

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»  
Дзержинский политехнический институт (филиал)

На правах рукописи

**Рогожин Антон Евгеньевич**

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

05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Данов С.М.

**Дзержинск – 2017**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА МЭЖК.....	16
1.1 Гомогенные катализаторы переэтерификации.....	16
1.2 Некаталитические процессы производства МЭЖК.....	18
1.3 Ферментативные процессы производства МЭЖК.....	19
1.4 Гетерогенные основные катализаторы.....	20
1.5 Гетерогенные кислотные катализаторы.....	27
1.6 Сырьевая база процессов производства эфиров жирных кислот.....	29
1.7 Выводы по разделу и постановка задач.....	32
2 РЕАГЕНТЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	34
2.1 Реагенты и материалы.....	34
2.2 Методика приготовления кальциевых солей жирных кислот.....	37
2.3 Методики приготовления катализаторов.....	38
2.4 Исследование структуры, химического состава и морфологии катализаторов.....	39
2.5 Методики проведения экспериментов и анализа.....	40
2.5.1 Методика проведения процесса переэтерификации.....	40
2.5.2 Методика анализа продуктов реакции.....	41
2.5.3 Методика выделения и очистки МЭЖК.....	42
2.5.4 Методики анализа состава и свойств очищенных МЭЖК.....	44
2.5.5 Методика исследования равновесий жидкость-жидкость в системах исходных веществ и продуктов реакции переэтерификации.....	47
2.5.6 Методика исследования образования эмульсий в системах исходных веществ и продуктов реакции переэтерификации.....	48
3. МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ В РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ.....	49
3.1 Исследование влияния температуры прокаливания катализатора.....	50

3.2 Исследование влияния воды на каталитическую активность оксида кальция.....	53
3.3 Влияние площади поверхности СаО на скорость реакции переэтерификации.....	55
3.4 Влияние солей калия на каталитическую активность оксида кальция.....	59
3.5 Исследование влияния метанола на каталитическую активность оксида кальция.....	63
3.6 Исследование влияния глицерина на каталитическую активность оксида кальция.....	67
<b>4 ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ ГЛИЦЕРИНОМ.....</b>	<b>70</b>
4.1 Исследование влияния условий модифицирования оксида кальция глицерином на его каталитическую активность в процессе переэтерификации.....	70
4.2 Исследование физико-химических свойств катализатора на основе оксида кальция, модифицированного глицерином.....	75
<b>5 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ГЛИЦЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ.</b>	<b>86</b>
5.1 Исследование влияния состава масел на скорость процесса переэтерификации.....	86
5.2 Исследование влияния массообмена на скорость процесса переэтерификации.....	88
5.3 Исследование влияния количества катализатора на скорость процесса переэтерификации.....	94
5.4 Исследование влияния моноглицеридов на скорость процесса переэтерификации.....	95
5.5 Исследование влияния избытка метанола на скорость процесса переэтерификации.....	98
5.6 Исследование влияния температуры на скорость процесса переэтерификации.....	100

5.7 Построение кинетической модели процесса переэтерификации рапсового масла метанолом в присутствии глицероксида кальция.....	102
6 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА, ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ МЭЖК И ГЛИЦЕРИНА-СЫРЦА.....	113
6.1 Исследование состава и свойств продуктов переэтерификации, полученных с использованием различных катализаторов.....	113
6.2 Исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в системе МЭЖК-метанол-глицерин.....	124
6.3 Разработка стадии выделения и очистки товарных МЭЖК и глицерина-сырца.....	128
6.3.1 Стадия нейтрализации.....	129
6.3.2 Вакуумная дистилляция МЭЖК.....	138
6.3.3 Отгонка метанола из глицерина-сырца.....	144
6.4 Разработка технологической схемы процесса получения товарных МЭЖК и глицерина-сырца.....	148
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	153
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	157
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	185

## ВВЕДЕНИЕ

По прогнозам к концу XXI века средняя температура воздуха нижних слоев атмосферы повысится на 2,9-6,4 °С. Согласно докладу МГЭИК (Межправительственная группа экспертов по изменению климата) изменения температуры в первую очередь вызваны повышением концентрации парниковых газов вследствие человеческой деятельности [1].

Наибольший вклад в создание парникового эффекта вносит диоксид углерода. В 2016 г. содержание CO<sub>2</sub> в атмосфере Земли достигло рекордной концентрации. Последние исследования ГСА (Глобальная служба атмосферы) показали, что в 2016 году уровень углекислого газа в атмосфере превысил 400 ppm, что в 1,5 раза больше по сравнению с доиндустриальным показателем [2]. Повышение концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере в первую очередь связано с резким увеличением выбросов при переработке и сжигании ископаемых видов топлива и ростом мирового автопарка [3].

Решением данной проблемы является использование альтернативных источников химического сырья и энергии, в том числе использование возобновляемого растительного сырья. Одним из таких видов сырья являются непищевые растительные масла и получаемые на их основе метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК, биодизель). Биодизельное топливо не содержит соединений серы, нетоксично и полностью разлагается при попадании в окружающую среду [4]. Исследование Аргоннской национальной лаборатории (США) показало, что при использовании 100% биодизельного топлива выбросы парниковых газов по сравнению с нефтяным дизельным топливом снижаются на 74 %. Снижение выбросов обусловлено тем, что диоксид углерода, выделяемый при сжигании биодизеля, поглощается и перерабатывается растениями, из масла которых производится биодизель [5].

Следует также отметить, что МЭЖК обладают высокими смазывающими свойствами и уже несколько десятилетий используются в качестве противоизносных присадок к дизельному топливу.

Применяемые сегодня в основном в качестве топлива МЭЖК являются перспективным сырьевым источником.

МЭЖК являются более экологичной альтернативой пластификаторам на основе эфиров фталевой кислоты. В настоящее время диоктилфталат (ДОФ) является наиболее востребованным пластификатором в промышленности, годовое потребление которого составляет миллионы тонн. Однако ДОФ характеризуется высокой токсичностью, канцерогенностью [6, 7], попадая в организм человека, практически не выводится [8, 9]. При этом эфиры фталевой кислоты достаточно легко вымываются из полимерных изделий [10-12]. В отличие от ДОФ МЭЖК нетоксичны и экологически безопасны, характеризуются низкой летучестью и высокой устойчивостью к воздействию низких температур, тепла и света, обладают хорошей совместимостью с поливинилхлоридом (ПВХ). По мнению специалистов МЭЖК могут заменить до 80% ДОФ при производстве изделий из ПВХ [13].

Перспективным направлением переработки МЭЖК является получение на их основе эпоксицированных стабилизаторов разложения ПВХ. В отличие от традиционных масел, используемых для производства стабилизаторов, МЭЖК имеют более низкую вязкость и более высокую реакционную способность, что позволяет существенно повысить производительность и селективность процесса эпоксицирования. Использование МЭЖК позволяет получить продукт с большим удельным содержанием эпоксидных групп, что должно обеспечить более высокую стабилизирующую способность и уменьшить требуемое содержание стабилизатора в ПВХ. Кроме того, МЭЖК гораздо менее окрашены, что имеет большое значение при получении изделий из ПВХ.

Использование МЭЖК для производства высших жирных спиртов (ВЖС) является более предпочтительным по сравнению с использованием масел и высших жирных кислот. Гидрирование МЭЖК проводится в более мягких условиях, за счет чего существенно повышается селективность процесса, снижаются затраты на выделение и очистку продуктов [14].

Еще одним перспективным направлением переработки МЭЖК является производство амидов жирных кислот [14]. Амиды жирных кислот широко используются в производстве поверхностно-активных веществ, фунгицидов, ингибиторов коррозии, косметических средств, водоотталкивающих средств и антиблокирующих агентов при переработке пластмасс [15-18]. Кроме того, амиды жирных кислот являются эффективными цетаноповышающими добавками для дизельного топлива [19, 20]. В отличие от традиционных процессов на основе растительных масел, использование МЭЖК позволяет проводить процесс амидирования в мягких условиях, при этом за счет удаления метанола из реакционной массы обеспечивается практически количественный выход амидов.

Следует также отметить, что гидродеоксигенация МЭЖК позволяет получать углеводороды C15-C17, по своему составу и свойствам близкие к нефтяным дизельным фракциям [21-23]. Однако, в отличие от прямой гидродеоксигенации растительных масел, сочетание переэтерификации и гидродеоксигенации МЭЖК позволяет получать в качестве сопродукта глицерин, широко применяемый в пищевой, текстильной, бумажной и кожевенной промышленности, медицине и косметологии.

На сегодняшний день крупнейшим производителем биодизеля в мире является Европейский союз (ЕС). На долю ЕС приходится около 50 % мирового производства биодизельного топлива (рисунок 1) [24].

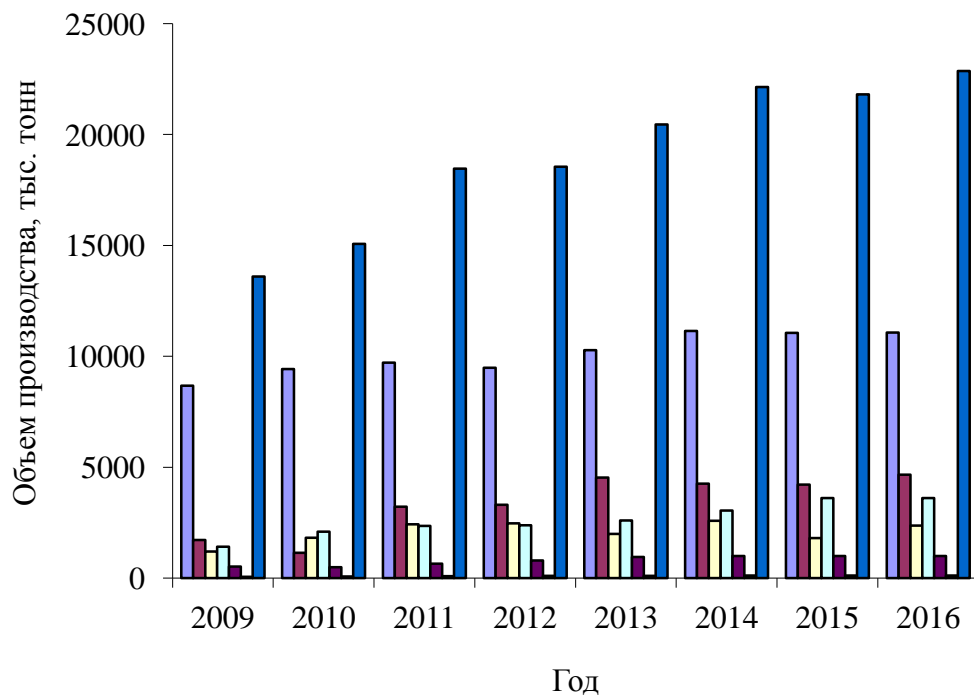


Рис. 1 Объем мирового производства МЭЖК

■ – Всего Европа; ■ – США; ■ – Аргентина; ■ – Бразилия; ■ – Китай; ■ – Индия; ■ – Всего.

В ЕС биодизель является основным биотопливом, его доля от общего рынка транспортных биотоплив составляет около 80 процентов. Основные объемы производства биодизеля сосредоточены в Германии, Бельгии и Франции (рисунок 2).



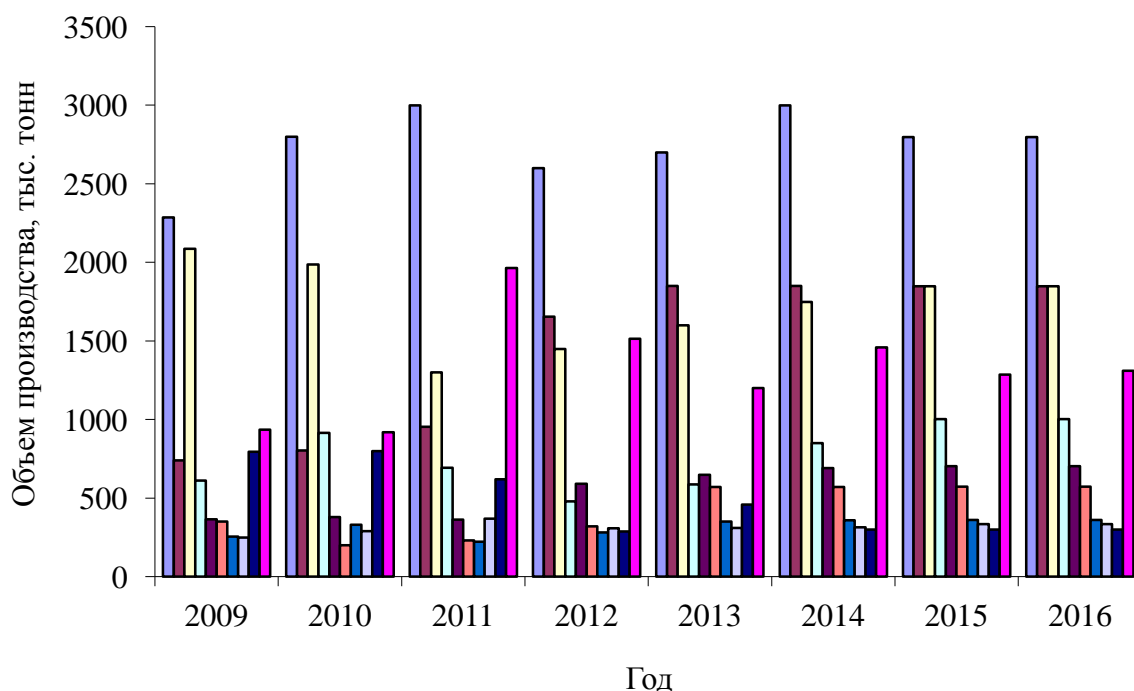


Рис. 2 Объем производства МЭЖК в странах ЕС

■ – Германия; ■ – Бельгия; ■ – Франция; ■ – Испания; ■ – Польша;  
 ■ – Великобритания; ■ – Финляндия; ■ – Португалия; ■ – Италия;  
 ■ – Остальные страны ЕС

Однако после нескольких лет быстрого роста производства биодизеля с 2006 по 2009 года, когда производство МЭЖК увеличилось почти в 4 раза, наметилась тенденция к замедлению (рост производства составил 8 % в 2012 г. и 0,2 % в 2016 г.), что связано со сложными рыночными условиями и сокращением земель, пригодных для сельскохозяйственной деятельности.

В сложившихся условиях Аргентина и Соединенные Штаты Америки (США) резко увеличили экспорт биодизеля в страны ЕС [25].

В отличие от стран ЕС, в США существуют большие перспективы по наращиванию объемов производства биодизеля. В 2016 г. производство биодизеля в США из растительных масел составило 4669 тыс. тонн, при этом существенная часть топлива направляется на экспорт [26].

Благодаря налоговым льготам и наличию свободных земель, пригодных для земледелия, наблюдается бурный рост производства биодизеля в странах Южной

Америки. Лидирующую позицию по производству биодизеля в этом регионе занимает Бразилия. Объем производства биодизеля в стране за последние 6 лет увеличился на 1262 тыс. тонн и в 2016 г. составил 3614 тыс. тонн в год. Активно развивается производство биодизеля и в Аргентине. Однако, в отличие от Бразилии, где почти весь объем производимого биотоплива используется на внутреннем рынке, Аргентина активно экспортирует биодизель в страны ЕС [27, 28].

Противоположная ситуация складывается в России. Являясь одной из ведущих стран-производителей и экспортеров нефти и газа, Россия имеет незначительную долю по производству биотоплива в общем объеме производимых энергоресурсов (около 1 %). В настоящее время в стране практически нет крупных промышленных производств биодизельного топлива, за исключением нескольких производств, которые работают в регионах и поддерживаются региональной администрацией или частными компаниями [24].

В последние годы одним из приоритетных направлений российского правительства является развитие сельскохозяйственного сектора с целью не только покрытия дефицита импортной пищевой продукции, но и увеличения производства растительных масел и биотоплива. Согласно распоряжению Правительства РФ от 18 июля 2013 г. № 1247-р об утверждении плана мероприятий "Развитие биотехнологий и геномной инженерии", доля моторного биотоплива и его компонентов в общем объеме потребления топлива к 2018 г должна составить не менее 8 % [29].

С 2010 по 2015 гг. производство рапсовых и соевых масел в РФ увеличилось практически в 2 раза и составило 950 тыс. тонн [30, 31]. При этом увеличение производства масла связано в первую очередь с его экспортом в европейские страны, в которых растет производство биодизеля на его основе [32]. С июля 2015 г по февраль 2016 г из России было экспортировано 150900 тонн рапсового масла в страны ЕС. По последним прогнозам в ближайшие годы экспорт рапсового масла и семян будет только увеличиваться за счет роста посевов данной культуры [24].

Следует также отметить, что развитие биодизельной отрасли в Европе и появление на рынке большого количества глицерина, образующегося в качестве сопродукта при производстве биодизеля, привело к тому, что отечественные производства синтетического глицерина стали нерентабельными и были закрыты. При этом только в 2012 г. импорт глицерина в РФ составил порядка 91000 тонн и постоянно возрастает [33].

Все это обуславливает высокую актуальность создания в России собственных предприятий по производству МЭЖК и глицерина.

Кроме того, несмотря на то, что в последние десятилетия технологии переэтерификации являются объектом активных исследований, и опубликовано огромное количество научных работ, посвященных данной проблематике, в настоящее время основные промышленные способы производства биодизельного топлива основаны на использовании гомогенных основных катализаторов. Применение гидроксидов и алкоксидов щелочных металлов, обуславливает необходимость стадии удаления катализатора, 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. Одна из немногих технологий, основанных на использовании гетерогенного катализатора и промышленно реализованных, технология Esterfip-N предусматривает проведение процесса переэтерификации при температуре 210 °С и давлении 60 атм., при этом используется огромный избыток метанола (65 кратный) [34].

Таким образом, **целью** настоящей работы являлась разработка новой отечественной технологии производства МЭЖК, позволяющей исключить недостатки, присущие традиционным технологиям переэтерификации растительных масел.

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

1. Исследование активности и стабильности основных катализаторов в процессе переэтерификации растительных масел метанолом.

2. Изучение основных закономерностей протекания процесса переэтерификации с использованием оксида кальция в качестве катализатора.

3. Исследование стабильности оксида кальция в процессе переэтерификации. Разработка методов активации оксида кальция.

4. Исследование кинетических закономерностей переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии активированного оксида кальция, построение математической модели, адекватно описывающей экспериментальные данные.

5. Исследование фазовых равновесий в системах исходных веществ и продуктов реакции переэтерификации растительных масел метанолом.

6. Разработка принципиальной технологической схемы получения, выделения и очистки МЭЖК.

#### **Научная новизна работы.**

1. 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.

2. 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;

- в ходе индукционного периода в результате взаимодействия глицерина с оксидом кальция образуется глицероксид кальция, характеризующийся высокой каталитической активностью в процессе переэтерификации.

3. В ходе работы синтезирован и выделен глицероксид кальция. С использованием ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового анализа,

ИК-спектрометрии, электронной микроскопии и других современных методов исследованы физико-химические свойства глицероксида кальция, сделано предположение о его строении.

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

5. 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 высокоактивного катализатора – глицероксида кальция. В отличие от традиционных технологий, основанных на использовании гидроксидов и алкоксидов щелочных металлов, разработанная технология позволяет достигать высоких выходов МЭЖК, при этом существенно упрощается стадия удаления катализаторов, снижается количество отходов и, соответственно, снижаются затраты на производство.

Проведенные в работе исследования по активности и стабильности каталитических систем переэтерификации, а также исследования закономерностей протекания процесса переэтерификации в присутствии соединений кальция имеют фундаментальное значение для развития технологий переработки возобновляемого сырья и производства биотоплива.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Результаты исследования активности основных катализаторов в процессе переэтерификации растительных масел метанолом.

2. Результаты исследования активации и дезактивации оксида кальция в процессе переэтерификации.

