресурсосбережения делает актуальной задачей переработку жиросодержащих отходов (ЖО). Из ЖО возможно производить востребованные продукты: сложные эфиры жирных кислот и низкомолекулярных спиртов (fatty acid esters, FAE), а также свободные жирные кислоты (free fatty acid, FFA). Существует традиционная схема получения FAE, преимущественно в форме биодизеля, при использовании в качестве сырья чистых растительных масел. Но традиционную щелочно-катализируемую переэтерификацию триглицеридов (triacylglycerols, TAG) не удастся применить при переработке ЖО, если в них содержится более 1% мас. FFA, в то время как этот показатель может колебаться в пределах от 0 до 40% мас. Другие методы переработки ЖО имеют существенные недостатки и требуют серьезной доработки. Наиболее перспективным способом переработки ЖО можно признать кислотно-каталитические реакции этерификации FFA и переэтерификации TAG, поступающих в составе отходов, но они характеризуется значительно меньшей скоростью, чем щелочная переэтерификация, что связано с диффузионными ограничениями, обусловленными низкой взаимной растворимостью масел и спиртов C1, C2 (AlcOH). Для решения этой задачи потребовались новые подходы. Как наиболее перспективный путь устранения диффузионных ограничений представляется целенаправленное регулирование фазового состояния реакционных систем вплоть до их полной гомогенизации в условиях проведения реакций.

В связи с ограниченностью литературных данных в рамках разработки научных основ переработки ЖО с повышенным содержанием FFA и их переменным составом требуется детальное исследование макрокинетики и реакционно-массообменных процессов в условиях регулируемого фазового состояния реакционных систем, что стало возможным на основе детальных данных по результатам моделирования фазовых равновесий в сложных по составу технологических системах высокомолекулярных органических неэлектролитов.

В связи с необходимостью решения вышеперечисленных проблем переработки ЖО сформулированы цель и задачи исследования:

Цель работы – разработка научных основ технологии переработки жиросодержащих отходов с высоким содержанием свободных жирных кислот в сложные эфиры жирных кислот и спиртов C1-C4 при регулируемом фазовом состоянии

реакционных систем, включающих триглицериды, высшие жирные кислоты и низкомолекулярные спирты.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **следующие задачи:**

– определить наиболее эффективные подходы к переработке жиросодержащих отходов с высоким содержанием свободных жирных кислот на основе принципа целенаправленного регулирования фазового состояния технологических систем при осуществлении химических реакций этерификации FFA и переэтерификации TAG и процессов, включающих межфазный транспорт основных реагентов;

– при разработке физико-химических основ технологии предусмотреть определение оптимальных условий проведения ключевых технологических операций переработки жиросодержащих отходов: экстракции свободных жирных кислот, кислотнo-каталитической этерификации жирных кислот, совмещенных кислотнo-каталитических реакций этерификации FFA и переэтерификации TAG;

– с целью расширения базы данных для разработки научных основ технологии и выявления параметров, составляющих основу для управления процессами в технологии переработки ЖО, адаптировать модель UNIFAC для расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах высокомолекулярных органических соединений;

– разработать оптимальные с точки зрения использования аппаратов модификации технологической схемы, применительно к переработке разных по составу жиросодержащих отходов, на основе принципа комбинирования элементарных реакторных блоков при сохранении единой реакторной базы для общей технологической схемы.

Научная новизна работы:

1. Впервые при переработке ЖО выбран и реализован принцип повышения эффективности технологических процессов за счет целенаправленного регулирования фазового состояния специально формируемых реакционных систем.

2. В рамках разработки научных основ технологии утилизации ЖО выявлены и приняты в расчет факторы, влияющие на фазовое состояние реакционных систем, включая доминирующие межмолекулярные взаимодействия на фоне общих взаимодействий всех входящих в состав системы органических компонентов, содержание FFA и FAE, различия их углеводородных радикалов в отношении длины углеводородной цепи и ее искажений за счет двойных связей, количественных

соотношений между триглицеридами и спиртами, температуры жидкой фазы, а также впервые выявленное влияние на фазовый состав исследованных систем кислотности среды за счет H_2SO_4 , используемой в качестве катализатора.

3. При проведении реакций этерификации FFA и переэтерификации TAG удалось повысить скорость кислотно-катализируемых процессов и увеличить степень конверсии исходных веществ в сложные эфиры за счет гомогенизации системы без применения посторонних гомогенизаторов, и в системах, включающих одновременно два гомогенизатора – FFA + FAE – впервые удалось осуществить с высокими показателями совмещение в единой гомогенной среде реакций этерификации и переэтерификации; показана также возможность проведения процессов в гомогенных системах при включении в их состав спиртов C3-C4, обладающих высоким гомогенизирующим эффектом в системах, содержащих TAG и данные спирты.

4. Впервые при удалении FFA из масляной фазы удалось достичь многократного увеличения скорости экстракции за счет перевода экстракционной системы в эмульгированное состояние.

5. Создание расширенной базы данных для разработки научных основ технологии утилизации разных по составу ЖО на основе результатов моделирования фазового состояния технологических систем с использованием модели UNIFAC, которая была модифицирована с учетом выявленных доминирующих межмолекулярных взаимодействий применительно к системам, включающим триглицериды, высшие жирные кислоты и спирты C1-C4.

Практическая значимость работы. Для эффективной переработки разных по составу ЖО разработаны варианты технологии, учитывающие специфику используемого сырья. Скорость и выход реакций удалось повысить, прежде всего, за счет гомогенизации реакционных систем. Показана возможность расчета ряда технологических параметров на основе фазовых диаграмм. Для основных процессов в гомогенизированных системах определены оптимальные температурно-концентрационные параметры. Обоснованный выбор условий проведения процессов в гомогенизированных системах позволил поднять конверсию сырья до уровня 95%. Для реализации технологических вариантов переработки жиросодержащих отходов разного состава и диверсификации продукции предложено создание модификаций технологической схемы в рамках общей технологической схемы гибкого типа путем

объединения в разных вариантах элементарных реакторных блоков. Методика расчета фазовых равновесий на основе модифицированной модели UNIFAC включена в рабочую программу дисциплины «Биореакторы» учебного плана бакалавриата по направлению 19.03.01 «Биотехнология».

На защиту диссертационной работы выносятся:

– результаты разработки научных основ технологии переработки ЖО, варианты технологической схемы как разные комбинации технологических операций и специально выбранные условия их осуществления, а также возможность диверсификации продукции за счет замены одного спирта другим в составе реакционных систем;

– реализация принципа повышения эффективности технологических процессов при переработке ЖО за счет целенаправленного регулирования фазового состояния систем;

– решение задачи переработки разных видов ЖО в рамках единого производства на основе принципа комбинирования элементарных реакторных блоков при сохранении единой реакторной базы для общей технологической схемы;

– расширенная и детализированная база данных фазового равновесия многокомпонентных систем, полученная с использованием расчетного метода на базе модифицированной модели UNIFAC, а также результаты расчетов, позволяющие проводить вычисление значений ряда технологических параметров на основе фазовых диаграмм.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на IV Международной конференции «Техническая Химия. От теории к практике» (Пермь, 20-24 октября 2014 г.); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г.); Всероссийской юбилейной конференции с международным участием «Современные достижения химических наук» (Пермь, 19-21 октября 2016); 2-ой Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Молодежь и системная модернизация страны» (Курск, 25-26 мая 2017 г.); Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 2017 и 2018 гг.)

Публикации. По содержанию диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ, включая 5 статей, опубликованных в журналах перечня ВАК; 2 стати,

входящие в международные базы цитирования, и 7 материалов в трудах научных конференций, получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора. Автором работы лично разработаны принципы и подходы всех процессов при переработке ЖО, проведены математические расчеты, осуществлено планирование всего набора экспериментов и выполнен основной ряд из них, а также проведен анализ всех полученных результатов, обобщение и обсуждение результатов. Выбор модели UNIFAC в качестве базовой для расчетов проведен с участием Казакова Д.А.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 121 наименования, приложений. Общий объем работы составляет 199 страниц печатного текста, включая 69 таблиц и 26 рисунков.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования Пермского края для реализации научного проекта Международной исследовательской группой ученых «Соглашение №С-26/620, 2012-2014 гг.».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

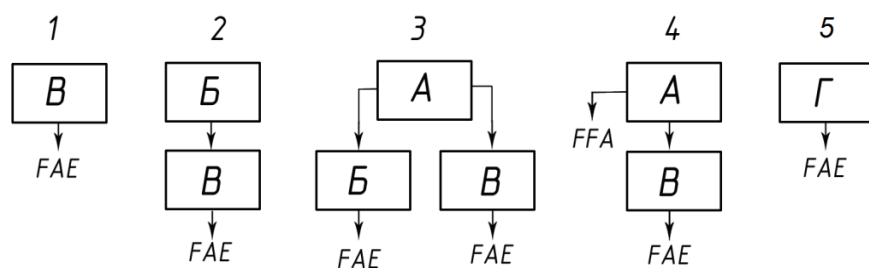
Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В **первой главе** диссертации изложены основные литературные данные по методам переработки жиросодержащих отходов с повышенным содержанием FFA и показано, что существующие технологические решения не могут быть применены для переработки широкого круга различных по составу и свойствам ЖО, в связи с чем возникает необходимость создания технологии их переработки, обладающей приспособляемостью к различным видам сырья.

Во **второй главе** представлены объекты и методы исследований.

В **третьей главе** приведены результаты разработки научных основ технологии переработки ЖО. Предложены два основных подхода к переработке ЖО разного состава: первый подход предусматривает удаление FFA из состава ЖО методом экстракции метанолом или этанолом, второй подход основан на совмещении кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированной среде.

Дизайн процессов переработки ЖО предложено формировать на основе нескольких типов *технологических операций* и их сочетаний (рис.1).



А – экстракция FFA, Б – кислотная этерификация FFA, В – щелочная переэтерификация масла (TAG), Г – совмещенная этерификация FFA и переэтерификация TAG.