3. Метод получения высокоактивного катализатора переэтерификации - глицероксида кальция и результаты исследования его физико-химических свойств.

4. Результаты исследования кинетических закономерностей процесса переэтерификации растительного масла метанолом в присутствии глицероксида кальция.

5. Результаты исследования фазовых равновесий в системах исходных веществ и продуктов реакции переэтерификации растительных масел метанолом.

6. Основы технологии получения МЭЖК переэтерификацией растительных масел метанолом на высокоактивном катализаторе – глицероксиде кальция.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: Международной технической конференции «Современные достижения в области клеев, герметиков. Материалы, сырье, технологии» (Дзержинск, 2013 г.); Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма». Исследования, инновации, технологии» (Омск, 2014 г.); XV International scientific conference «High-tech in chemical engineering-2014» (Moscow, 2014 y.); Международной научной конференции «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.); Научно-практической конференции с международным участием «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство» (Стерлитамак, 2016 г.).

#### **Личный вклад автора.**

Автор принимал участие в постановке задач данной диссертационной работы; самостоятельно собрал и систематизировал данные, представленные в научной литературе; автор самостоятельно проводил эксперименты и математическую обработку полученных данных; принимал участие в интерпретации экспериментальных данных.

### **Публикации.**

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

### **Структура и объем работы.**

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 282 наименования.

# 1 СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА МЭЖК

На сегодняшний день основным промышленным способом получения биодизеля является метанолиз растительного масла в присутствии гомогенных оснований [35-37]. Однако в связи с большим количеством недостатков гомогенного катализа в последние годы активно разрабатываются альтернативные технологии переэтерификации, основанные на использовании гетерогенных катализаторов [38-41] и ферментов [42-45], а также некаталитические технологии переэтерификации в субкритических и сверхкритических условиях [46-49].

## 1.1 Гомогенные катализаторы переэтерификации

Традиционная промышленная технология производства МЭЖК основана на использовании гомогенных основных катализаторов.

В качестве катализаторов переэтерификации обычно используются гидроксиды, алкоксиды и карбонаты щелочных металлов в количестве 0,2-1% масс. от реакционной массы [50-57]. Процесс переэтерификации проводят в периодическом режиме в избытке метанола (мольное соотношение метанол:масло составляет 3:1 - 20:1) и мягких условиях (30-70 °С и 0,1МПа) [58, 59].

В работе [60] предлагается проводить процесс переэтерификации пальмового масла метанолом в присутствии 1 % масс. гидроксида натрия в непрерывном режиме. Процесс проводили при 60 °С и мольном соотношении метанол:масло 6 к 1. Предлагаемый способ обеспечивает выход МЭЖК 98,2 % при времени пребывания 9 мин.

Для интенсификации процесса переэтерификации предлагается использовать растворители-гомогенизаторы. В работах [61-64] показано, что использование гомогенизаторов, таких как тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, хлорбензол и ацетон, позволяет снизить диффузионные затруднения и повысить скорость протекания переэтерификации. Однако применение гомогенизаторов приводит к снижению производительности процесса, а также к необходимости



дополнительной энергозатратной стадии регенерации растворителя, что обуславливает усложнение и удорожание стадии выделения и очистки МЭЖК.

Существенным недостатком использования гомогенных основных катализаторов является невозможность их использования для переработки масел с повышенной кислотностью (более 3 % масс.) [65]. Свободные жирные кислоты (СЖК) дезактивируют катализаторы, в результате чего необходимо использовать большее количество катализатора, а образующиеся соли жирных кислот усложняют сепарацию реакционной смеси [66-67].

Для переработки сырья с высоким содержанием СЖК предлагается использовать кислотные катализаторы - серную, соляную и фосфорную кислоты [66, 68-71]. Кроме традиционных минеральных кислот в качестве катализаторов переэтерификации также используют ионные жидкости [72-75] и льюисовские кислоты [76, 77].

Активность кислотных катализаторов практически не зависит от содержания СЖК, при этом катализаторы данного типа одновременно с переэтерификацией триглицеридов инициируют процесс этерификации СЖК, что позволяет достигать высокие выходы МЭЖК. Однако в присутствии кислотных катализаторов реакция переэтерификации протекает значительно медленнее, чем в присутствии гомогенных оснований. Для достижения выхода МЭЖК около 90 % при температуре 65-120 °С в присутствии гомогенных кислотных катализаторов необходимо до 12 ч [74, 76, 78-80].

Еще одним недостатком использования кислотных катализаторов является их высокая чувствительность к воде. Даже небольшое количество воды в исходном сырье оказывает существенное негативное влияние на выход МЭЖК (при содержании воды ~ 2 % масс. выход МЭЖК составляет не более 50 %) [81].

В последние годы переработку растительных масел с высоким содержанием СЖК предлагается проводить в две стадии. На первой стадии проводят процесс этерификации свободных жирных кислот с использованием кислотных катализаторов, обычно серной кислоты, при этом выход МЭЖК достигает 30 %. Далее реакционную массу промывают и сепарируют. После отделения водной

фазы реакционную массу направляют на переэтерификацию. Процесс переэтерификации проводят в течение 30-60 мин в присутствии ~ 1 % масс. гидроксида калия. После двух стадий выход МЭЖК достигает 98-99 % [82, 83].

Таким образом, относительно недорогие гомогенные кислоты и основания обеспечивают высокую скорость протекания процесса переэтерификации в мягких условиях. Однако, несмотря на все преимущества, при проведении гомогеннокаталитического процесса необходима стадия удаления катализатора из продуктов реакции. При этом снижается производительность процесса и образуется большое количество трудноутилизуемых отходов. Кроме того, кислотные и основные катализаторы характеризуются высокой чувствительностью к наличию воды и СЖК, что накладывает жесткие ограничения на качество исходного сырья. Поэтому в последние годы основное внимание исследователей преимущественно сосредоточено на разработке некаталитических процессов переэтерификации в суб- и сверхкритических условиях, а также процессов переэтерификации в присутствии гетерогенных кислотных и основных катализаторов, которые более безопасны и просты в применении, проще отделяются от реакционной массы и менее коррозионно-активны.

## **1.2 Некаталитические процессы производства МЭЖК**

В последние годы все большее внимание уделяется некаталитическим процессам получения МЭЖК в суб- и сверхкритических условиях [47, 48, 84-87]. Проведение процесса переэтерификации триглицеридов растительных масел метанолом при температурах 280-350 °С и давлениях 14-20 МПа позволяет без использования катализаторов достигать высокие выходы МЭЖК.

В работе [88] переэтерификацию соевого масла метанолом проводили при 280 °С и мольном соотношении метанол:масло 40:1, при этом выход МЭЖК ~ 90 % достигался через 30 минут проведения процесса. Увеличение температуры

проведения процесса (более 300 °С) за счет протекания побочных реакций привело к существенному снижению выхода МЭЖК.

Для снижения температуры проведения процесса переэтерификации предлагается использовать растворители-гомогенизаторы, такие как гексан, гептан, тетрагидрофуран (ТГФ), толуол, пропан и углекислый газ (CO<sub>2</sub>) [89-93].

Применение ТГФ и гексана позволяет снизить температуру проведения процесса переэтерификации с 350 °С до 290 °С, при этом уже за 10 минут выход МЭЖК достигает 78 % [93]. Следует отметить, что температуры кипения ТГФ, гексана и метанола достаточно близки (65 °С, 66 °С и 69 °С для метанола, ТГФ и н-гексана соответственно), поэтому для повторного использования они могут выделяться из реакционной массы без дополнительного разделения.

В работе [92] в качестве растворителя предлагается использовать пропан. При температуре 280 °С, давлении 130 атм. и мольном соотношении пропан:метанол:масло ~1:20:0,83 выход МЭЖК достиг 98 % уже за 10 мин.

Высокий выход МЭЖК достигается и при использовании углекислоты в качестве растворителя. В работе [94] за 10 минут проведения процесса выход МЭЖК достиг 98,5 % при температуре 280 °С, давлении 145 атм. и мольном соотношении CO<sub>2</sub>:метанол:масло ~ 1:40:1,66.

Основным достоинством процесса переэтерификации в суб- и сверхкритических условиях является отсутствие трудоемкой стадии отделения катализатора от реакционной массы, обуславливающей образование большого количества стоков, а также отсутствие жестких требований к сырью по содержанию СЖК и воды. Более того, было установлено, что наличие СЖК и воды (до 50 % масс.) в растительных маслах приводит к увеличению скорости переэтерификации в сверхкритических условиях [95, 96]. Однако, несмотря на достоинства, промышленное производство МЭЖК в суб- и сверхкритических условиях с технико-экономической точки зрения менее привлекательно по сравнению с низкотемпературными процессами переэтерификации из-за сложности аппаратного оформления, высоких капитальных и энергетических затрат.

### 1.3 Ферментативные процессы производства МЭЖК

Для переэтерификации триглицеридов растительных масел используют ферменты - внеклеточные (панкреатическая липаза, липопротеинлипаза, эндотелиальная липаза, фосфатидилсеринфосфолипаза А1 и др.) и внутриклеточные (мембраносвязанные ферменты, микроорганизмы) липазы [43]. В отличие от гомогенных катализаторов ферменты позволяют проводить процесс переэтерификации растительных масел даже с высоким содержанием СЖК и воды [43, 97-99].

В работе [100] исследован процесс переэтерификации подсолнечного масла с использованием внеклеточной липазы, выделенной из микроорганизмов *Mucor racemosus*, *Rhizopus nigricans* и *Aspergillus terreus*. При температуре 40 °С и мольном соотношении метанол:масло 5:1 в присутствии 30 % масс. фермента выход МЭЖК достиг 85 % за 2 ч проведения процесса. Однако использование внеклеточных липаз, как и гомогенных катализаторов, связано с необходимостью сложной стадии удаления катализатора из реакционной массы.

Решить проблему выделения катализатора позволяет использование иммобилизованных на пористых носителях внутриклеточных липаз [101, 102]. Однако при использовании иммобилизованных ферментов для достижения высоких выходов МЭЖК требуется до нескольких суток проведения процесса [103-107]. Так при проведении процесса переэтерификации при 30 °С и мольном соотношении метанол:масло 3:1 в присутствии 8 % масс. катализатора – иммобилизованной на кремневом носителе липазы *Rhizopus chinensis* (lyophilized mycelia), выход МЭЖК достиг 86 % только через 72 часа [103].

К недостаткам использования ферментативных катализаторов переэтерификации также нужно отнести их высокую стоимость и низкую устойчивость к воздействию температур [66, 108].

Кроме того, ферментативные катализаторы дезактивируются при взаимодействии с большими количествами спиртов [109, 110]. В работе [110] исследовано влияние избытка метанола на выход МЭЖК при переэтерификации

соевого масла в присутствии липазы *Thermomyces lanuginose*, нанесенной на акриловую смолу. Показано, что при четырехкратном избытке метанола достигается выход МЭЖК ~ 92 %. Увеличение количества метанола приводит к резкому снижению выхода эфиров, и при пятикратном мольном избытке метанола выход МЭЖК составил всего 80 %.

Для продления срока эксплуатации ферментативных катализаторов предлагается поддерживать в реакционной системе мольное соотношение спирт:масло не выше 2:1. Однако при таких соотношениях резко падает скорость реакции переэтерификации, и для достижения высоких выходов необходимо значительно большее время проведения процесса [111, 112].

#### **1.4 Гетерогенные основные катализаторы**

Среди гетерогенных основных катализаторов переэтерификации растительных масел наибольшее распространение получили основные цеолиты, гидротальциты и основания, нанесенные на пористые носители.

В качестве катализаторов реакции переэтерификации обычно используют натрий-замещенные цеолиты типов X и Y [113-116]. В работе [117] проведены испытания каталитической активности цеолитов NaX в процессе переэтерификации соевого масла при 60-150 °C. Цеолиты NaX показали низкую каталитическую активность в реакции переэтерификации. При 150 °C и мольном соотношении метанол:масло 6:1 через 24 часа проведения процесса выход МЭЖК не превышал 30 %. Cs-замещенные цеолиты X также показали низкую активность. При 65 °C и мольном соотношении метанол:масло 275:1 через 22 часа проведения процесса выход МЭЖК составил 95 % [118].

Более высокую активность в процессе переэтерификации проявляют цеолиты титансиликатной структуры ETS-10. В работе [117] в присутствии цеолита ETS-10 при 120 °C за 24 часа проведения процесса был достигнут выход МЭЖК ~ 92 %.

Повысить каталитическую активность позволяет нанесение на их поверхность гидроксидов щелочных металлов. В работе [119] при использовании природного цеолита, с нанесенным на его поверхность гидроксидом калия, в качестве катализатора переэтерификации выход МЭЖК 95 % был достигнут уже через 2 часа проведения процесса. Однако при повторном использовании катализатора выход МЭЖК значительно снижался, что, по-видимому, связано со смыванием гидроксида калия с поверхности цеолита.

По сравнению с цеолитами более высокую каталитическую активность в реакции переэтерификации растительных масел метанолом проявляют гидротальциты [120-123]. Гидротальциты представляют собой магний-алюминиевые гидрокарбонаты слоистой структуры с общей формулой  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . Гидротальциты могут использоваться в реакции переэтерификации растительных масел даже с высоким содержанием СЖК и воды, при этом обеспечивается высокий выход МЭЖК 90 % за 9 ч.

Для повышения каталитической активности гидротальцитов в процессе переэтерификации растительных масел их поверхность модифицируют оксидами металлов (цинка, железа, магния, лантана и др.). Повышение активности гидротальцитов связывают с образованием на их поверхности более основных центров [124].

В работе [125] проведено исследование каталитической активности лантан-модифицированного гидротальцита. При использовании модифицированного гидротальцита при мольном соотношении метанол:масло 15:1 и температуре 150 °С выход МЭЖК составил 95 % через 4 часа проведения процесса.

В работе [126] исследовалась каталитическая активность гидротальцита, модифицированного оксидом магния, в процессе переэтерификации растительных масел (неочищенного и рафинированного пальмового масла, кокосового масла и отработанного пальмового масла). Для всех типов масел выход МЭЖК превышал 80 % через 6 часов проведения процесса. Однако для достижения высоких выходов необходима высокая температура проведения процесса – 120-200 °С.

С целью увеличения каталитической активности и снижения температуры проведения процесса переэтерификации на гидротальциты наносят соли щелочных металлов (йодид калия, карбонат калия и др.). При использовании карбоната калия, нанесенного на гидротальцит, в качестве катализатора переэтерификации при 65 °С за 3 часа проведения процесса выход МЭЖК достигает 97% [127, 128]. Однако за счет вымывания карбоната калия катализаторы данного типа быстро теряют активность, и их использование ограничено несколькими циклами.

В целом применение гидротальцитов и цеолитов в процессах переэтерификации растительных масел связано с целым рядом недостатков: жесткими условиями проведения процесса, необходимостью использования больших количеств катализатора и большого избытка метанола.

В настоящее время активно исследуется возможность использования в процессе переэтерификации оксидов алюминия, модифицированных гидроксидами и солями щелочных металлов. Катализаторы данного типа проявляют высокую активность в процессе переэтерификации различных растительных масел и позволяют проводить процесс в мягких условиях (температура 50-70 °С и атмосферное давление) [129-140].

Каталитическая активность гидроксида калия, нанесенного на поверхность оксида алюминия, исследована в работе [141]. Процесс переэтерификации соевого масла проводили в присутствии 6,5 % масс. катализатора при 60 °С и мольном соотношении метанол:масло 70:1. В присутствии катализатора, содержащего 35% гидроксида калия, уже за 2,5 часа проведения процесса выход МЭЖК составил 99 %.

В работе [142] процесс переэтерификации рапсового масла проводили в присутствии карбоната калия, нанесенного на оксид алюминия. В присутствии 4 % масс. катализатора за 3 часа проведения процесса при 50 °С и мольном соотношении метанол:масло 15:1 был достигнут выход МЭЖК 98,6 %. Высокая каталитическая активность катализатора объясняется авторами тем, что при прокаливании происходит разложение солей калия с образованием  $K_2O$  и

каталитических центров К-О-Аl на поверхности катализатора, в результате чего значительно повышается основность катализатора и, соответственно, его каталитическая активность.

Verziu и др. исследовали активность в реакции переэтерификации фторидов щелочных металлов, нанесенных на поверхность оксида алюминия [143]. Авторы работы предполагают, что при нанесении фторидов щелочных металлов на оксид алюминия и последующем прокаливании, на поверхности катализатора образуются активные фторалюминаты. При использовании данных катализаторов в реакции переэтерификации при 75 °С и мольном соотношении метанол:масло 4:1 за 2 часа проведения процесса выход МЭЖК достигал 85 %. Однако после 5 циклов работы активность катализаторов существенно падала, а выход МЭЖК снижался до 37 %.

В работе [140] процесс переэтерификации соевого масла проводили в присутствии «супероснования»  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Основность такого катализатора по шкале Гамета достигает 26 ед. Однако, несмотря на высокую основность катализатора, при 70 °С за 8 часов выход МЭЖК составил всего 64 %.

Ma и Kim исследовали активность «суперосновных» катализаторов переэтерификации типа К/КОН/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Na/NaОН/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [144, 145]. Данные катализаторы проявили высокую каталитическую активность, при 60 °С и мольном соотношении метанол:масло 9:1 выход МЭЖК достигал 90 % за 2,5 часа. Однако в ходе исследования было обнаружено, что при проведении процесса переэтерификации происходит смывание с поверхности носителя активного компонента, о чем свидетельствовало повышение содержания ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в реакционной массе. В результате, уже через несколько циклов работы, катализатор практически полностью дезактивировался.

Перспективными катализаторами переэтерификации растительных масел считаются оксиды щелочноземельных металлов [146-150].

Сравнение каталитической активности оксидов магния, кальция, стронция и бария в реакции переэтерификации соевого масла метанолом показало, что каталитическая активность изменяется в ряду  $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$  [151]. Однако



оксиды бария и стронция практически полностью растворяются в реакционной массе, что исключает возможность их многократного применения. Поэтому наибольшее количество исследований посвящено использованию в качестве катализатора переэтерификации оксида кальция. Оксид кальция проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с гидротальцитами и цеолитами. Кроме того, существенным достоинством оксида кальция является его доступность и низкая стоимость.

В промышленности оксид кальция получают термическим разложением известняка. Однако сырьем для его получения могут использоваться любые соли кальция. В работе [152] исследовано влияние исходных солей и условий приготовления оксида кальция на его активность в процессе переэтерификации. Авторами работы определены оптимальные температуры разложения солей кальция, обеспечивающие наибольшую активность оксида кальция: нитрат – 600 °С; гидроксид – 700 °С; ацетат и оксалат – 800 °С; карбонат – 900 °С. При этом оксид кальция, полученный разложением нитрата кальция, из-за образования частиц большого размера оказался наименее активным. Оксиды, полученные из ацетата, оксалата и карбоната кальция показали примерно одинаковую каталитическую активность. Наиболее активным оказался катализатор, полученный из гидроксида кальция.

В последние годы большое количество работ посвящено использованию в качестве катализатора переэтерификации растительных масел оксида кальция, полученного из натуральных природных источников кальция - яичной скорлупы, ракушек, крабовых панцирей и др. [153-159].

Использование натурального сырья для производства оксида кальция позволяет существенно снизить его стоимость. Однако оксид кальция, полученный из натурального сырья, имеет меньшую удельную поверхность и проявляет меньшую каталитическую активность по сравнению с оксидом кальция, полученным разложением солей. Для обеспечения выхода МЭЖК более 90 % необходимо использовать порядка 5-10 % масс. «натурального» оксида

кальция, а оксида кальция, полученного разложением  $\text{CaCO}_3$ , достаточно всего 1-2 % масс. [151, 160, 161].

Повысить основность и, соответственно, каталитическую активность оксида кальция позволяет его модифицирование оксидами редкоземельных элементов [162-165].