Рис. 1. Варианты сочетаний основных технологических операций переработки ЖО

Принцип повышения эффективности переработки ЖО за счет целенаправленного регулирования фазового состояния технологических систем реализован на основе детальных данных фазового равновесия в реакционных системах. Для решения этой задачи модифицирован расчетный метод моделирования на основе модели UNIFAC (UNIFAC-mod). Модифицирование проведено с учетом доминирующих межмолекулярных взаимодействий, влияющих на взаимную растворимость компонентов в системах высокомолекулярных органических неэлектролитов. При коррекции коэффициентов группового взаимодействия, необходимых для расчета по модели UNIFAC, удалось учесть влияние ряда межмолекулярных взаимодействий, связанных с длиной радикалов и количеством двойных связей в углеводородных радикалах жирных кислот и триглицеридов, на основе энергетических параметров удалось учесть влияние водородных связей между функциональными группами. Разработаны условия моделирования многокомпонентных систем с использованием алгоритма расчета фазовых равновесий в трехкомпонентных системах за счет представления одноподобных соединений в форме интегральных компонентов с применением специальной процедуры для коррекции их вклада в общий эффект. Подробный алгоритм и уравнения коррекции коэффициентов группового взаимодействия приведены в диссертации. Результаты вычислений дублировали экспериментальными данными.

На рис.2, а-б, представлены расчетные (с использованием UNIFAC-mod) и экспериментальные фазовые диаграммы, для систем, включающих TAG_{Sun} – триглицериды подсолнечного масла, EtOH – этанол, FFA = LaurA₉₈, StA₆₀, OIA₆₆, OIA₇₁. Подстрочный индекс указывает массовое содержание (в %) доминирующей кислоты в смеси FFA.

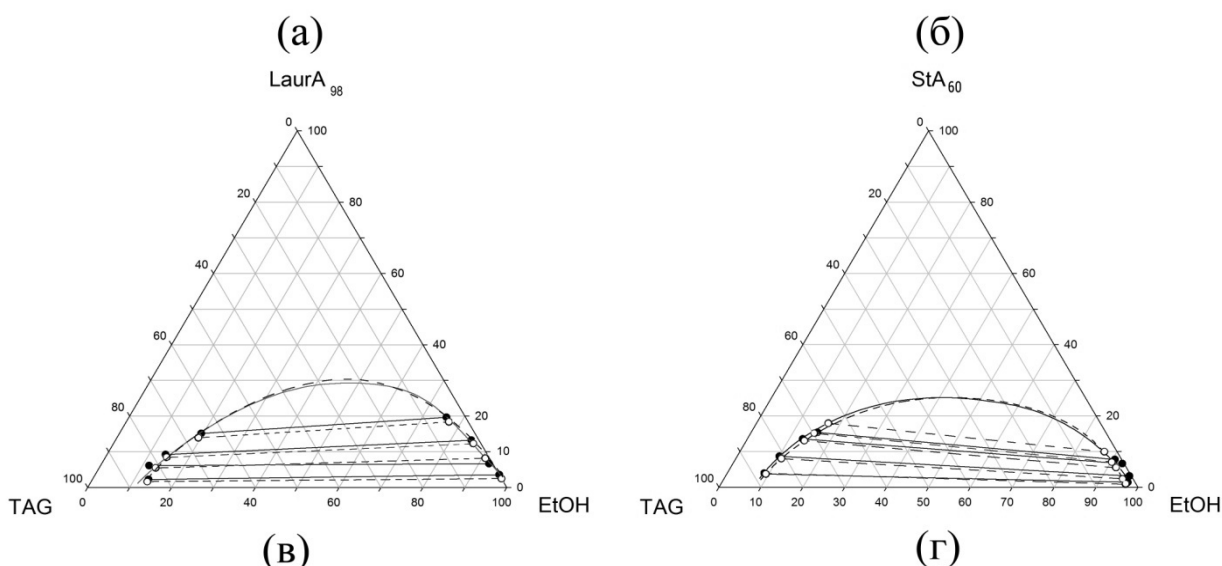


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем TAG_{Sun}-FFA-EtOH при 70°C и FFA: (а) – LaurA₉₈; (б) – StA₆₁; сплошная линия – эксперимент; пунктирная линия – расчет
 Расчетные и экспериментальные бинодали оказались близки друг другу.

Таблица 1. Результаты расчета коэффициента распределения K_{FFA} в системе TAG_{Sun}-FFA-EtOH при 70°C и $C_{FFA}=10\%$ мас.

Общее содержание FFA, мас. %	Коэффициент распределения K_{FFA}			
	эксперимент	расчет по UNIFAC-Poling	расчет по UNIFAC-Batista	расчет по UNIFAC-Mod
LaurA	1,433	76,682 (5251,2) *	no**	1,606 (12,1)
PalmA	1,522	0,685 (55,0)	no	1,693 (11,2)
StA	0,489	no	0,981 (100,6)	0,549 (12,3)
OIA ₇₁	0,605	0,467 (22,8)	1,984 (228,6)	0,593 (2,0)
OIA ₆₆	0,593	0,478 (19,4)	1,335 (125,1)	0,635 (7,0)

* в скобках приведены значения отклонений расчетных данных от экспериментальных (δ , %); ** no – расчет по данному набору коэффициентов не выполняется

Результаты расчетов коэффициента распределения K_{FFA} с использованием модели UNIFAC-mod показали вполне приемлемое соответствие с экспериментальными данными: отклонения остаются в интервале 1,2–18,7%. Аналогичные расчеты проведены для масел, различающихся по составу триглицеридов, для которых относительные отклонения составили 1,2-21,3%.