В присутствии 5 % масс. катализатора  $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$  при температуре 58 °С и мольном соотношении метанол:масло 20:1 выход МЭЖК достигает 94 % за 60 минут проведения процесса. Однако уже после 4 циклов работы наблюдается значительное снижение каталитической активности [162]. Более стабильная каталитическая система получена на основе смешанного оксида  $\text{CaO-CeO}_2$ . Падения скорости переэтерификации не наблюдалось даже через 18 циклов работы цериймодифицированного катализатора [165].

Применение порошкообразного оксида кальция затрудняет его отделение от реакционной массы. Поэтому в качестве катализаторов переэтерификации растительных масел предпочтительнее использовать формованный оксид кальция или нанесенный на пористые носители.

В работе [166] исследована каталитическая активность оксида кальция, нанесенного на оксид алюминия, в реакции переэтерификации пальмового масла. Исследования показали, что скорость реакции при использовании иммобилизованного оксида кальция не уступает скорости процессов переэтерификации в присутствии порошкообразного оксида кальция. В присутствии 3,5 % катализатора при 65 °С и мольном соотношении метанол:масло 12:1 за 5 часов проведения процесса был достигнут 95 % выход МЭЖК [167]. Более низкую каталитическую активность проявили смешанные оксиды кальция и магния, нанесенные на оксид алюминия [137]. Для достижения выхода МЭЖК более 90% процесс переэтерификации растительного масла в присутствии  $\text{CaO-MgO/Al}_2\text{O}_3$  проводили при температуре 95 °С, при этом использовали 10 % масс. катализатора.

В качестве носителей также предлагается использовать активированные угли и цеолиты. В работе [168] исследован процесс переэтерификации пальмового

масла с использованием оксида кальция, нанесенного на активированный уголь. В присутствии 5,5 % масс. катализатора выход МЭЖК составил ~ 81 % за 1,5 часа проведения процесса при температуре 190 °С и мольном соотношении метанол:масло 15:1. В ходе исследования было установлено, что катализатор теряет свою каталитическую активность после двух циклов работы.

Каталитическая активность оксида кальция, нанесенного на цеолиты типа X, Y, L и ZSM-5, исследована в работах [169, 170]. Оксид кальция, нанесенный на цеолит NaY, с содержанием CaO порядка 30 % масс. проявил наибольшую каталитическую активность в процессе переэтерификации. При 65 °С и мольном соотношении метанол:масло 9:1 в присутствии 3 % масс. катализатора 0,3 CaO/NaY выход МЭЖК составил 95 % за 3 часа проведения процесса [170].

### **1.5 Гетерогенные кислотные катализаторы**

В качестве катализаторов переэтерификации чаще всего предлагается использовать твердые «суперкислоты» на основе анионмодифицированных оксидов металлов переменной валентности, при этом процесс проводят при температурах 100-250 °С и 9-40 кратном мольном избытке метанола [171-177].

В работе [174] проведено исследование влияния состава системы  $TiO_2/SO_4$  на ее каталитическую активность в реакции переэтерификации соевого масла метанолом при 120 °С и шестикратном мольном избытке метанола. Активность испытанных катализаторов снижалась в ряду  $TiO_2/SO_4(5:1) > TiO_2/SO_4(10:1) > TiO_2/SO_4(20:1)$ . Таким образом, авторы пришли к выводу, что более высокая активность в реакции переэтерификации проявляется у катализаторов с максимальным количеством кислотных центров Бренстеда. К такому же выводу пришли авторы работы [178] при использовании сульфатированного оксида циркония в качестве катализатора реакции переэтерификации.

Главным недостатком сульфатированных оксидов является их чувствительность к наличию воды и СЖК в исходном сырье. В работе [179] проведено сравнение каталитической активности модифицированных оксидов

циркония в реакциях этерификации жирных кислот и переэтерификации триглицеридов метанолом. Среди испытанных катализаторов наибольшую активность в процессе переэтерификации масла с низким содержанием СЖК показали титан-циркониевый катализатор и сульфатированный оксид циркония. Однако вольфрамат циркония оказался более активным в процессе этерификации и показал более высокую стабильность к воздействию СЖК.

В качестве катализаторов процесса переэтерификации растительных масел с высоким содержанием СЖК могут быть использованы гетерополикислоты и их соли [172, 175, 180-187]. Так при переэтерификации отработанного растительного масла метанолом при 200 °С и мольном соотношении метанол:масло 9:1 в присутствии 3% масс. 12-вольфрамофосфорной кислоты, нанесенной на диоксид циркония, был достигнут выход МЭЖК равный 90 % масс через 10 часов проведения процесса [188]. Высокий выход МЭЖК ~ 90 % был достигнут и при использовании 12-вольфрамофосфорной кислоты на оксиде ниобия в ходе переэтерификации растительного масла после жарки [189, 190].

Недостатком использования гетерополикислот является их высокая растворимость в воде и спиртах. Однако перевод гетерополикислот в солевую форму, обычно соль цезия, позволяет практически полностью устранить этот недостаток при сохранении относительно высокой активности катализатора [185, 191].

Достаточно высокую активность в процессе переэтерификации проявляет гексацианоферрат цинка [192, 193]. В присутствии 3 % масс. катализатора при 170 °С и мольном соотношении метанол:масло 6:1 выход МЭЖК через 8 часов проведения процесса составил 98 %. Однако после нескольких циклов активность катализатора существенно снижалась, и выход МЭЖК не превышал 60 %.

В работе [194] предлагается использовать в качестве катализаторов переэтерификации оксиды свинца и титана ( $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$  и  $Ti_2O_3$ ). Среди испытанных катализаторов наибольшую активность в реакции переэтерификации соевого масла метанолом при 225 °С и мольном соотношении метанол:масло 7:1 проявил оксид  $Pb_3O_4$ . При этом выход МЭЖК составил 89 % масс. Однако анализ

реакционной массы после проведения процесса показал содержание в ней свинца выше 2000 мг/кг, что свидетельствует о постепенном растворении катализатора.

Повысить активность кислотных катализаторов позволяет придание им кислотно-основных свойств. В работе [195] для получения кислотно-основного катализатора цеолит МСМ-41 модифицировали частичным ионным обменом с гидроксидом калия. При использовании данного катализатора в реакции переэтерификации низкосортного растительного масла при температуре 180 °С выход МЭЖК достиг 97 % масс. Однако при повторном использовании активность катализатора значительно уменьшилась в результате выщелачивания ионов  $K^+$ .

Таким образом, гетерогенные кислотные катализаторы предлагается использовать в основном для переработки низкосортных растительных масел с высоким содержанием СЖК. Данные катализаторы показывают гораздо более низкую активность по сравнению с основными катализаторами, поэтому процесс переэтерификации приходится проводить при более высоких температурах и давлениях, что обуславливает дополнительные капитальные и энергетические затраты.

## **1.6 Сырьевая база процессов производства эфиров жирных кислот**

В последние десятилетия резко возрос спрос на пищевые растительные масла, что объясняется главным образом повышением потребления растительных масел в развивающихся странах и возросшим спросом на биодизельное топливо. При этом порядка 80 % произведенных растительных масел потребляется пищевой промышленностью и около 20 % приходится на биодизель [196].

На сегодняшний день 95 % производимого в мире биодизеля производится из пищевых масел, таких как рапсовое, соевое, подсолнечное и пальмовое [197]. Это породило большое количество противников биотоплива, утверждающих, что крупномасштабное производство МЭЖК может привести в ближайшем будущем к нехватке пищевого растительного масла. Однако в настоящее время

разработаны и внедряются в промышленность технологии производства МЭЖК, основанные на использовании растительных масел непищевого происхождения [197-200].

В мире достаточное количество непищевых растений пригодных для производства МЭЖК, но наибольшее распространение получили: семена ятрофы [201-203], каранджа (понгамия перистая) [4, 204, 205], семена табака [206, 207], рисовые отруби [208-210], мадука длиннолистная [211, 212], ним (азадирахта индийская) [213-215], гевея [216, 217], клещевина [218, 219], семена льна [220] и микроводоросли [221-223].

Одним из перспективных источников непищевого растительного масла для производства биодизеля является ятрофа. Ятрофа может произрастать в засушливых регионах на скудной почве, не пригодной для выращивания сельскохозяйственных культур. Семена ятрофы содержат большее количество масла по сравнению с основными биодизельными культурами соей и рапсом. С гектара ятрофы можно получить до 1600 кг масла, при этом с гектара рапса съем масла не превышает 1000 кг [224].

Еще одним растением, произрастающим в засушливых регионах, не пригодных для традиционного земледелия, является каранджа. Каранджа – быстрорастущее бобовое растение, способное давать большое количество плодов для производства масла. Семена каранджи содержат 35 % масс. масла, при этом в зависимости от возраста дерева можно получать от 1000 до 3150 кг/га масла [204].

В последние годы наиболее перспективной альтернативой традиционным сельскохозяйственным культурам для производства биодизеля являются микроводоросли [225-227]. Микроводоросли содержат 40-70 % масс. липидов, быстро растут, способны выдерживать самые неблагоприятные природные условия и обеспечивают максимальный съем масла с гектара (таблица 1.1).

## Производство масла с одного гектара земли в год из различного сырья [224]

Сырье	кг масла/га
Кукуруза	145
Овёс	183
Соя	375
Семена льна	402
Семена рыжика	490
Семена табака	600
Рис	696
Подсолнечник	800
Рапс	1000
Клещевина	1188
Ятрофа	1590
Макадамия	1887
Каранджа	2160
Кокосовая пальма	2260
Масличная пальма	5000
Микроводоросли	6894
Микроводоросли*	39916

\* – предсказанный на основании научных данных максимально достигаемый съём масла

Еще одним перспективным дешевым сырьем для производства биодизеля является отработанное пищевое растительное масло [228-231]. Такое масло в 2,5-3,5 раза дешевле очищенного пищевого растительного масла, что приводит к значительному уменьшению общей стоимости производства биодизельного топлива. В соответствии с требованиями [232] срок службы растительного масла для фритюра составляет не более 6-7 часов. В результате в России ежегодно образуется до 1500 тыс. тонн отработанного масла [233], основная доля которого сжигается.

Кроме метанола для переэтерификации растительных масел предлагается использовать этанол и спирты C3-C4 [234-239]. При этом выбор спирта оказывает существенное влияние на технико-экономические показатели процесса переэтерификации растительных масел и эксплуатационные свойства биодизельного топлива.

Этанол производится из растительного сырья и менее токсичен по сравнению с метанолом. Однако этанол может содержать значительное количество воды, что оказывает сильное влияние на активность катализатора, образование побочных продуктов и на выход биодизеля [240-242]. Поэтому для производства биодизельного топлива необходима дополнительная энергозатратная стадия осушки этанола. Кроме того, из-за более высокой растворимости этанола в масле и биодизеле, а также образования стабильных эмульсий, существенно осложняется стадия разделения продуктов реакции [243-244]. Следует также отметить, что этиловые эфиры жирных кислот характеризуются более высокой вязкостью и меньшей смазывающей способностью по сравнению с МЭЖК [245-246].

Пропиловые, изопропиловые и бутиловые эфиры жирных кислот по сравнению с МЭЖК имеют температуру кристаллизации на 7-12 °С ниже, что является существенным преимуществом для биотоплива [247]. Однако спирты С3-С4 характеризуются значительно большей стоимостью и низкой реакционной способностью в процессе переэтерификации, обуславливающей необходимость использования больших избытков спирта и проведения процесса в более жестких условиях (270-300 °С и 100-150 атм.) [236, 248-251].

Таким образом, использование метанола наиболее предпочтительно для производства эфиров жирных кислот. Метанол имеет достаточно низкую стоимость и высокую реакционную способность при проведении процесса переэтерификации даже в мягких условиях [234, 235].

### **1.7 Выводы по разделу и постановка задач**

В настоящее время основные мировые производители биодизельного топлива (МЭЖК), такие как Renewable Energy Group, ADM, Ag Environmental Products, Louis Dreyfus Corp, RBF Port Neches, используют технологии переэтерификации растительных масел, основанные на использовании гомогенных основных катализаторов - гидроксидов и алкоксидов щелочных



металлов, обуславливающих необходимость стадии удаления катализатора, образование больших количеств стоков и высоких затрат на выделение и очистку МЭЖК и глицерина [111, 112, 252].

В качестве альтернативного процесса, реализованного в промышленности, предлагается процесс Esterfir-N, запатентованный Французским институтом нефти. Данная технология основана на использовании гетерогенного основного катализатора – смешанных оксидов цинка и алюминия. Процесс проводят в двух реакторах с неподвижным слоем катализатора при 210 °С, давлении 60 атм и мольном соотношении метанол:масло 65:1. Выход МЭЖК после первого реактора достигает 94 %, после второго – 98 %. По данной технологии созданы производства во Франции и Швеции производительностью по 160000 тонн/год каждое [34, 253]. Основными недостатками данного производства являются необходимость применения большого избытка метанола, ограниченный срок службы катализатора, жесткие условия проведения процесса и, следовательно, высокие капитальные и энергетические затраты.

Таким образом, целью данной работы стала разработка новой технологии и нового катализатора переэтерификации растительных масел, позволяющих в мягких условиях (температуре 60-65 °С и атмосферном давлении) достигать высокие выходы МЭЖК и при этом избежать недостатков традиционных технологий.

## 2 РЕАГЕНТЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1 Реагенты и материалы

В работе использовали рапсовое (ГОСТ 31759-2012) и соевое (ГОСТ 31760-12) масла с содержанием свободных кислот не более 3 % масс. Жирно-кислотный состав масел представлен в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1

Жирно-кислотный состав рапсового масла\*

Название кислоты	Содержание (% масс.)
Каприновая кислота (10:0)	0.6
Миристиновая кислота (14:0)	0.1
Пальмитиновая кислота (16:0)	5.1
Стеариновая кислота (18:0)	2.1
Эйкозановая кислота (20:0)	0.2
Бегеновая кислота (22:0)	0.2
Олеиновая кислота (18:1)	57.9
Гадолиновая кислота (20:1)	1.0
Эруковая кислота (22:1)	0.2
Линолевая кислота (18:2)	24.7
Линоленовая кислота (18:3)	7.9

\* - состав масел определен по ГОСТ 30418-96

## Жирно-кислотный состав соевого масла\*

Название кислоты	Содержание (% масс.)
Лауриновая кислота (12:0)	0.1
Миристиновая кислота (14:0)	0.3
Пальмитиновая кислота (16:0)	10.9
Стеариновая кислота (18:0)	3.2
Эйкозановая кислота (20:0)	0.1
Пальмитолеиновая кислота (16:1)	0.3
Олеиновая кислота (18:1)	24.0
Линолевая кислота (18:2)	54.5
Линоленовая кислота (18:3)	6.6

\* - состав масел определен по ГОСТ 30418-96

Для проведения кинетических исследований и изучения фазовых равновесий растительные масла подвергали предварительной рафинации по методике, представленной в работе [254], и сорбционной осушке. После рафинации содержание свободных жирных кислот в маслах не превышало 0,2 % масс.

Моноолеат глицерина (SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, Germany) с содержанием основного вещества не менее 99,0 % масс. использовался без дополнительной очистки.

Диолеат глицерина (SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, Germany) с содержанием основного вещества не менее 99,0 % масс. использовался без дополнительной очистки.

Тристеарат глицерина (SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, Germany) с содержанием основного вещества не менее 99,0 % масс. использовался без дополнительной очистки.

Метанол квалификации ХЧ (ГОСТ 6995-77) с содержанием основного вещества не менее 99,5 % масс. использовался без дополнительной очистки.

Изопропиловый спирт квалификации ХЧ (ТУ 2632-181-44493179-2014) с содержанием основного вещества не менее 99,8 % масс. использовался без дополнительной очистки.

Глицерин квалификации ЧДА (ГОСТ 6259-75) с содержанием основного вещества 99,7 % масс. использовался без предварительной очистки.

Метилловый эфир стеариновой кислоты для хроматографии (SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, Germany) с содержанием основного вещества не менее 99,5 % масс. использовался без предварительной очистки.

Оксид магния квалификации Ч (ГОСТ 4526-75) с содержанием основного вещества не менее 98,0 % масс. использовался без предварительной обработки.

Оксид кальция квалификации Ч (ГОСТ 22688-77) с содержанием основного вещества не менее 97,0 % масс. использовался без предварительной обработки.

Оксид бария квалификации Ч (ГОСТ 10203-78) с содержанием основного вещества не менее 98,0 % масс. использовался без предварительной обработки.

Карбонат калия квалификации Ч (ГОСТ 4221-76 п.7) с содержанием основного вещества не менее 98,0 % масс. использовался без предварительной обработки.

Карбонат кальция квалификации Ч (ГОСТ 4530-76) с содержанием основного вещества не менее 98,0 % масс. использовался без предварительной обработки.

Гидроксид натрия квалификации Ч (ГОСТ 24363-80) с содержанием основного вещества не менее 97,0 % масс. использовался без предварительной обработки.

Нитрат кальция квалификации Ч (ГОСТ 4142-77) с содержанием основного вещества не менее 98,0 % масс. использовался без предварительной обработки.

Калий фтористый квалификации Ч (ГОСТ 20848-75) с содержанием основного вещества не менее 98,5 % масс. использовался без предварительной обработки.

Калий хлористый квалификации ХЧ (ГОСТ 4234-77) с содержанием основного вещества не менее 99,8 % масс. использовался без предварительной обработки.

Калий бромистый квалификации Ч (ГОСТ 4160-74) с содержанием основного вещества не менее 98,5 % масс. использовался без предварительной обработки.

Калий йодистый квалификации Ч (ГОСТ 4232-74) с содержанием основного вещества не менее 99,0 % масс. использовался без предварительной обработки.

$\text{H}_3\text{PO}_4$  квалификации Ч (ГОСТ 6552-80) с содержанием основного вещества не менее 85 % использовался без предварительной очистки.

Тетрагидрофуран стабилизированный (ТУ 2631-125-44493179-08) перед использованием перегоняли под щелочью для удаления перекисных соединений.

Хлороформ высшего сорта (ГОСТ 20015-88) с содержанием основного вещества не менее 99,9 % использовался без предварительной очистки.

Диметилсульфоксид дейтерированный (SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, Germany) с содержанием основного вещества не менее 99,9 % масс. использовался без дополнительной очистки.

## **2.2 Методика приготовления кальциевых солей жирных кислот**

Кальциевые соли высших жирных кислот получали гидролизом рапсового масла в присутствии гидроксида натрия с последующим переводом образующихся натриевых солей в кальциевые.

Гидролиз рапсового масла проводили в трехгорлом стеклянном реакторе объемом 150 мл, оборудованном перемешивающим устройством, обратным конденсатором и регулятором температуры. В реактор загружали 20 г этилового спирта, 17,4 г воды и 8,8 г гидроксида натрия и нагревали до 90 °С. После установления заданной температуры при непрерывном перемешивании к реакционной массе постепенно добавляли 32 г рапсового масла. После окончания дозирования массу выдерживали в течение 60 мин при 90 °С.

Для удаления остаточного спирта полученные мыла сушили в вакуумном сушильном шкафу при 80 °С и 7 мм рт. ст. до установления постоянной массы остатка.

Для приготовления кальциевого мыла 30 г натриевого мыла растворяли в 500 мл горячей воды. К полученному раствору добавляли 6,5 г хлорида кальция. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали и дважды промывали горячей водой для удаления остаточных натриевых солей и хлорида кальция. Кальциевые соли высших жирных кислот сушили в вакуумном сушильном шкафу при 80 °С и 7 мм рт. ст. до установления постоянной массы остатка.

### **2.3 Методики приготовления катализаторов**

Для приготовления оксида кальция с высокой удельной поверхностью в стеклянный реактор объемом 400 мл, снабженный магнитным перемешивающим устройством, загружали 250 мл водного раствора нитрата кальция (2,5 % масс.). К раствору при постоянном перемешивании медленно добавляли 20 мл 5 М раствора гидроксида калия, после чего смесь выдерживалась в течение 30 мин при комнатной температуре. 100 мл полученной суспензии помещали в стальной автоклав и выдерживали в течение 12 ч при температуре 220±1 °С и постоянном перемешивании. Полученный осадок отделяли, промывали водой до полного удаления нитрат-ионов, просушивали при 80 °С и прокаливали в течение 2 часов при температуре 600±5 °С.

Глицероксид кальция получали в стеклянном лабораторном реакторе объемом 250 мл, оборудованном термостатируемой рубашкой, перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником. В реактор помещали расчетные количества метанола, глицерина и оксида кальция. Полученную смесь термостатировали до заданной температуры и выдерживали при скорости перемешивания 600±10 об./мин. По истечении заданного времени (6-14 ч) реакционную массу охлаждали. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, промывали метанолом до полного удаления непрореагировавшего глицерина и сушили в течение 2 ч при температуре 90±1 °С.

## 2.4 Исследование структуры, химического состава и морфологии катализаторов

Исследование распределения основных центров на поверхности катализатора проводили по методике, описанной в работе [255], с использованием индикаторов Гамета. В качестве индикаторов использовали: нейтральный красный ( $pK_a = + 6,8$ ), бромтимоловый синий ( $pK_a = + 7,2$ ), фенолфталеин ( $pK_a = + 9,3$ ), тропеолин о ( $pK_a = + 11,1$ ), 4-хлор-2-нитроанилин ( $pK_a = + 17,2$ ), 4-нитроанилин ( $pK_a = + 18,4$ ), 4-хлоранилин ( $pK_a = + 26,5$ ).

Определение количества основных центров катализаторов проводили методом титрования. Образцы катализаторов, суспендированные в метаноле, титровали раствором бензойной кислоты в метаноле в присутствии индикатора фенолфталеин. Так как фенолфталеин имеет  $pK_a = +9,3$ , метод позволяет определить содержание основных центров  $H_0 \geq +9,3$ .

ИК-спектры катализатора записывали на воздухе при комнатной температуре на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 в таблетках KBr в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  с шагом сканирования  $0,5 \text{ см}^{-1}$ .

Исследование морфологии поверхности катализаторов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi-S2500 с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа JNCA.

Изучение рентгенофазового состава катализаторов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6100 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов  $2\theta$  ( $10-80$ ) $^\circ$  с шагом сканирования  $0,02^\circ$ .

Измерение площади поверхности катализаторов проводили методом БЭТ по физической адсорбции азота на анализаторе Autosorb-iQC-TPX (Quantachrom Instruments). Образцы предварительно выдерживались в атмосфере азота при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

ЯМР-спектры глицероксида кальция записывались при температуре  $25^\circ\text{C}$  с использованием спектрометра Agilent DD2 400 при  $400 \text{ МГц}$  для  $^1\text{H}$ -ЯМР и  $100$

МГц для  $^{13}\text{C}$ -ЯМР. Химические сдвиги ( $\delta$ ) приведены в частях на миллион (м.д.) относительно остаточных сигналов растворителя.

## 2.5 Методики проведения экспериментов и анализа

### 2.5.1 Методика проведения процесса переэтерификации

Исследование активности катализаторов и исследование кинетических закономерностей процесса переэтерификации растительных масел метанолом проводили на лабораторной установке периодического действия, представленной на рис. 2.1.

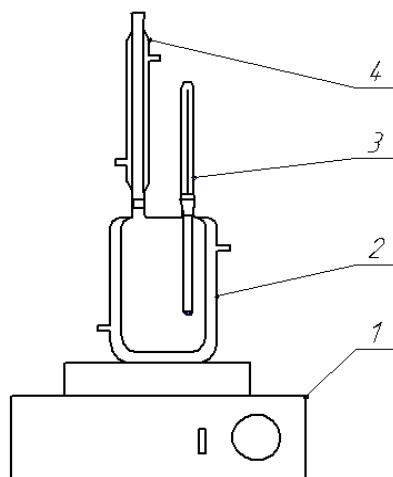


Рис. 2.1 Лабораторный реактор переэтерификации растительных масел

1 – магнитная мешалка с регулируемым числом оборотов, 2 – реактор с рубашкой, 3 – контактный термометр, 4 – обратный холодильник, охлаждаемый до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

В реактор загружали расчетное количество метанола и рапсового масла (мольное соотношение метанол:масло варьировалось от 3:1 до 20:1), включали магнитную мешалку с заданным числом оборотов и смесь нагревали до температуры реакции ( $30\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При достижении заданной температуры к смеси добавляли навеску катализатора ( $0,2\text{-}2\text{ \%}$  масс. от массы масла) и фиксировали время начала реакции.



Для определения изменения состава реакционной смеси в ходе проведения процесса через определенные промежутки времени из реактора отбирали пробу ~ 0,6 г. Отобранную пробу быстро охлаждали и разбавляли 8 мл тетрагидрофурана.

### **2.5.2 Методика анализа продуктов реакции**

Количественный состав реакционной смеси определяли с использованием гелипроникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Хромос ЖХ-310, оборудованном ВЭЖХ насосом, системой колонок для ГПХ, термостатом колонок, рефрактометрическим детектором и аппаратно-программным модулем.

Для проведения анализа использовали систему из двух последовательно соединенных колонок Phenomenex Phenogel 00H-0441-K0 (300 × 7,8 мм), заполненных стиролдивинилбензолом (размер частиц - 5 мкм, диаметр пор - 50 Å). Для защиты колонок от загрязнений использовали предколонку Phenomenex Guards 03B-2088-K0 (размер частиц – 5 мкм).

Перед проведением анализа колонки термостатировались при 25 °С. Для элюирования использовали тетрагидрофуран со скоростью подачи 1,0 мл/мин.

Содержание компонентов определяли методом абсолютной градуировки. Типичная хроматограмма реакционной смеси при переэтерификации растительного масла метанолом представлена на рисунке 2.2.

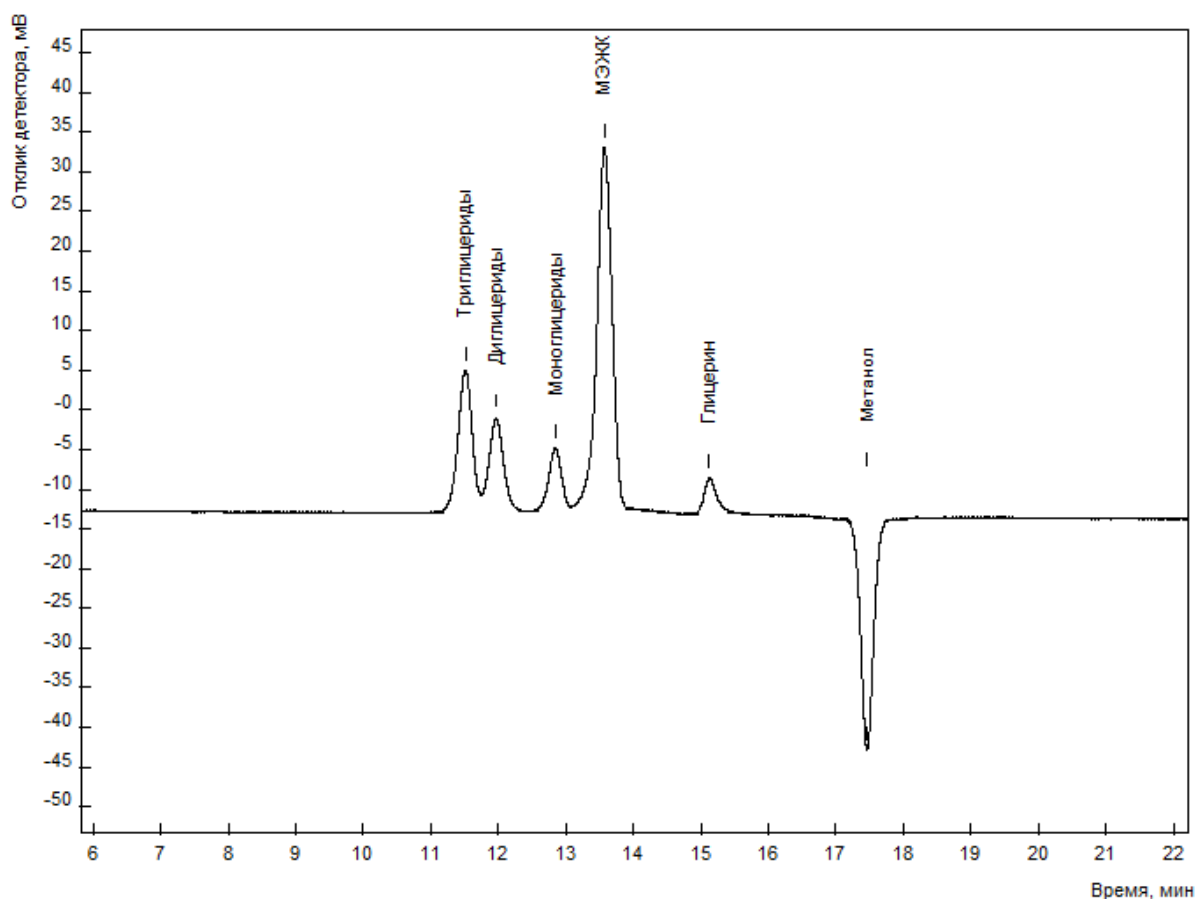


Рис. 2.2 Хроматограмма реакционной смеси

### 2.5.3 Методика выделения и очистки МЭЖК

После проведения процесса переэтерификации реакционную массу загружали в делительную воронку и отстаивали в течение 12 ч. При этом образовывалось два слоя – верхняя фаза, содержащая в основном МЭЖК и метанол, и нижняя фаза, содержащая глицерин и метанол. После разделения фазы нейтрализовывали заданным количеством ортофосфорной кислоты.

Выпадающие в осадок ортофосфаты отделяли на центрифуге Т-23 при 6000 об/мин в течение 5 мин.

Очистку МЭЖК от глицерина, метанола, СЖК, моно-, ди- и триглицеридов осуществляли методом вакуумной дистилляции на установке, представленной на рисунке 2.3.

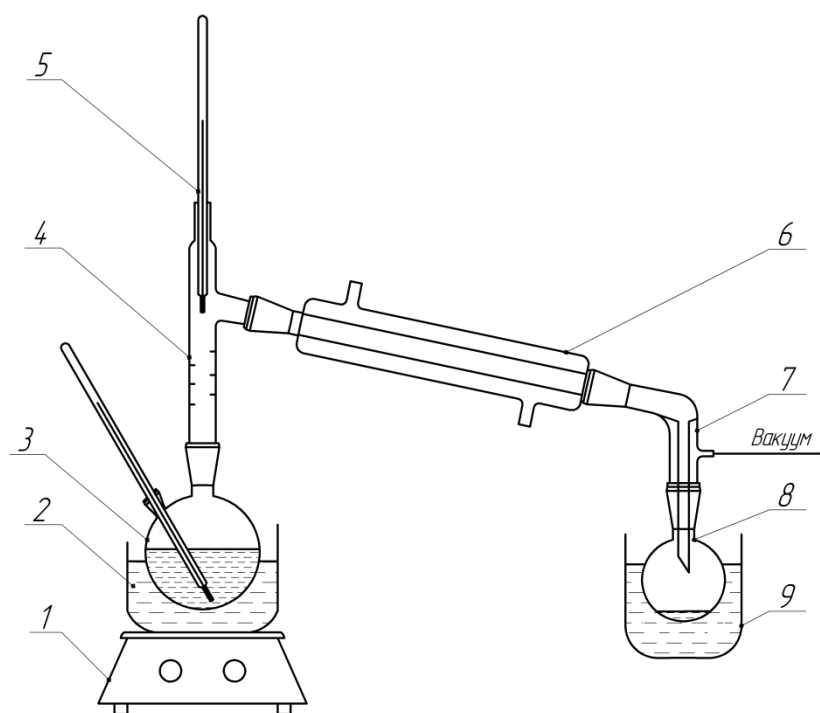


Рис. 2.3 Лабораторная установка для проведения вакуумной дистилляции

1 – магнитная мешалка с высокотемпературным нагревающим элементом, 2 – масляная баня, 3 – перегонный куб, 4 – каплеуловитель, 5 – термометр, 6 – холодильник, 7 – аллонж, 8 – приемная колба, 9 – охлаждающая ванна

В перегонный куб 3 объемом 150 мл загружали ~ 90 мл МЭЖК после нейтрализации и отделения фосфатов. Далее систему вакуумировали до остаточного давления ~ 250 мм рт. ст., после чего начинали медленно нагревать жидкость в кубе до 70 °С. При данном давлении и температуре метанол, содержащийся в фазе МЭЖК, полностью отгонялся.

После удаления метанола давление в системе понижали до 3-4 мм рт. ст. и повышали температуру в кубе до 160 °С. При этом происходило удаление остатков глицерина.

Далее температуру в кубе повышали до 180 °С. При достижении данной температуры начинали отгонять МЭЖК. Перегонку МЭЖК прекращали при температуре в кубе ~ 230 °С. Температура паров МЭЖК в данных условиях составляла 165-172 °С.

## 2.5.4 Методики анализа состава и свойств очищенных МЭЖК

Измерение плотности проводили по ГОСТ 3900-85 при 15 °С. Цилиндр для ареометров (ГОСТ 18481) устанавливали на ровной поверхности. Пробу МЭЖК наливали в цилиндр, имеющий ту же температуру, что и проба, избегая образования пузырьков. Температуру испытуемой пробы измеряли до и после измерения плотности по термометру. Температуру поддерживали постоянной с погрешностью не более 0,2 °С. Чистый и сухой ареометр (ГОСТ 18481) медленно и осторожно опускали в цилиндр с испытуемым продуктом, поддерживая ареометр за верхний конец, не допуская смачивания части стержня, расположенной выше уровня погружения ареометра. При прекращении колебаний ареометра отсчитывали показания по верхнему краю мениска, при этом глаз находился на уровне мениска. Отсчет по шкале ареометра соответствовал плотности нефтепродукта при температуре испытания (масса продукта, содержащейся в единице его объема, г/см<sup>3</sup>).

Кислотное число определяли по ГОСТ Р 52110-2003 титриметрическим методом с визуальной индикацией. В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> взвешивали навеску анализируемой пробы массой 1-3 г с точностью до 0,001 г. Затем к навеске приливали 50 см<sup>3</sup> изопропилового спирта. Содержимое колбы перемешивали взбалтыванием. К раствору добавляли несколько капель фенолфталеина. Полученный раствор при постоянном взбалтывании быстро титровали раствором гидроксида калия молярной концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до получения слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Кислотное число масла X, мг КОН/г, вычисляли по формуле 2.1.

$$X = \frac{5,611 \cdot V \cdot K}{m}, \quad (2.1)$$

где 5,611 – масса КОН в 1 см<sup>3</sup> раствора молярной концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (0,1 н.), мг;

$K$  – отношение действительной концентрации раствора гидроксида калия к номинальной;

$V$  – объем раствора гидроксида калия молярной концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованного на титрование, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески, г.

Кинематическую вязкость определяли по методике, описанной в ГОСТ 33-2000 с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (ГОСТ 10028-81) с диаметрами капилляров 1,31 мм и 2,37 мм при температуре 40 °С, регулируемой при помощи термостата ВИС-Т-08-3 с поддержанием заданной температуры в интервале ±0,01 °С. Вискозиметр заполняли испытуемым образцом в соответствии с формой аппарата и помещали в термостат. Заполненный вискозиметр выдерживали до тех пор, пока он не прогревался до температуры испытания (30 мин). После того, как образец достигал температурного равновесия, используя подсос, устанавливали высоту столбика образца в капилляре вискозиметра до уровня, находящегося приблизительно на 7 мм выше первой временной метки. При свободном истечении образца определяли с точностью до 0,1 с время, необходимое для перемещения мениска от первой до второй метки. Кинематическую вязкость  $\nu$ , мм<sup>2</sup>/с, рассчитывали по формуле 2.2.

$$\nu = C \cdot t \quad (2.2)$$

где  $C$  – калибровочная постоянная вискозиметра, мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>;

$t$  – среднее арифметическое значение времени истечения, с.

Динамическую вязкость растворов измеряли на приборе Brookfield DV-II+Pro, снабженном адаптером малой пробы и шпинделями №18 и 31 по классификации Brookfield, при нескольких скоростях вращения шпинделя и температуре +60,0 ±0,05 °С.

Содержание золы определяли гравиметрическим методом по ГОСТ 5474-66. Навеску анализируемой пробы массой 20-25 г взвешивали на весах с точностью до четвертого знака в предварительно прокаленный, охлажденный в эксикаторе и

взвешенный фарфоровый тигель (ГОСТ 9147) и сжигали до полного озоления. Сжигание проводили постепенно во избежание сильного воспламенения масла, для этого тигель сначала помещали на электрическую плитку, покрытую асбестом, и медленно нагревали до прекращения выделения паров и обугливания образца. Тигель с остатком переносили в муфельную печь и, постепенно повышая температуру, озоляли остаток в тигле при температуре  $(700 \pm 10)$  °С в течение 4 ч. После прокаливания тигель вынимали из муфельной печи, охлаждали в эксикаторе и через 20-30 мин взвешивали. Прокаливание повторяли до достижения постоянной массы.

Температуру застывания МЭЖК определяли по ГОСТ 20287-91. Образец наливали в стеклянную пробирку до метки и вставляли термометр при помощи корковой пробки. Пробирку с продуктом и термометром укрепляли при помощи пробки в муфте так, чтобы ее стенки находились приблизительно на одинаковом расстоянии от стенок муфты. Пробирку с муфтой закрепляли в держателе штатива в вертикальном положении и помещали в криостат LOIP FT-216-40, температуру которого предварительно устанавливали на 5 °С ниже намеченной для определения температуры застывания. Когда продукт в пробирке принимал температуру, намеченную для определения застывания, пробирку наклоняли под углом 45 °С и, не вынимая из охлаждающей смеси, держали в таком положении в течение 1 мин. После этого пробирку с муфтой осторожно вынимали из охлаждающей смеси, быстро вытирали муфту и наблюдали, не сместился ли мениск испытуемого продукта.

Измерение цветности проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800, по методике ГОСТ 5477-2015, основанной на фотометрическом методе определения цветности в единицах йодной шкалы.

Определение содержания ионов металлов в МЭЖК проводили комплексонометрическим методом по ГОСТ 26428-85. Сущность метода заключается в титровании ионов кальция 0,05 н раствором трилона Б при рН 12,5-13 с использованием в качестве металлоиндикатора хрома кислотного темно-синего.

Содержание воды определяли кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру по методике описанной в ГОСТ Р 54281-2010. Свежеприготовленные растворы Карла Фишера помещали в анодную и катодную ячейки сосуда для титрования и доводили растворы до уровня, рекомендуемого изготовителем прибора. В чистый сухой шприц на 5 см<sup>3</sup> набирали и удаляли не менее трех порций образца. Немедленно набирали следующую порцию образца, протирали иглу бумажной тканью и взвешивали шприц и его содержимое с точностью до 0,1 мг. Во входное отверстие мембраны вставляли иглу шприца, вводили испытуемый образец иглой, кончик которой находился немного ниже поверхности жидкости, и начинали титрование. Удаляли шприц, вытирали иглу чистой бумажной салфеткой и повторно взвешивали с точностью до 0,1 мг. После достижения конечной точки титрования записывали полученную концентрацию оттитрованной воды в % масс.

#### **2.5.5 Методика исследования равновесий жидкость-жидкость в системах исходных веществ и продуктов реакции переэтерификации**

Для определения границ областей несмешиваемости в трехкомпонентных системах исходных веществ и продуктов реакции переэтерификации использовали титриметрический метод, основанный на определении точки помутнения системы в изотермических условиях [256]. Исследование проводили в стеклянной ячейке с рубашкой, описанной в работе [257]. Для определения точки помутнения в ячейку загружали заданные количества двух компонентов исследуемой системы, взвешенных на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Полученную смесь при постоянном перемешивании (900 об./мин) нагревали до заданной температуры и титровали третьим компонентом до визуального наблюдения точки помутнения. По точкам помутнения строили бинодальные кривые, определяющие границы несмешиваемости в исследуемых системах.