Впервые обнаружено, что гомогенизирующая способность ФАЕ в значительной мере зависит от длины цепи и степени ненасыщенности их углеводородных радикалов. Так, при замене ФАЕ с доминирующим содержанием этилолеата (75%) на эфир с доминирующим содержанием этиллинолеата (67%) растворимость TAG_{Sun} в EtOH увеличивается в 3,25 раза и растворимость EtOH в TAG_{Sun} – в 1,5 раза при содержании

20% мас. FAE. Это позволяет при добавках эфиров в гетерогенные системы ослабить диффузионные ограничения для химических реакций, но наибольший эффект достигается при полной гомогенизации системы.

Впервые обнаружено влияние кислотной среды на фазовое состояние систем неэлектролитов. На примере H_2SO_4 , используемой в качестве катализатора реакций этерификации и переэтерификации, выявлена способность кислоты стабилизировать гетерогенное состояние систем с MeOH и несколько слабее с EtOH.

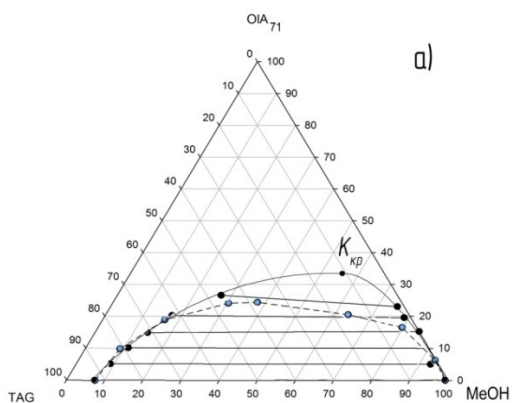


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы TAG – OIA₇₁ – MeOH: сплошная линия – в присутствии H_2SO_4 1 мас. %; пунктирная линии – без H_2SO_4 при 60°C

гомогенизации (FFA, FAE, AlcOH – C₃,C₄), выявлены условия диверсификации продукции за счет варьирования спиртов (C₁-C₄) в качестве реагентов реакций. В рамках разработки физико-химических основ операции экстракции на базе данных фазового равновесия, полученных с помощью UNIFAC-mod, произведен расчет ряда технологических параметров (значения K_{FFA} , материальный баланс процесса экстракции, необходимое число ступеней экстракции для достижения заданной глубины очистки масла от FFA).

Достигнуто ускорение экстракции (таблица 2) за счет существенного увеличения удельной поверхности раздела фаз при эмульгировании (1 минута на эмульгирование и до 25-30 минут на расслаивание), в то время как в системах без эмульгирования экстракция протекает за 14 часов. Методом экстракции удалось очистить масляную фазу от примесей FFA до уровня ниже 1% мас., что открывает возможность для щелочной переэтерификации TAG.

Добавка в систему H_2SO_4 (1% мас.) понижает взаимную растворимость TAG и MeOH (рис.3).

Показана возможность вычислять на базе данных фазовых равновесий физико-химические параметры для проведения основных технологических операций и определены пути управления фазовым состоянием реакционных систем за счет подбора концентраций компонентов, проявляющих высокий эффект

Таблица 2. Диапазоны рекомендуемых отношений TAG_{Sun}:AlcOH (1:n мас.) для ускоренной экстракции OIA₇₁ из TAG_{Sun} спиртами AlcOH при T, °C, и исходной концентрации OIA₇₁ 10% мас.

AlcOH	T, °C	1:n	AlcOH	T, °C	1:n
MeOH	30	1:0,56	EtOH	40	1:0,44 – 1:0,89
	40	1:0,34 – 1:2		50	1:0,56 – 1:2
	50	1:0,34 – 1:6		60	1:0,56 – 1:9
EtOH	30	1:0,78 – 1:0,89		70	1:0,32 – 1:18

В рамках разработки *физико-химических основ операции этерификации FFA* определены кинетические параметры кислотно-катализируемой этерификации FFA различными спиртами с учетом фазового состояния системы (таблица 3).

Таблица 3. Начальная скорость реакции этерификации, ω , моль/(л·ч), степень конверсии FFA, X_{FFA}, %, и реакционное время, τ , ч, в системах OIA₆₆–AlcOH

AlcOH	T, °C	OIA ₆₆ : AlcOH Мольн.	C _{Cat} , %мас.	Состояние	ω , моль/(л·ч)	X _{CarbA} , %	τ , ч
MeOH	50	1:3	1	het	7,38	58,3	0,18
		1:30	1	hom	2,58	95,2	
EtOH	70	1:3	1	het	0,56	33,6	4
		1:30	1	hom	0,25	94,7	5
PropOH	50	1:30	3	hom	0,84	99,4	0,9
ButOH	60	1:3	1	hom	1,89	70,5	0,5
		1:15	1	hom	0,91	95,8	1,3
	85	1:15	1	hom	1,01	97,8	0,5

Выбор условий проведения процессов позволил выйти на значение параметра конверсии FFA, X_{FFA}, близкое к 95%. Возможность гомогенизации реакционных систем спиртами PropOH и ButOH позволяет перерабатывать смеси жирных кислот в качестве отходов.

Определено влияние примеси воды на кинетические показатели и выход продукта для систем с этанолом и бутанолом. Показано, что в системе FFA:ButOH + H₂SO₄ с высокой долей спирта (1:15 мольн.) допустима примесь воды в сырье, но ее содержание не должно быть более 2,7% мас. (в пересчете на массу ЖО). В случае использования этанола возможно использование только обезвоженного сырья, при этом влажность самого этанола возможна не выше 3,2% мас., что позволяет сохранить показатели процесса.