Для определения фазовых равновесий жидкость-жидкость в термостатируемую ячейку [257] загружали трехкомпонентную смесь, имеющую

состав, соответствующий области несмешиваемости исследуемой системы, и выдерживали ее при заданной температуре и постоянном перемешивании в течение 3 часов. Далее перемешивание прекращали и смесь отстаивали в течение 10 часов до полного расслоения. Составы образующихся фаз определяли по методике, описанной в п. 2.3.2.

#### **2.5.6 Методика исследования образования эмульсий в системах исходных веществ и продуктов реакции переэтерификации**

Области образования устойчивых эмульсий в системах исходных веществ и продуктов реакции переэтерификации в присутствии кальциевых солей жирных кислот исследовали по методике, описанной в работе Espinosa [258].

Расчетные количества двух компонентов исследуемой системы загружали в термостатируемую ячейку [257] и нагревали до заданной температуры при постоянном перемешивании (900 об./мин). При достижении заданной температуры добавляли расчетное количество кальциевых солей жирных кислот. Полученные смеси перемешивали в течение 15 мин. Далее перемешивание останавливали и визуально наблюдали за изменением фазового состояния системы в течение 30 мин.



### 3 МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ В РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Результаты сравнительных испытаний катализаторов в процессе переэтерификации соевого масла метанолом представлены в приложении П1 и на рисунке 3.1.

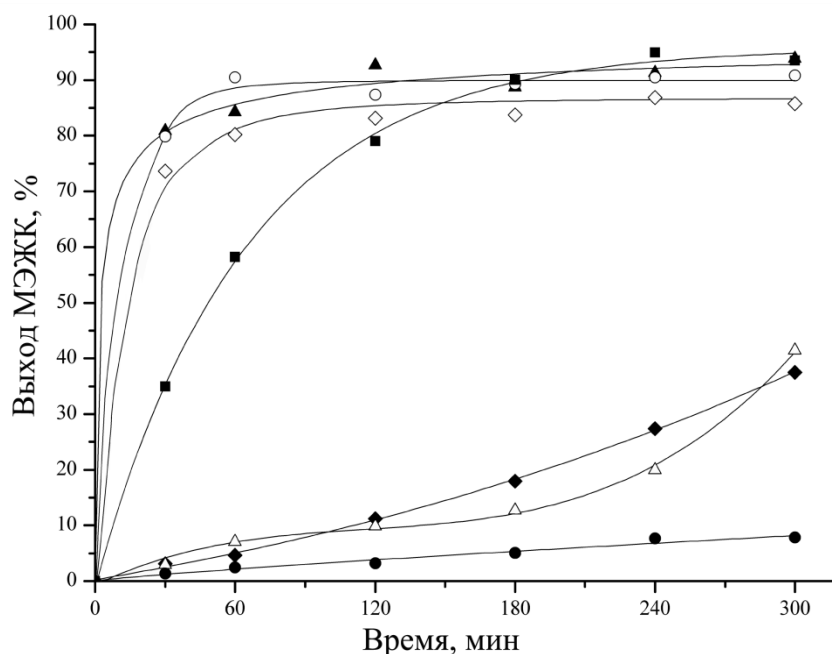


Рис. 3.1 Каталитическая активность различных основных катализаторов в процессе переэтерификации соевого масла метанолом. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс., температура – 60 °С

■ – Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; ○ – NaOH; ▲ – BaO; ● – Ca(OH)<sub>2</sub>; ◆ – MgO; △ – CaO;  
◇ – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

При использовании в качестве катализатора переэтерификации гидроксида натрия уже через 60 минут достигается равновесный выход МЭЖК ~ 90 %. Сравнимую каталитическую активность проявили оксид бария и карбонат калия, однако после проведения процесса они полностью растворились в реакционной массе. В присутствии силиката натрия равновесный выход эфиров достигался за 3 часа проведения процесса, при этом силикат также частично растворился.

Оксиды кальция и магния практически не растворимы в метаноле, но при их использовании без предварительной активации на первых часах проведения процесса выход МЭЖК не превышал 10 %.

### 3.1 Исследование влияния температуры прокаливания катализатора

На рисунке 3.2 показан ИК-спектр неактивированного оксида кальция (CaO-0) (а). Высокая интенсивность полосы  $3641\text{ см}^{-1}$ , соответствующая OH-группам, связанным с атомом кальция (б), и полос  $1423\text{ см}^{-1}$  и  $875\text{ см}^{-1}$ , соответствующих С-О связям карбонатов (в) подтверждают, что оксид кальция активно поглощает воду и углекислый газ из воздуха, при этом на его поверхности образуются гидроксиды и карбонаты.

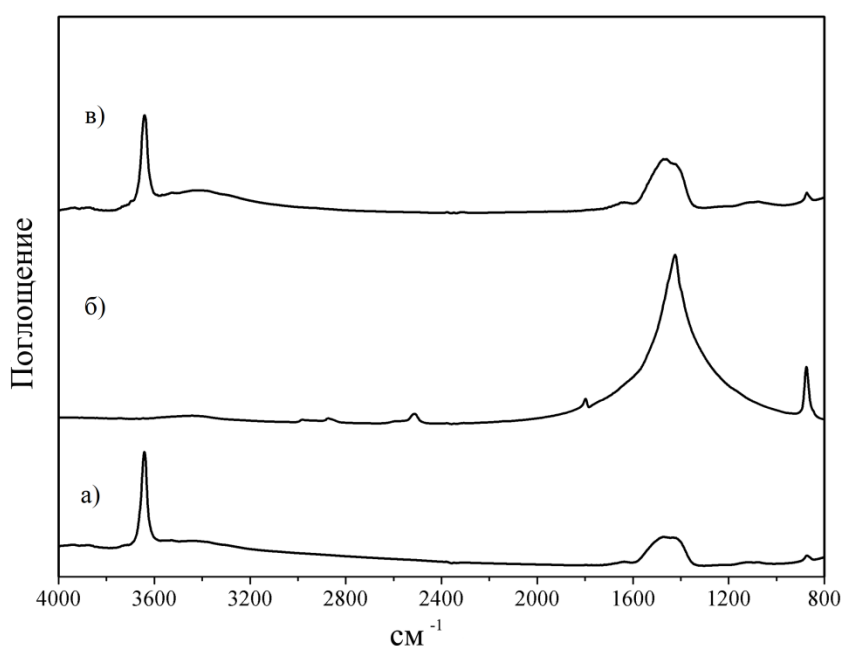


Рис. 3.2 ИК-спектр CaO-0 (а),  $\text{CaCO}_3$  (б) и  $\text{Ca(OH)}_2$  (в)

Карбонат кальция не проявляет каталитической активности в реакции переэтерификации, а гидроксид быстро дезактивируется за счет взаимодействия с углекислым газом с образованием неактивных карбонатов (рисунок 3.2).

Для удаления гидроксидов и карбонатов с поверхности оксида кальция обычно используют термическую обработку [259-261].

Коммерческий оксид кальция прокаливали при температурах 300-900 °С на воздухе в течение 2 ч непосредственно перед каталитическими испытаниями.

Влияние температуры прокаливания оксида кальция на его каталитическую активность в процессе переэтерификации показано на рисунке 3.3. Результаты исследования представлены в приложении П2.

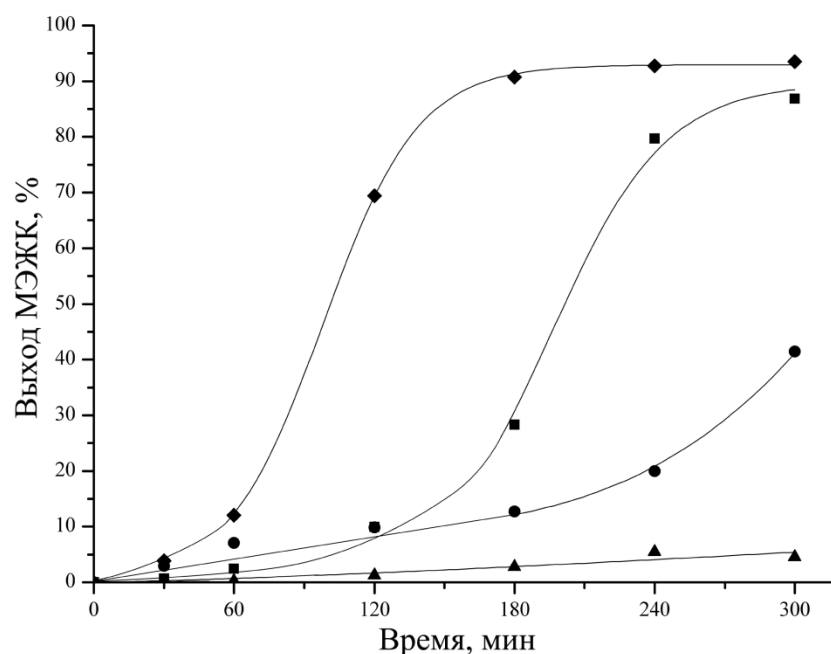


Рис. 3.3 Влияние температуры прокаливания CaO на скорость реакции переэтерификации соевого масла. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс., температура – 60 °С

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

Наибольшую каталитическую активность проявил образец, прокаленный при 600 °С. При данной температуре происходит практически полное разложение гидроксида и частичное карбоната кальция (рисунок 3.4), в результате чего существенно увеличивается концентрация основных центров по сравнению с неактивированным катализатором (таблица 3.1).

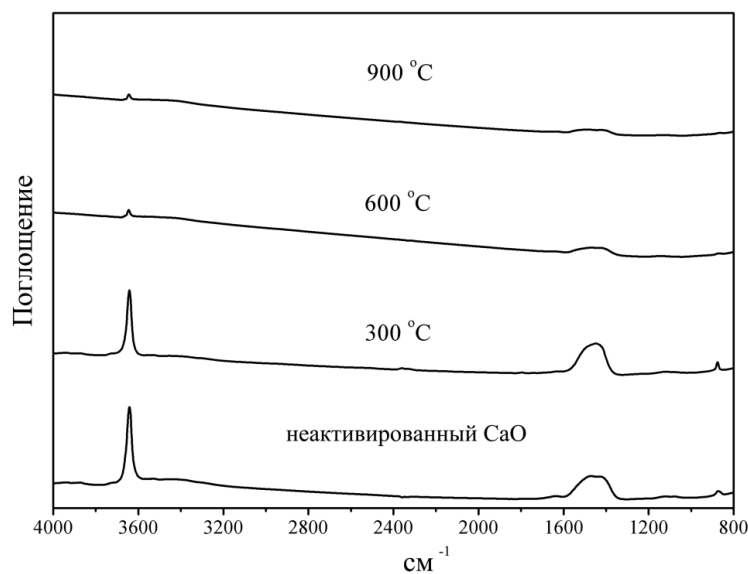


Рис. 3.4 ИК-спектр образцов CaO, прокаленных при различных температурах

Таблица 3.1

Концентрация основных центров образцов CaO, прокаленных при различных температурах

Катализатор	Концентрация основных центров, ммоль/г
Неактивированный CaO	0,03
Прокаленный при 300 °C	0,01
Прокаленный при 600 °C	0,08
Прокаленный при 900 °C	0,04

В присутствии образца, активированного при 600 °C, выход МЭЖК 94 % был достигнут за 3 часа проведения процесса. Однако при хранении катализатора на открытом воздухе уже через сутки его каталитическая активность существенно снижалась.

При повышении температуры термической обработки до 900 °C наблюдалось снижение каталитической активности оксида кальция. В результате высокотемпературной обработки оксида кальция происходит снижение удельной поверхности и изменение соотношения  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , что приводит к существенному

снижению концентрации основных центров (таблица 3.1) и, соответственно, к снижению каталитической активности.

При температуре прокаливания порядка 300 °С гидроксиды и карбонаты кальция практически не разлагаются, о чем свидетельствует наличие интенсивных полос 1423 см<sup>-1</sup> и 875 см<sup>-1</sup> на ИК спектре оксида кальция (рисунок 3.4). При этом каталитическая активность коммерческого оксида кальция после термической обработки при 300 °С существенно снизилась. Выход МЭЖК за 5 часов составил менее 7 % (рисунок 3.3). Более низкая каталитическая активность оксида кальция, после прокаливания при 300 °С, может быть связана с удалением физически сорбированной воды с поверхности катализатора.

### **3.2 Исследование влияния воды на каталитическую активность оксида 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 (рисунок 3.5). Результаты исследования влияния воды на каталитическую активность СаО представлены в приложении ПЗ.

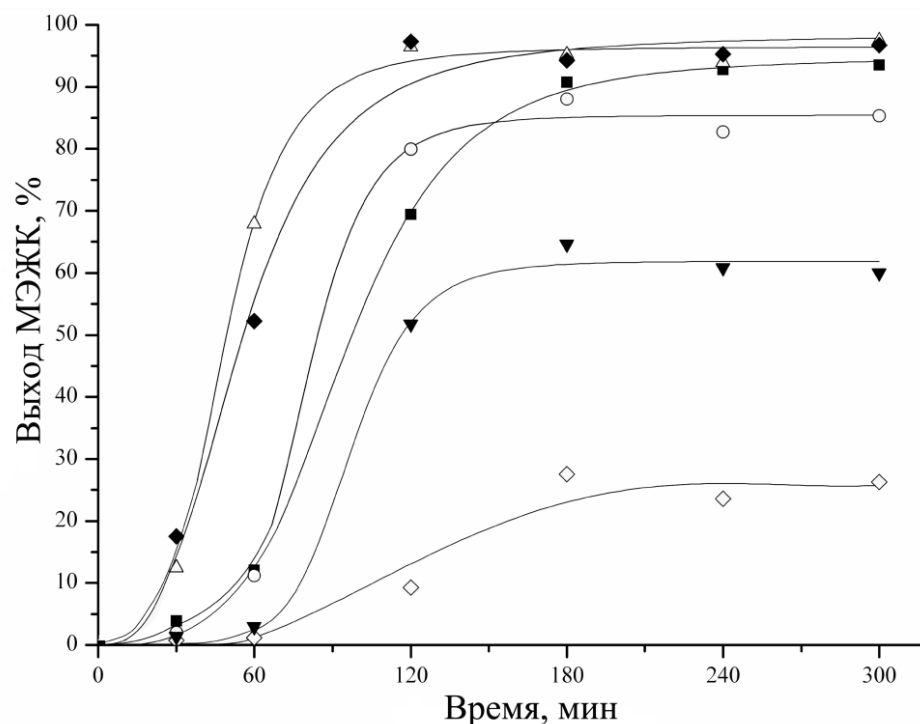


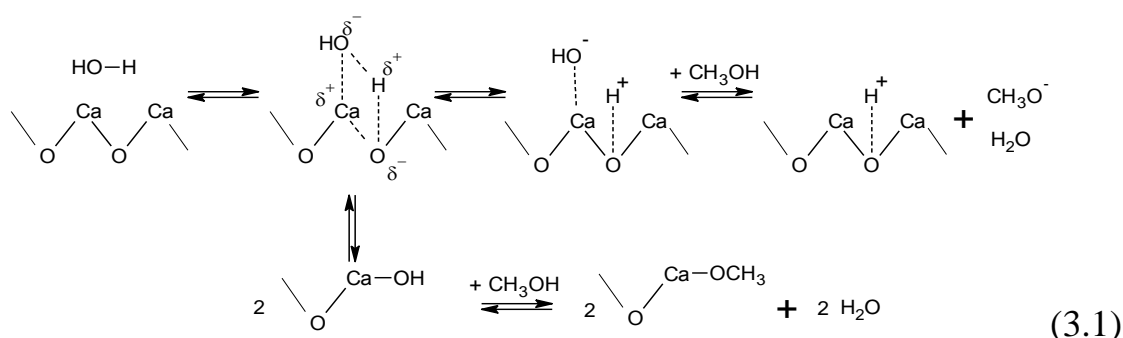
Рис. 3.5 Влияние воды на скорость реакции переэтерификации соевого масла. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс., температура – 60 °С, катализатор – СаО, прокаленный при 600 °С

■ – без добавки воды; ◆ – 0,2 % воды; △ – 0,8 % воды; ○ – 2 % воды; ▼ – 5 % воды; ◇ – 10 % воды.

При введении воды в реакционную систему, в результате ее взаимодействия с основными центрами катализатора, на поверхности оксида кальция образуются активные ОН-группы. В результате скорость образования метоксид анионов и, соответственно, скорость переэтерификации значительно увеличиваются (уравнение 3.1).

Кроме того, при добавлении воды увеличивается растворимость оксида кальция в реакционной массе. В результате реакция переэтерификации катализируется не только основными центрами на поверхности катализатора, но и более активным растворенным оксидом кальция [261, 262]. При добавлении воды в количестве 0,2 % масс. равновесный выход МЭЖК 96 % был достигнут уже за 2 часа ведения процесса.

Дальнейшее увеличение содержания воды в реакционной массе привело к снижению скорости протекания процесса и снижению выхода МЭЖК (рисунок 3.5). В больших количествах вода сорбируется на поверхности катализатора, дезактивируя ее. Кроме того при высоком содержании воды в реакционной массе происходит частичный гидролиз образующихся МЭЖК с образованием жирных кислот, дезактивирующих основные центры катализатора.



### 3.3 Влияние площади поверхности СаО на скорость реакции переэтерификации

Развитость поверхности оксида кальция оказывает существенное влияние на его каталитическую активность в процессе переэтерификации.

На рисунке 3.6 приведены микрофотографии поверхности коммерческого оксида кальция, прокаленного при 600 °С (СаО-1), и оксида кальция, полученного гидротермальным методом (СаО-2).

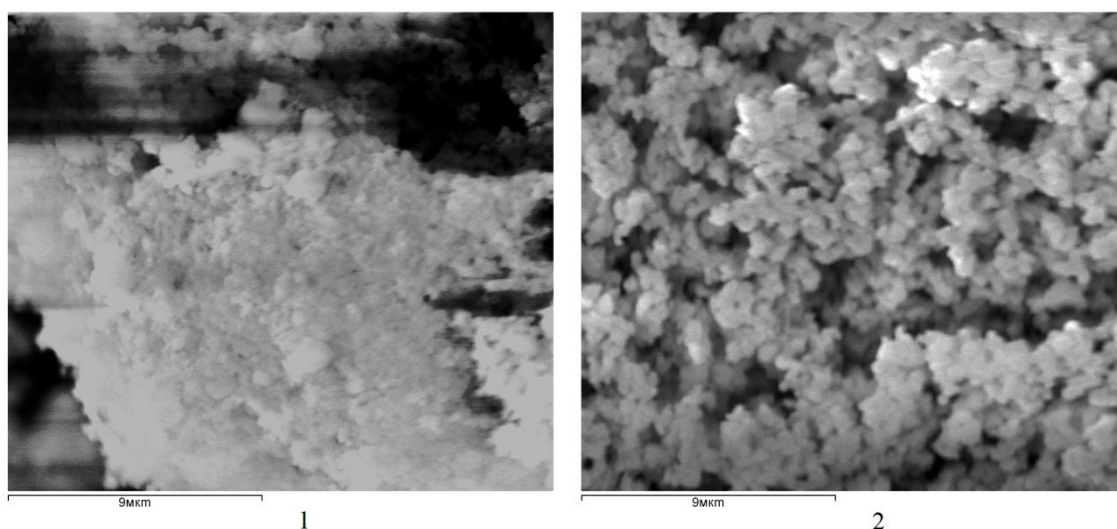


Рис. 3.6 Изображение поверхности образцов оксида кальция  
1 – CaO-1; 2 – CaO-2

Как видно из рисунка, образец, полученный гидротермальным методом, обладает гораздо более развитой поверхностью (таблица 3.2). При этом структурные свойства CaO-1 и CaO-2 не отличаются. Как видно из рисунков 3.7 и 3.8, ИК и XRD спектры исследуемых образцов идентичны.