В рамках разработки *физико-химических основ операции совмещенных реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированной смеси реагентов* на базе данных по фазовым равновесиям вычислены количества FFA и FAE, необходимые для

полной гомогенизации системы TAG_{Oil} – FFA+FAE – AlcOH. Определены кинетические параметры протекания совмещенных реакций (таблица 4).

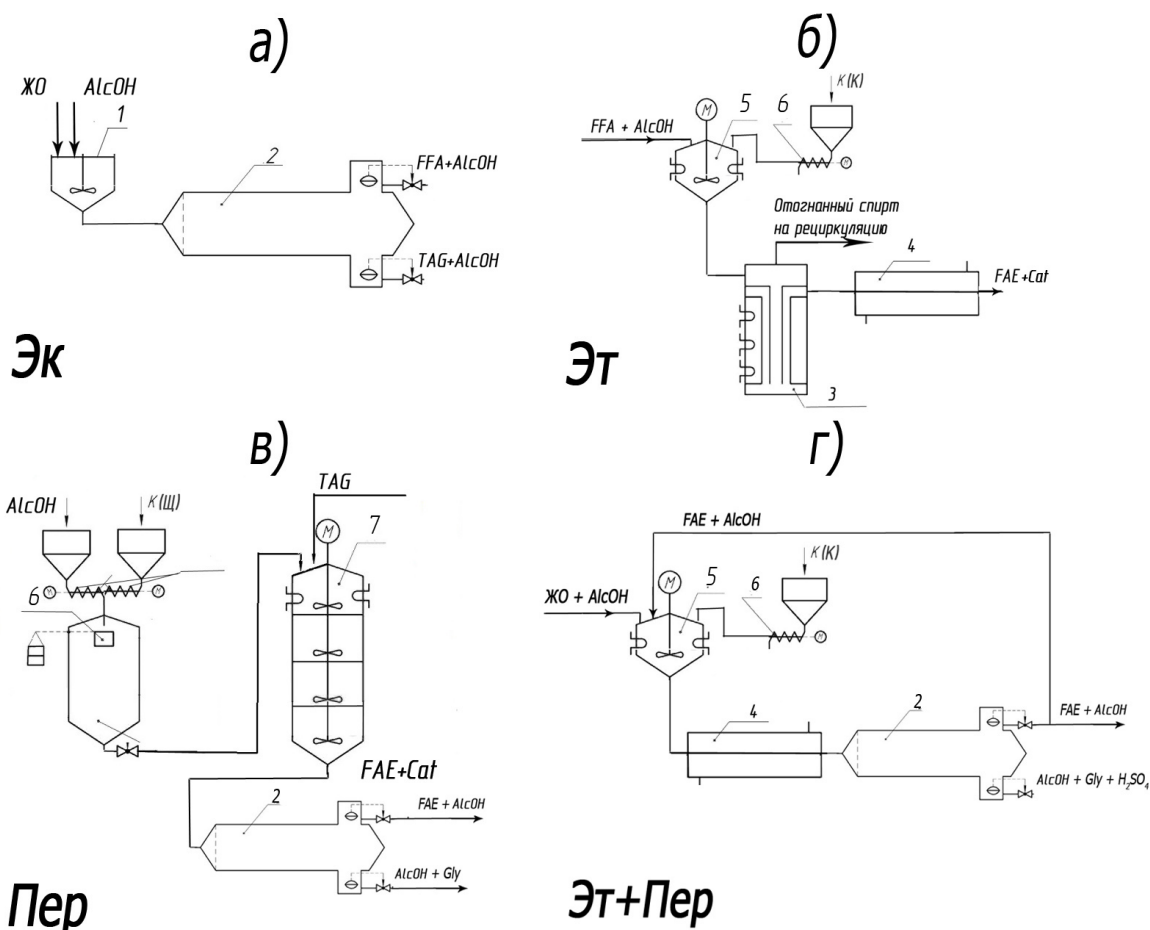
Таблица 4. Кинетические показатели реакций этерификации и переэтерификации в системах TAG_{Oil} – FAE – FFA – AlcOH при 74°C, концентрации H₂SO₄, C_{Cat}, при TAG_{Oil}:AlcOH мас., и Re=800, где TAG_{Oil} = TAG_{Sun}, TAG_{Corn} *)

TAG _{Oil}	TAG _{Oil} :AlcOH	AlcOH	C _{Cat} , %	FFA (C _{FFA} , %)	Фазовое состояние	Этерификация		Переэтерификация	
						X _{FFA} , %	τ, ч	X _{FAE} , %	τ, ч
TAG _{Sun}	1:1,6	EtOH	2,0	OIA ₇₁ (13,0)	het	94,2	6,0	3,5	12,0
TAG _{Sun}	1:6	EtOH	1,5	OIA ₇₁ (33,8)	hom	98,6	6,0	95,3	10,0
TAG _{Corn}	1:8	EtOH	1,5	OIA ₆₆ (4,7)	hom	98,5	6,0	98,9	10,0
TAG _{Sun}	1:2,1	IsoprOH	1	OIA ₆₆ (11,8)	hom	34,2	3,0	24,8	7,0
TAG _{Sun}	1:1,1	PropOH	1,5	OIA ₆₆ (11,8)	hom	96,1	1,0	97,2	7,0
TAG _{Sun}	1:1,3	ButOH	1,5	OIA ₆₆ (11,8)	hom	95,1	1,0	96,1	7,0