Таблица 3.2

Свойства поверхности образцов оксида кальция

Катализатор	CaO-1	CaO-2
Площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г)	4,3	32,4
Средний размер частиц (нм)	142,0	27,3
Количество основных центров (ммоль/г)	0,08	0,19



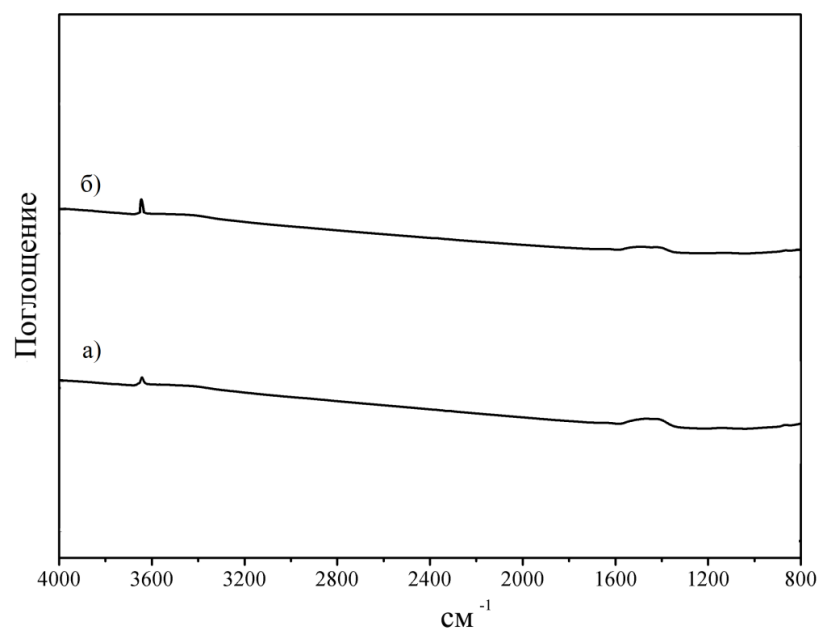


Рис. 3.7 ИК-спектр образцов CaO-1 (а) и CaO-2 (б)

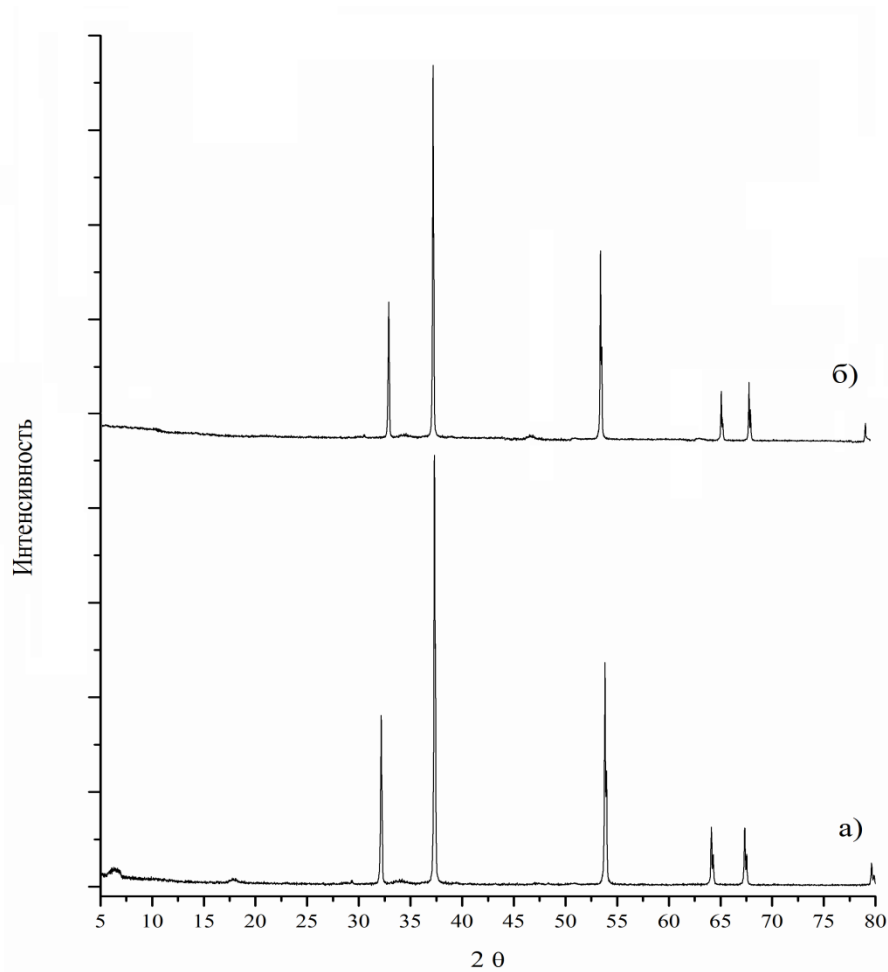


Рис. 3.8 XRD спектры CaO-1 (а) и CaO-2 (б)

Из рисунка 3.8 видно, что в спектрах обоих образцов присутствуют пики, характерные для оксида кальция:  $32,1^\circ$ ,  $37,3^\circ$ ,  $53,8^\circ$ ,  $64,1^\circ$ , и  $67,3^\circ$ .

За счет высокой удельной поверхности и меньшего размера частиц СаО-2 его активные центры характеризуются большей доступностью, о чем свидетельствует повышение основности (таблица 3.2).

Как видно из рисунка 3.9, в присутствии СаО-2 скорость переэтерификации существенно выше. Уже через 60 мин проведения процесса выход МЭЖК достигает 50 %.

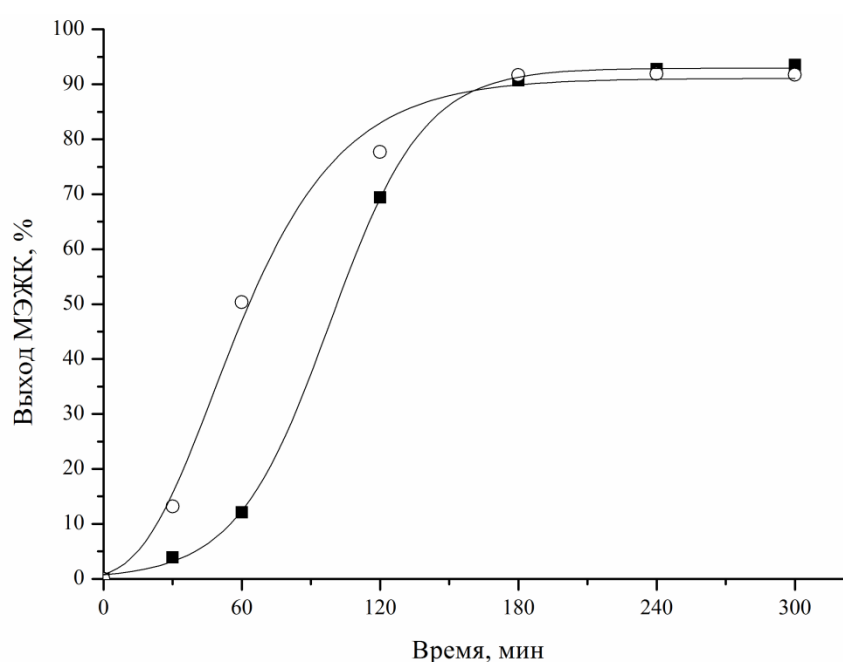


Рис. 3.9 Влияние площади поверхности СаО на скорость реакции переэтерификации соевого масла метанолом. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс., температура –  $60^\circ\text{C}$

■ – СаО-1; ○ – СаО-2

### 3.4 Влияние солей калия на каталитическую активность оксида кальция

Модифицирование оксидов солями щелочных металлов является известным приемом для увеличения их активности в реакции переэтерификации растительных масел метанолом [134, 143, 263, 264]. В работах [264, 265] галогениды калия наносили на поверхность оксида кальция методом соосаждения. Было предположено, что при прокаливании катализатора происходит образование активных  $\text{KCaF}_3$  центров на поверхности оксида кальция.  $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{KCaF}_3$  является более сильной кислотой Льюиса, так как фтор имеет большую чем у кислорода электроотрицательность, поэтому присоединение  $\text{CH}_3\text{O}^-$  ионов проходит значительно легче. С другой стороны,  $\text{F}^-$  является более сильным основанием Льюиса, что облегчает присоединение  $\text{H}^+$  ионов. Таким образом, образующийся на поверхности катализатора центр -  $\text{KCaF}_3$ , способствует более быстрому преобразованию  $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{CH}_3\text{O}^-$  по сравнению с оксидом кальция и, соответственно, повышению скорости 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. Результаты исследования представлены в приложении П4.

При проведении процесса переэтерификации соевого масла метанолом с использованием в качестве катализаторов 1,3 % соли калия (без использования оксида кальция) даже через 5 часов проведения процесса МЭЖК в реакционной массе обнаружено не было. Однако при проведении переэтерификации в присутствии 0,3 % масс. фторида калия и 1 % масс.  $\text{CaO}$ -1 выход МЭЖК, равный 70%, был достигнут уже через 60 мин проведения процесса. Резкое увеличение активности оксида кальция также наблюдалось и при использовании других солей калия (рисунок 3.10).

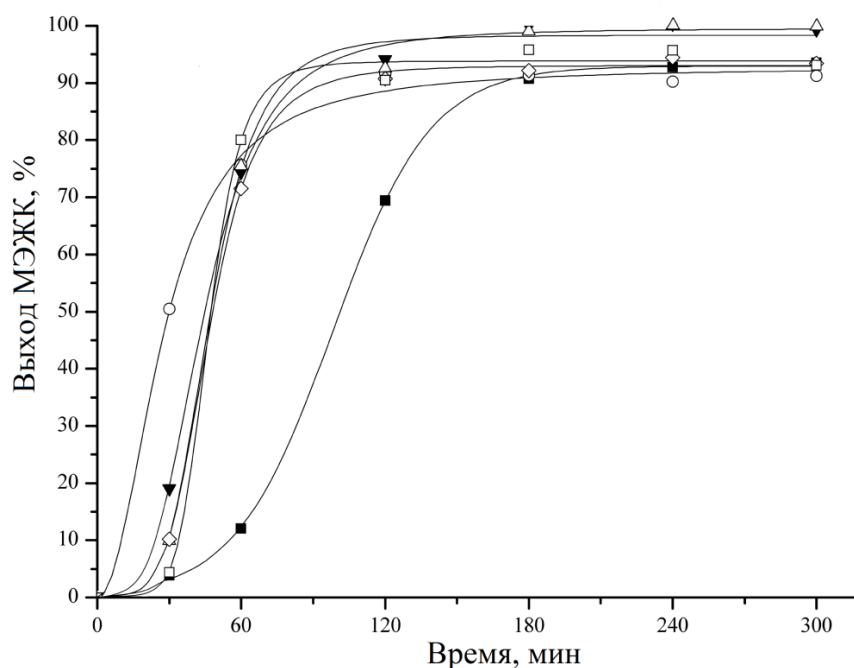
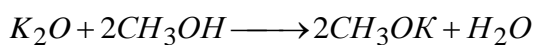
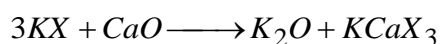


Рис. 3.10 Влияние солей калия на каталитическую активность оксида кальция в реакции переэтерификации соевого масла. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс., температура – 60 °С

■ – CaO-1; □ – CaO-1 с KNO<sub>3</sub>; ○ – CaO-1 с KF; ▼ – CaO-1 с KCl; Δ – CaO-1 с KBr; ◇ – CaO-1 с KI

Для проверки влияния добавок солей на основность оксида кальция 1 г прокаленного оксида кальция в течение 3 часов выдержали в 25 мл метанола при температуре 60 °С и постоянном перемешивании. После обработки катализатора метанол отделили и титровали 0,1 М соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. На нейтрализацию метанола после обработки CaO-1 пошло 0,04 ммоль кислоты. После аналогичной обработки смешанного катализатора CaO-1+KF (масс. соотношение CaO:KF 3:1) на нейтрализацию метанола пошло 0,11 ммоль соляной кислоты. На нейтрализацию метанола после обработки KF пошло 0,03 ммоль кислоты.

Таким образом, даже без совместного прокаливания в среде метанола, по-видимому, происходит взаимодействие оксида кальция с солями калия с образованием высокоактивных K<sub>2</sub>O и KCaX<sub>3</sub> (уравнение 3.2)



На рисунке 3.11 представлены результаты повторного использования смешанных катализаторов CaO-1+KF и CaO-1+KNO<sub>3</sub>.

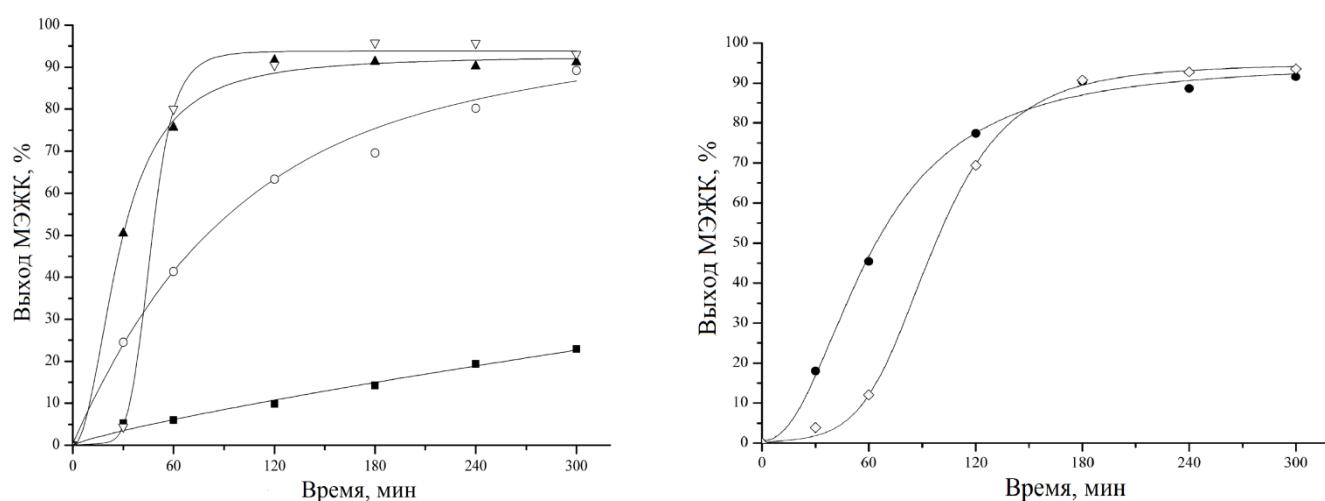


Рис. 3.11 Результаты повторного использования катализаторов переэтерификации. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс., температура – 60 °С

▲ – CaO-1 с KF; ■ – повторно использованный CaO-1 с KF; ▽ CaO-1 с KNO<sub>3</sub>; ○ – повторно использованный CaO-1 с KNO<sub>3</sub>; ● – повторно использованный CaO-1; ◇ – CaO-1

При повторном использовании катализатора CaO-1+KF выход МЭЖК через 5 часов составил только 20% (рисунок 3.11). При повторном использовании смешанного катализатора CaO-1+KNO<sub>3</sub> также наблюдалось значительное снижение скорости переэтерификации. Результаты представлены в приложении П5.

Резкое падение скорости переэтерификации, по-видимому, связано с тем, что соли калия, полностью вымываются уже при первом использовании катализатора, а на поверхности оксида кальция образуется неактивный фторид кальция (уравнение 3.2).

В отличие от смешанных катализаторов при проведении переэтерификации в присутствии отработанного оксида кальция (без добавок солей калия) скорость реакции на первых часах проведения процесса существенно увеличилась по сравнению со свежим катализатором (рисунок 3.11). При этом титриметрический анализ показал существенное увеличение основности оксида кальция после проведения процесса ( $> 1$  ммоль/г).

На рисунке 3.12 (а) представлен полученный ИК-спектр отработанного оксида кальция. Полосы поглощения в областях  $1049\text{ см}^{-1}$  и  $1124\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям С-О связей в спиртах, группа пиков  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связей С-Н, полосы  $933$ ,  $1000$ ,  $1423$  и  $1465\text{ см}^{-1}$  соответствуют различным деформационным колебаниям связей С-Н, полоса поглощения  $1320\text{ см}^{-1}$  относится к деформационному колебанию связей в С-О-Н. Пики поглощения  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям О-Н связей в ОН-группах в молекулах спирта адсорбируемых на поверхности оксида кальция. [266]. Таким образом, ИК-спектр отработанного оксида кальция позволяет предположить, что после проведения процесса переэтерификации поверхность оксида насыщена метанолом.

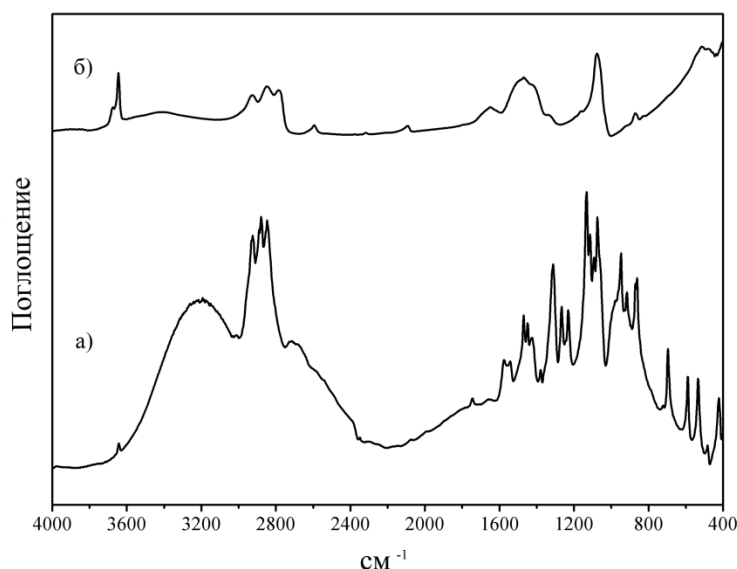


Рис. 3.12 ИК-спектр CaO-1 после процесса переэтерификации (а) и CaO-1 после активации метанолом (б)

### 3.5 Исследование влияния метанола на каталитическую активность оксида кальция

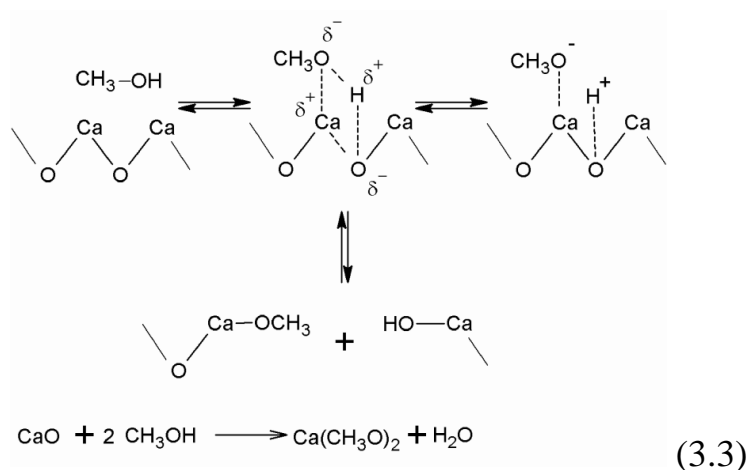
Каталитическую активность непрокаленного оксида кальция в реакции переэтерификации можно повысить предварительной обработкой катализатора метанолом. При этом повышение каталитической активности обусловлено образованием метилата кальция [267].

С целью исследования влияния метанола на каталитическую активность оксида кальция образцы катализатора непосредственно перед проведением процесса выдерживали в метаноле при 60 °С в течение 60 минут.

На рисунке 3.12 (б) представлен ИК-спектр оксида кальция, прокаленного при 600 °С после активации метанолом. Полосы 2800–3000  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\text{CH}_3$ -групп. Полоса поглощения 1469  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к колебаниям С–Н связей. Полоса, наблюдаемая около 1076  $\text{см}^{-1}$ , относится к колебаниям С–О связей в спиртах. Пики поглощения 3000–3600  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям О–Н связей в ОН-группах в молекулах спирта, адсорбируемых на поверхности оксида кальция. [266]. Полоса в области 3645  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к колебаниям О–Н связей в ОН-группах, изолированных на атомах

кальция, образованных в процессе гидратации в качестве побочного продукта при образовании метоксида кальция [268].

Анализ ИК-спектра (рисунок 3.12 (б)) позволяет предположить, что в результате взаимодействия оксида кальция с метанолом на его поверхности образуются OH и CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> группы (уравнение 3.3). Предварительная обработка CaO метанолом приводит к тому, что активные центры на поверхности катализатора взаимодействуют с метанолом, при этом O<sup>δ-</sup> оттягивает на себя H<sup>δ+</sup> от CH<sub>3</sub>OH, а Ca<sup>δ+</sup> взаимодействует с CH<sub>3</sub>O<sup>δ-</sup>. При этом возможно образование поверхностного метоксид аниона. С другой стороны, при взаимодействии CaO с метанолом может произойти разрыв связи Ca-O, что приведет к образованию поверхностного метилата кальция (уравнения 3.1, 3.3). Кроме этого при разрушении связи Ca-O в реакционной смеси может образовываться некоторое количество растворенного метилат кальция (уравнения 3.1, 3.3).



Таким образом, предварительная обработка оксида кальция метанолом позволяет увеличить основность катализатора (> 1 ммоль/г) и его активность в реакции переэтерификации (рисунок 3.13). Результаты исследования влияния предварительной обработки катализаторов на скорость реакции переэтерификации представлены в приложении Пб.



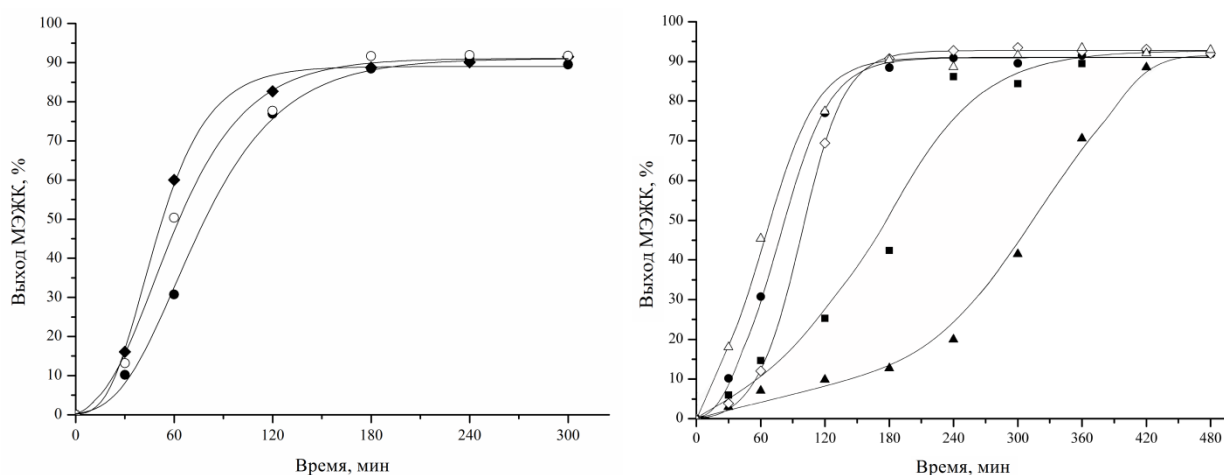


Рис. 3.13 Влияние предварительной обработки CaO метанолом на скорость реакции переэтерификации соевого масла. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс., температура – 60 °С

▲ – CaO-0; ◇ – CaO-1; ■ – CaO-0, активированный метанолом; ● – CaO-1, активированный метанолом; ○ – CaO-2; ◆ – CaO-2, активированный метанолом; Δ – повторно используемый CaO-1.

Из рисунка 3.13 видно, что при проведении 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.

Для CaO-2 время индукционного периода является незначительным, что объясняется доступностью его основных центров. Поэтому предварительная обработка данного образца метанолом позволила лишь незначительно увеличить скорость реакции переэтерификации.

Как видно из рисунка 3.13, каталитическая активность повторно используемого CaO-1 не уступает активности CaO, приготовленного гидротермальным методом и активированного метанолом.

В ходе проведенных исследований было установлено, что 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 3.14 и приложение П7).

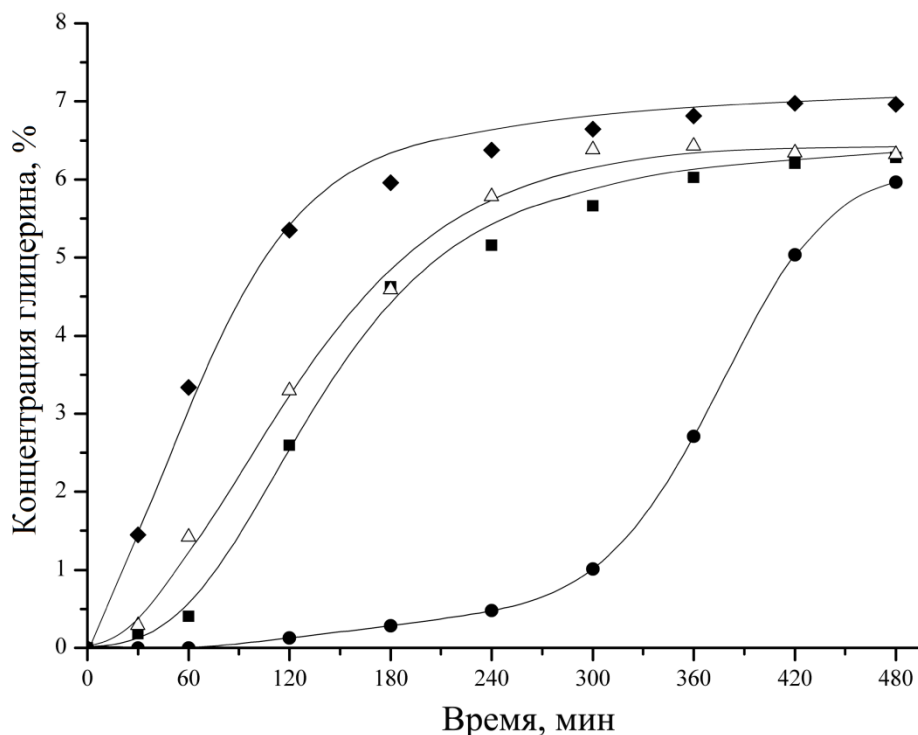


Рис. 3.14 Сравнение каталитической активности образцов оксида кальция. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс., температура – 60 °С

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

Таким образом, во время индукционного периода, глицерин взаимодействует с оксидом кальция, в результате чего каталитическая активность оксида существенно увеличивается.

### 3.6 Исследование влияния глицерина на каталитическую активность оксида кальция

С целью исследования влияния глицерина на каталитическую активность оксида кальция испытываемые образцы непосредственно перед проведением процесса активировали метанолом с добавкой небольших количеств глицерина при 60 °С в течение 60 минут.

При добавлении глицерина в количестве 0,3 г на 0,6 г катализатора (0,5 % от реакционной массы) активность СаО-1 существенно увеличилась, при этом индукционный период при проведении переэтерификации практически отсутствовал (рисунок 3.15). Результаты исследования представлены в приложении П8.

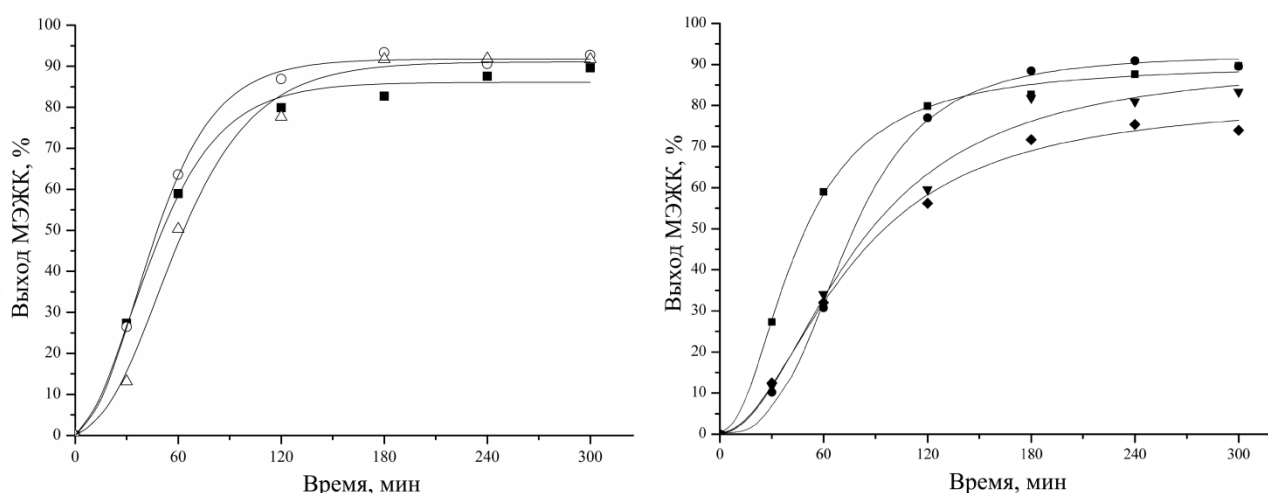


Рис. 3.15 Влияние предварительной обработки СаО глицерином на скорость реакции переэтерификации соевого масла. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс., температура – 60 °С

Δ – СаО-2; ○ – СаО-2, активированный добавкой 0,5 % глицерина;  
● – СаО-1; ■ – СаО-1, активированный добавкой 0,5 % глицерина; ▼ – СаО-1, активированный добавкой 1,0 % глицерина; ◆ – СаО-1, активированный добавкой 2,0 % глицерина

На рисунке 3.16 представлены ИК-спектры образцов оксида кальция после активации метанолом и глицерином. Полосы поглощения  $3642\text{ см}^{-1}$ ,  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ,  $1473\text{ см}^{-1}$  и  $1062\text{ см}^{-1}$  характеризуют оксид кальция, активированный метанолом (рис. 3.12 (б)). Кроме того в ИК-спектрах наблюдаются полосы относящиеся к колебаниям связей С–Н ( $1267$ ,  $1231$ ,  $1001$  и  $933\text{ см}^{-1}$ ), С–О–Н ( $1380$  и  $1317\text{ см}^{-1}$ ), С–О ( $1126$  и  $1062\text{ см}^{-1}$ ) и С–С ( $860\text{ см}^{-1}$ ) [269]. Данные полосы также наблюдались в ИК-спектре отработанного оксида кальция (рисунок 3.12 (а)).

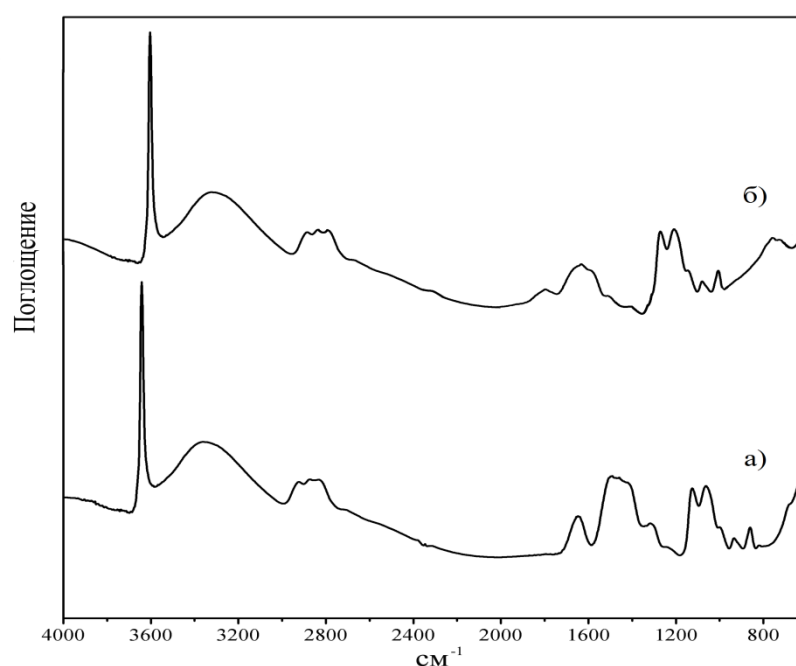


Рис. 3.16 ИК-спектр образцов CaO-1 (а) и CaO-2 (б) после активации метанолом и глицерином

Анализ ИК-спектров (рисунки 3.12 (а), 3.16) и результаты каталитических испытаний (рисунок 3.15) 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.

При увеличении количества добавляемого глицерина для активации оксида кальция (более 0,3 г на 0,6 г оксида кальция) избыточный глицерин не успевает полностью прореагировать за 60 минут активации, в результате наличие свободного глицерина приводит к смещению равновесия и уменьшению выхода МЭЖК (рисунок 3.16).

Следует отметить, что при использовании неактивированного коммерческого оксида кальция образование активного комплекса происходит медленно, в результате чего наблюдается длительный индукционный период. При использовании активированного оксида кальция скорость образования каталитического комплекса увеличивается и индукционный период сокращается. Использование оксида кальция, полученного гидротермальным методом, также позволяет сократить время образования каталитического комплекса с глицерином (индукционный период) за счет наличия более доступных основных центров.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что оксид кальция имеет низкую активность в процессе переэтерификации. Однако при проведении процесса за счет его взаимодействия с глицерином в среде метанола образуется комплекс, характеризующийся высокой основностью и каталитической активностью.

## **4 ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ ГЛИЦЕРИНОМ**

### **4.1 Исследование влияния условий модифицирования оксида кальция глицерином на его каталитическую активность в процессе переэтерификации**

Результаты исследования влияния условий модифицирования оксида кальция на его каталитическую активность представлены в приложении П9.

#### **1) Температура проведения процесса**

На рисунке 4.1 представлены результаты каталитических испытаний образцов катализаторов, полученных взаимодействием оксида кальция с глицерином в среде метанола при различных температурах.

Образцы катализатора готовили по методике, описанной в разделе 2.3, в течение 12 ч при мольном соотношении метанол:глицерин:оксид кальция – 2,4:1:0,03.

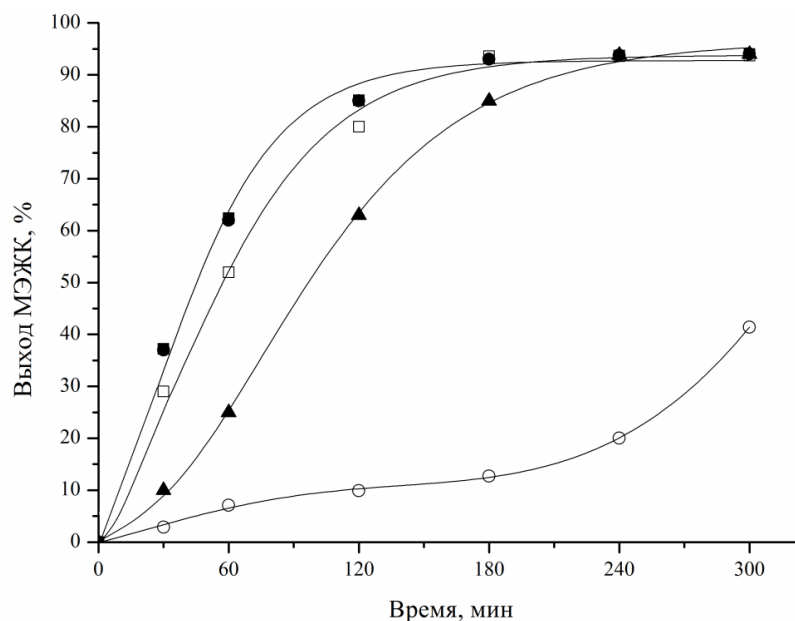


Рис. 4.1 Влияние температуры проведения процесса модифицирования оксида кальция глицерином на его каталитическую активность. Условия проведения процесса: мольное соотношение метано:масло – 9:1, количество катализатора – 1 % масс.; температура – 60 °С

■ – CaO-1, модифицированный глицерином при 65 °С; ○ – CaO-0; ▲ – CaO-0, модифицированный глицерином при 50 °С; □ – CaO-0, модифицированный глицерином при 65 °С; ● – CaO-0, модифицированный глицерином при 80 °С

Как было показано в разделе 3, при проведении переэтерификации в присутствии активированного оксида кальция длительность индуктивного периода, характеризующего скорость образования каталитического комплекса оксида кальция с глицерином, существенно меньше, чем при использовании коммерческого оксида кальция.

Аналогичная зависимость наблюдается и при прямом взаимодействии образцов оксида кальция с глицерином. Как видно из рисунка 4.1, скорость переэтерификации в присутствии катализатора, полученного из активированного оксида кальция выше, чем при использовании катализатора, полученного из коммерческого оксида кальция при тех же условиях.

Однако предварительная термическая активация оксида кальция требует использования специального дорогостоящего оборудования и приводит к существенному увеличению энергетических затрат и, соответственно, к увеличению стоимости катализатора.

При использовании в качестве исходного сырья коммерческого оксида кальция активность образцов катализатора существенно зависит от температуры их приготовления.

Среди испытанных образцов, катализатор, приготовленный при 80 °С, показал наибольшую активность в процессе переэтерификации. При его использовании выход МЭЖК составил 94 % за 3 часа проведения процесса, что не уступает результатам, достигнутым при использовании катализатора, полученного из прокаленного оксида кальция.

Модифицирование оксида кальция глицерином при температурах более 80 °С нецелесообразно из-за необходимости проведения процесса под давлением, протекания побочных процессов конденсации глицерина и увеличения энергетических затрат.

## 2) Соотношение глицерин:оксид кальция

Результаты исследования состава исходной смеси, использованной для модифицирования оксида кальция глицерином, на его каталитическую активность в реакции переэтерификации рапсового масла метанолом представлены на рисунке 4.2. Модифицирование оксида кальция глицерином проводили по методике, описанной в разделе 2.3, в течение 12 ч при температуре 80 °С. В качестве исходного сырья использовали коммерческий неактивированный оксид кальция при соотношении метанол:СаО 80:1.