*) Sun – подсолнечное масло, Corn – кукурузное масло

Устранение диффузионных ограничений за счет гомогенизации реакционных смесей с участием гомогенизаторов FFA+FAE или спиртов C₃, C₄ привело к повышению скорости процессов и значительному увеличению выхода продуктов по сравнению с системой без гомогенизатора. Определены диапазоны концентраций эфиров и требования к их составу, позволяющие достичь гомогенного состояния реакционных систем с участием этанола с содержанием воды в нем до 3,8% мас. В качестве гомогенизаторов могут применяться сложные эфиры жирных кислот и этанола (или метанола), в состав углеводородных радикалов которых входит не менее 50% полиненасыщенных радикалов с количеством двойных связей две или более.

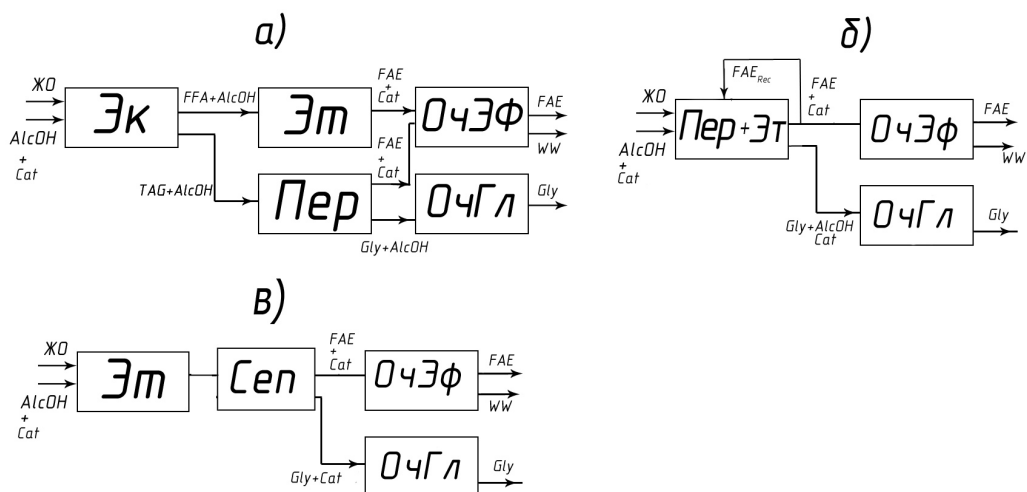
В четвертой главе рассмотрены пути формирования *модификаций технологической схемы (МТС)* применительно к переработке конкретных видов ЖО. Предлагается использовать на производстве общую технологическую схему гибкого типа, включающую набор основных аппаратов, сгруппированных в несколько *реакторных блоков (РБ)*. Каждый РБ рассчитан на выполнение одной из основных технологических операций (рис.4), что позволяет оптимизировать использование аппаратов и применять более экономичные схемы за счет рецикла потоков и передачи растворов с операции на операцию без изменения их температуры и с минимальной коррекцией состава. Разработан и приведен алгоритм выбора наборов операций и соответствующих МТС с учетом состава сырья.



1 – смеситель, 2 – сепаратор, 3 – выпарной аппарат, 4 – теплообменник, 5 – реактор для этерификации или совмещенных этерификации и переэтерификации, 6 – дозатор, 7 – реактор для переэтерификации

Рис. 4. Типовые РБ для формирования МТС при переработке ЖО: а – блок экстракции, б – блок кислотной этерификации FFA, в – блок щелочной переэтерификации TAG, г – кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации

Выбор МТС с экстракцией FFA из ЖО целесообразен при концентрации FFA в сырье до 10%мас., а также при утилизации отходов на основе масел олеопальмитиновой и лауриновой групп. Для переработки ЖО с разным содержанием FFA на основе масел линолево-олеиновой и линолево-линоленовой групп предлагаются МТС, предусматривающие совмещение *кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации*, а их выполнение – в двух вариантах: с применением спиртов C3-C4 в качестве гомогенизаторов и с гомогенизацией систем с помощью сложных эфиров требуемого состава, как продукт технологии их включают в рецикл. Присутствующие в сырье FFA также вносят небольшой вклад в гомогенизацию системы (рис.5).



Типовые РБ и аппараты: *Вып* – выпарной аппарат, *Эк* – РБ экстракции, *Эт* – РБ кислотной этерификации, *Пер* – РБ щелочной переэтерификации, *Эт+Пер* – РБ кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации, *ОчГл* – РБ очистки глицириновой фазы, *ОчЭф* – РБ очистки эфиров

Рис.5. Блок-схемы МТС, включающие: а – операцию экстракции, б – кислотно-катализируемые реакции этерификации и переэтерификации этанолом с рециклом FAE; в – кислотно-катализируемые реакции этерификации и переэтерификации спиртами С3-С4;

В качестве примера на рисунке 6 приведена МТС, основанная на совмещенных реакциях этерификации и переэтерификации с рециклом FAE.

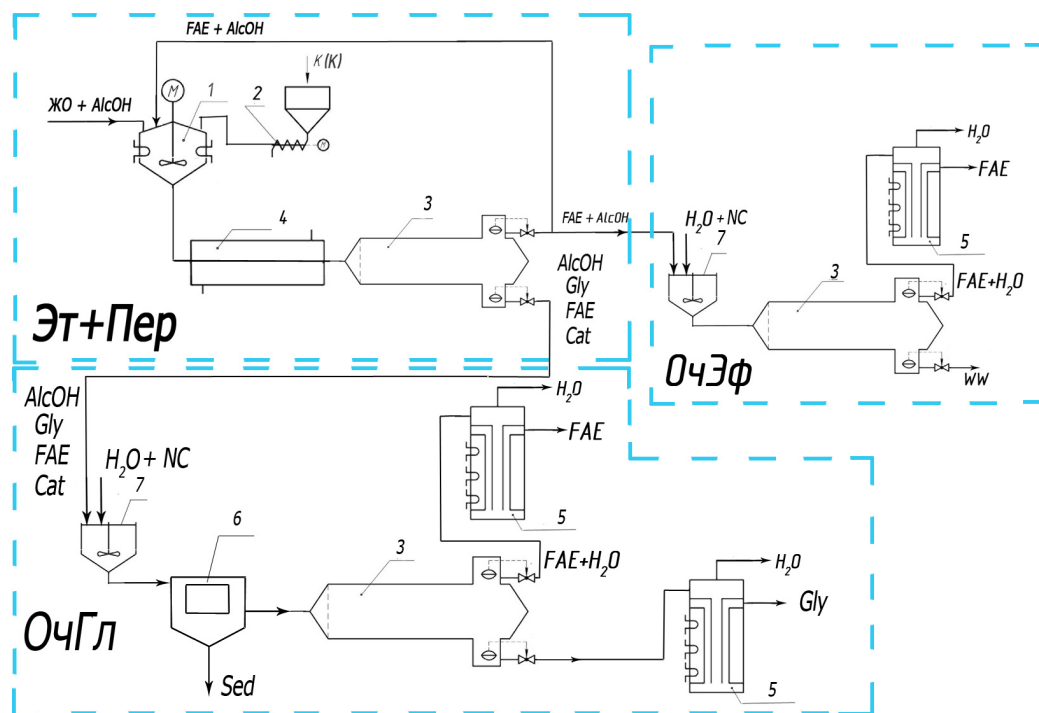


Рис. 6. МТС с совмещенными кислотно-катализируемыми реакциями этерификации и переэтерификации с рециклом FAE

В **пятой главе** приведены результаты испытаний разработанной технологии при переработке опытных партий ЖО-1 и ЖО-2, полученных на основе рапсового и подсолнечного масел соответственно. Общее содержание FFA в составе ЖО-1 – 3,3% мас. и в составе ЖО-2 – 9,4% мас. Определен полный жирнокислотный состав TAG и FFA в ЖО-1 и ЖО-2. В соответствии с разным уровнем содержания FFA для переработки опытных партий ЖО выбраны разные МТС: ЖО-1 – МТС с экстракцией FFA метанолом, и ЖО-2 – МТС с совмещением кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации этанолом в гомогенизированной среде за счет рецикла FAE.

Физико-химические параметры для проведения технологических операций подготовлены на основе данных, полученных с помощью UNIFAC-mod. Проведена предподготовка сырья. Результаты испытаний на примере переработки опытной партии ЖО-2 приведены в таблице 5.

Таблица 5. Условия проведения и результаты переработки опытной партии ЖО-2

Параметр	Значение
TAG _{waste} :EtOH мас.	1:6
C _{FFA} , % мас.	9,4
Содержание FAE как гомогенизатора, % мас.	45,9% (рецикл продуктов)
Температура, Т	74°C
Катализатор (тип/C _{cat} , %мас.)	H ₂ SO ₄ , 1,5%
Время реакции, ч	10
Результаты переработки	
Содержание основного вещества FAE в продукте после очистки, %	98,2
Остаточное содержание спирта, % мас.	0,03
Плотность FAE, кг/м ³	855
Общий расход спирта, кг/1кг ЖО	5,83
Расход спирта с учетом его регенерации, кг/1кг ЖО	0,22
Расход катализатора, кг/1кгЖО	H ₂ SO ₄ – 0,102

Полученные продукты охлаждали, вследствие чего происходило расслаивание системы на эфирную и водно-глицериновую фазы, для эфирной фазы проведена стандартная очистка. Предсказанная на основе результатов моделирования высокая эффективность этиллинолеата как гомогенизатора подтверждена в ходе испытания, что благоприятно для переработки отходов подсолнечного масла, широко используемого в пищевой промышленности в России.

В целом результаты испытаний и других проведенных экспериментов показали, что использование модифицированного расчетного метода существенно упрощает

решение задачи применения гомогенизации реакционных систем, что обеспечивает повышение эффективности переработки жиросодержащего сырья растительного происхождения с повышенным содержанием FFA.

По результатам экономического расчета себестоимость продукта при переработке ЖО-1 составляет 70,4 руб./кг при стоимости отходов 44 руб./кг с учетом регенерации метанола. Себестоимость продукта при переработке ЖО-2 с использованием этанола составляет 106,9 руб./кг.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что причины, вызывающие трудности при переработке ЖО, заключаются в повышенном содержании FFA, наличии примесей воды, переменном составе в отношении углеводородных радикалов жирных кислот, триглицеридов и сложных эфиров, низкой взаимной растворимостью TAG и спиртов C1–C2, последнее особенно выражено в присутствии сильных кислот, обычно используемых в качестве катализатора. Для переработки ЖО разработаны новые подходы, основанные на целенаправленном формировании технологических систем в определенном фазовом состоянии.

2. Получена расширенная и детализированная база данных по фазовым равновесиям в системах, включающих триглицериды, высшие жирные кислоты, сложные эфиры и спирты C1-C4, что стало возможным после модифицирования алгоритма расчета на основе математической модели UNIFAC-mod. Расчетным путем определены условия гомогенизации реакционных систем для кислотно-катализируемых реакций этерификации FFA и переэтерификации TAG, а также многие технологические параметры для технологических операций экстракции, этерификации и переэтерификации, расчетные данные подтверждены экспериментальными.

3. С помощью расчетных и экспериментальных методов выявлены температурно-кинетические зависимости и физико-химические параметры, необходимые для управления основными технологическими операциями – экстракцией, этерификацией и переэтерификацией. Впервые осуществлена операция совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированной среде. При переводе кислотно-катализируемых реакций в гомогенные среды удалось поднять степень конверсии до 95% и выше и сократить

реакционное время до 1 часа и ниже для реакции этерификации, и до 12 часов и менее для совмещенных реакций этерификации и переэтерификации.

4. Поскольку в рамках единого производства предусматривается утилизация разных видов ЖО, то для возможности вариации технологии их переработки разработана технологическая схема гибкого типа, способная адаптироваться к виду масла, разным уровням содержания FFA и переменным углеводородным составам, что достигается формированием модификаций технологической схемы, характеризующихся определенными наборами основных технологических операций и соответствующих им элементарных реакторных блоков. Предложен алгоритм выбора вариантов технологии в зависимости от состава перерабатываемых ЖО, и разработаны условия для их выполнения.

5. Проведены испытания разработанной технологии при переработке опытных партий ЖО, с содержанием FFA на уровне 3,3% и 9,4% мас., которые подтвердили возможность обоснованного выбора модификации технологической схемы применительно к составу поступившего на переработку сырья и связанных с соответствующими операциями параметров технологических процессов, подготовленных в рамках научных основ технологии. В конечном итоге достигнуто высокое содержание основного вещества в полученном продукте – до 98,2% мас.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1) Permyakova, I.A. Phase Equilibria in Triacylglycerols – Ethanol – Oleic Acid – Athyl Oleate Quasi-Quaternary System/ I.A. Permyakova, V.V. Vol'khin D.A. Kazakov, K. Kaczmariski, O.S. Kudryashova, E.A. Sukhoplecheva // Euras. Chem.-Technol. Jour.– 2014.– V.16.– P. 257-264.

2) Пермякова, И.А. Физико-химическое исследование реакций этерификации и переэтерификации в системе триацилглицерины - олеиновая кислота - этанол в условиях кислотного катализа / И.А. Пермякова, Д.А. Казаков, В.В. Вольхин // Бутлеровские сообщения.– 2012.– Т.29, № 2.– С. 50-61.

3) Пермякова, И.А. Влияние стеариновой кислоты на фазовое равновесие в системе триацилглицериды – этанол – стеариновая кислота / И.А. Пермякова, В.В.

Вольхин, Е.А. Сухопечева, И.Ю. Зоричев, Н.С. Воронина, Д.А. Казаков // Бутлеровские сообщения.– 2013.– Т.36, № 10.– С. 90-97.

4) Пермякова, И.А. Моделирование фазового равновесия жидкость-жидкость в системах триацилглицериды – жирная кислота – этанол / И.А. Пермякова, Д.А. Казаков, В.В. Вольхин, Н.С. Воронина, И.Ю. Зоричев // Бутлеровские сообщения.– 2015.– Т.43, № 8.– С. 75-83.

5) Пермякова, И.А. Влияние кислотности среды на фазовое состояние систем, включающих триглицериды, высшие жирные кислоты и низкомолекулярные одноосновные спирты. / И.А. Пермякова, Е.А. Касаткина, Г.В. Леонтьева, В.В. Вольхин // Бутлеровские сообщения.– 2017.– Т.52, №10.– С.74-89.

6) Пермякова, И.А. Переработка жиросодержащих отходов с помощью кислотнo-катализируемой реакции этерификации в условиях регулируемого фазового состояния реакционных систем / И.А. Пермякова, Е.А. Касаткина, Г.В. Леонтьева, В.В. Вольхин // Бутлеровские сообщения.– 2018.– Т.54, №4.– С.56-74.

7) Пермякова, И.А. Алгоритм расчета фазовых равновесий в системах, включающих высшие жирные кислоты, триацилглицерины и низкомолекулярные спирты / И.А. Пермякова., В.В. Вольхин, Д.А. Казаков, Н.С. Воронина // Теоретические основы химической технологии.– 2018.– Т.52, № 6.– С.676–688.

8) Пат. 2625676 С1 Российская федерация, МПК С11В 7/00, С11С 1/00. Способ экстракции жирных кислот из масел [текст] / Пермякова И.А., Воронина Н.С., Казаков Д.А., Вольхин В.В.; заявитель и патентообладатель Пермский национальный исследовательский политехнический университет.– №2016115282; заявл. 19.04.2016. опубл. 18.07.2017, Бюл. №20.