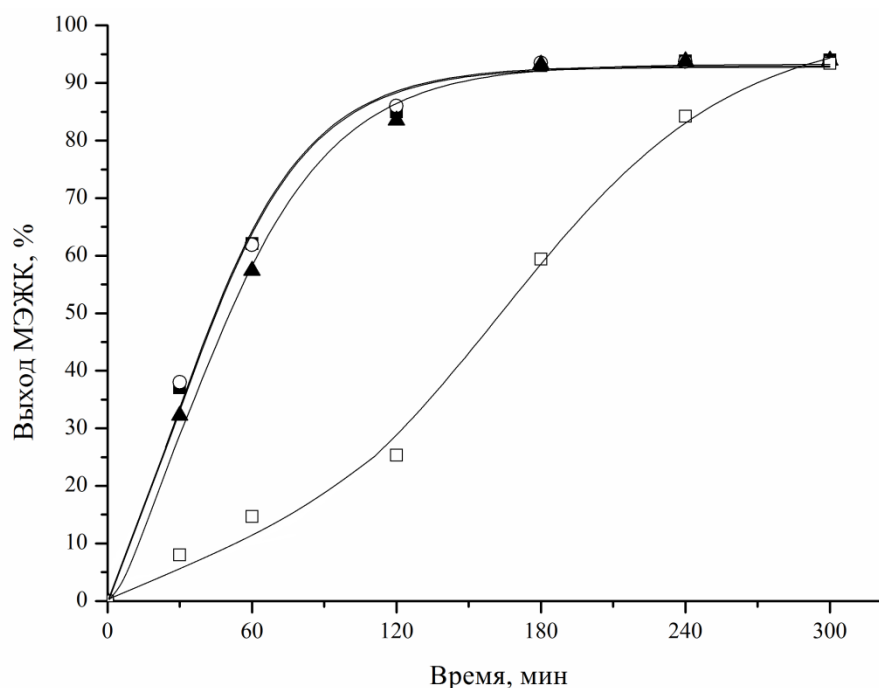


Рис. 4.2 Влияние состава исходной смеси, использованной для модифицирования оксида кальция глицерином, на его каталитическую активность. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1; количество катализатора – 1 % масс.; температура – 60 °С

■ – соотношение глицерин:CaO-0 30:1; ○ – соотношение глицерин:CaO-0 9:1; ▲ – соотношение глицерин:CaO-0 6:1; □ – соотношение глицерин:CaO-0 3:1

Несмотря на то, что предположительно для получения каталитического комплекса на 1 моль оксида кальция должно расходоваться 2 моля глицерина, катализатор, полученный при мольном соотношении глицерин:оксид кальция равном 3:1, показал низкую каталитическую активность в процессе переэтерификации (рис 4.2). По-видимому, при использовании небольшого избытка глицерина скорость образования и равновесный выход активного комплекса существенно снижаются, в результате чего наработанный катализатор содержит значительное количество непрореагировавшего оксида кальция, характеризующегося низкой каталитической активностью.

Повышение избытка глицерина до 6-9 моль на 1 моль оксида кальция при проведении модификации позволяет существенно повысить активность

нарабатываемых катализаторов. Дальнейшее повышение избытка глицерина не приводит к изменению каталитической активности.

### 3) Время проведения процесса

Модифицирование оксида кальция глицерином проводили по методике, описанной в разделе 2.3, при 80 °С и мольном соотношении метанол:глицерин:оксид кальция – 80:9:1.

Результаты исследования влияния времени проведения процесса модифицирования оксида кальция глицерином на его каталитическую активность в реакции переэтерификации представлены на рисунке 4.3.

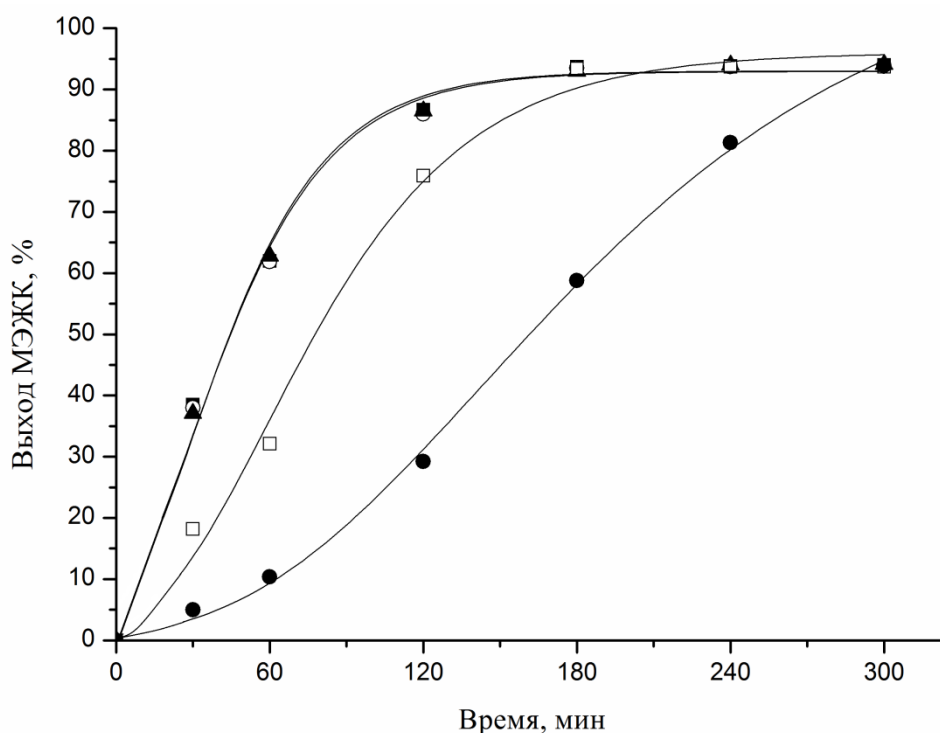


Рис. 4.3 Влияние времени проведения процесса модифицирования оксида кальция глицерином на его каталитическую активность. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1; количество катализатора – 1 % масс.; температура – 60 °С

■ – 14 ч; ○ – 12 ч; ▲ – 10 ч; □ – 8 ч; ● – 6 ч

Как видно из рисунка 4.3, 10 часов проведения процесса достаточно для обеспечения высокой каталитической активности наработанного образца в процессе переэтерификации

Таким образом, на основании проведенных исследований были выбраны следующие оптимальные условия для проведения процесса модификации оксида кальция глицерином: температура – 80 °С; соотношение глицерин:оксид кальция – 9:1 (мол.); время проведения процесса – 10 ч.

После отделения катализатора образуется смесь, содержащая 20 % глицерина и 80 % метанола, которую можно повторно использовать для приготовления глицероксида кальция. Образец катализатора, наработанный при повторном использовании данной смеси, не уступает по своим характеристикам катализаторам, наработанным при использовании свежего метанола и глицерина.

#### **4.2 Исследование физико-химических свойств катализатора на основе оксида кальция, модифицированного глицерином**

На рисунке 4.4 представлены ИК-спектры неактивированного оксида кальция, оксида кальция, модифицированного глицерином, и глицерина.

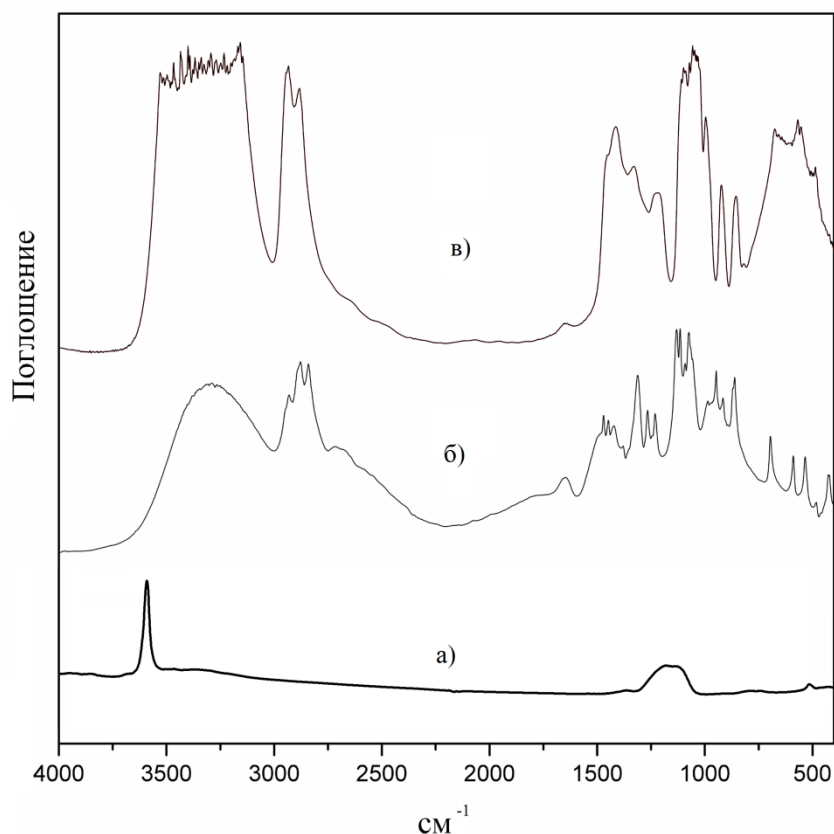


Рис. 4.4 ИК-спектр неактивированного оксида кальция (а), оксида кальция, модифицированного глицерином, (б) и глицерина (в)

Как видно из рисунка, спектры глицерина и оксида кальция, модифицированного глицерином, имеют схожий характер, что говорит об образовании при взаимодействии оксида кальция с глицерином соединения, близкого по строению с глицерином. Увеличение числа полос в ИК-спектре оксида кальция после его модификации глицерином показывает формирование новой высококристаллической структуры.

На рисунке 4.5 представлены изображения поверхности термически активированного оксида кальция и образца катализатора, полученного взаимодействием оксида кальция и глицерина в среде метанола в оптимальных условиях.

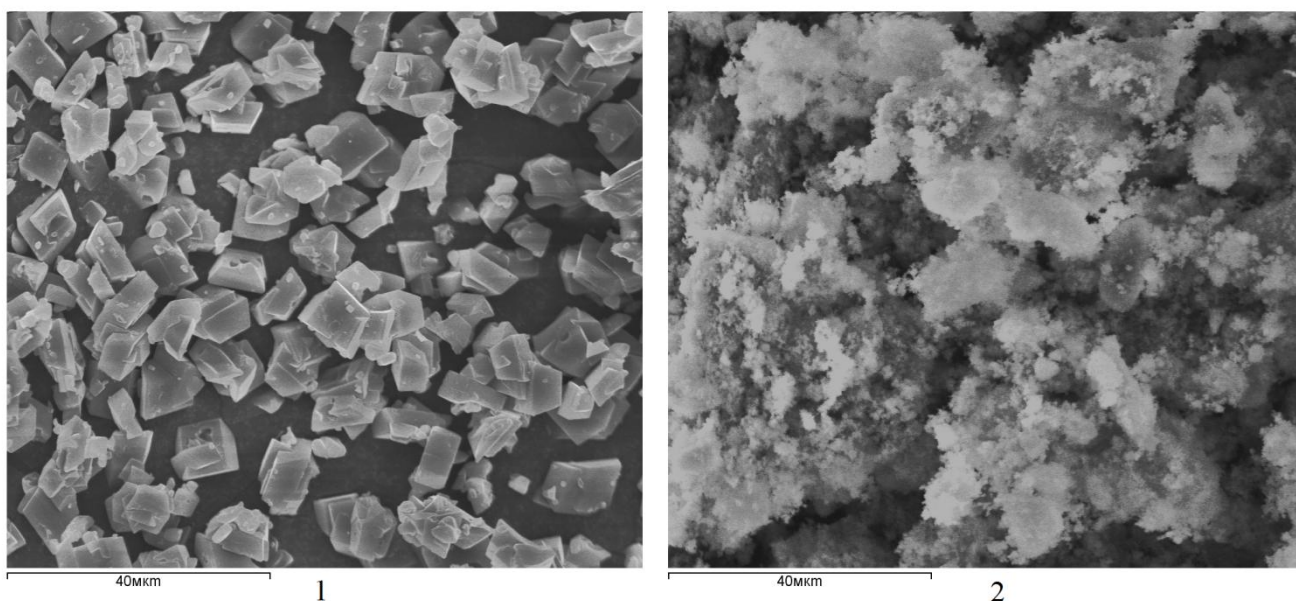


Рис. 4.5 Изображение образцов катализаторов, полученное на сканирующем электронном микроскопе.

1 – оксид кальция после модификации глицерином; 2 – оксид кальция, прокаленный при 600 °С

Как видно из рисунка 4.5, немодифицированный оксид кальция представлен в виде крупных агломератов с наростами, в то время как частицы модифицированного глицерина оксида кальция представляют собой прозрачные призмы. Кроме того, частицы модифицированного глицерином оксида кальция имеют больший размер, что обуславливает снижение удельной поверхности оксида кальция после взаимодействия с глицерином (таблица 4.1).

Таблица 4.1

Физико-химические характеристики CaO и глицероксида кальция

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
Оксид кальция, модифицированный глицерином	1,2	6,8 < Н < 18,4	>1

Порошковая рентгенография показала существенное изменение фазового состава оксида кальция после его модификации глицерином (рисунок 4.6). После модификации в спектре оксида кальция появились пики -  $8,2^\circ$ ;  $10,2^\circ$ ;  $21,2^\circ$ ;  $24,2^\circ$  и  $26,2^\circ$ , соответствующие образованию новых кристаллических фаз, при этом пики, соответствующие фазе оксида кальция ( $32,1^\circ$ ;  $37,3^\circ$ ;  $53,8^\circ$ ;  $64,1^\circ$ ; и  $67,3^\circ$ ) на спектре не обнаружены.

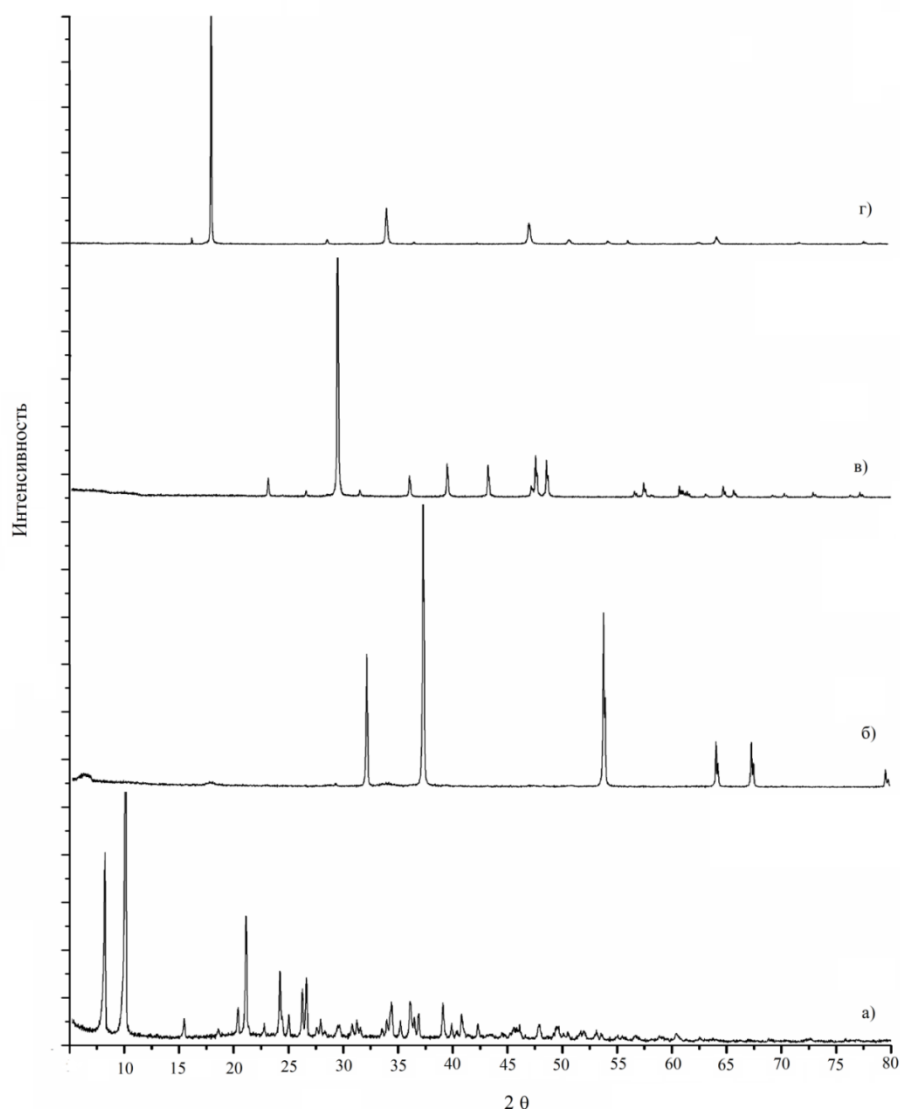


Рис. 4.6 Рентгенограммы оксида кальция, модифицированного глицерином (а); оксида кальция, прокаленного при  $600^\circ\text{C}$  (б); карбоната кальция (в); гидроксида кальция (г)

На рисунке 4.7 представлены ИК-спектры модифицированного глицерином оксида кальция (а) и образцов оксида кальция после проведения процесса переэтерификации (б и в).

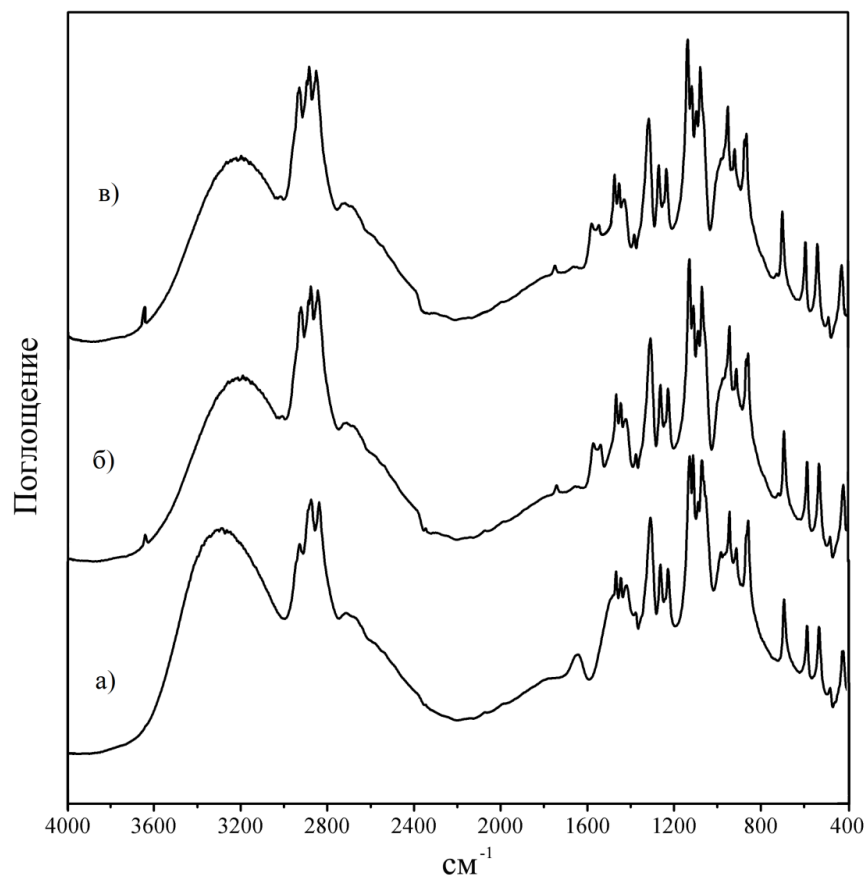
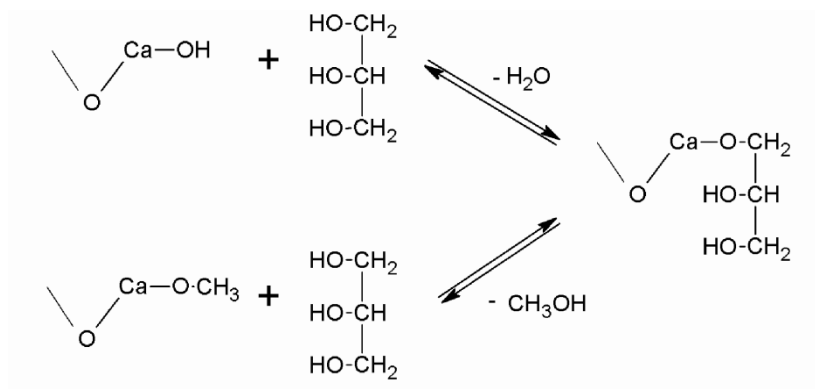


Рис. 4.7 ИК-спектр оксида кальция, модифицированного глицерином (а), отработанного СаО-1 (б) и отработанного СаО-2 (в)

Как видно из рисунка 4.7, ИК-спектры модифицированного глицерином оксида кальция и образцов оксида кальция после переэтерификации практически идентичны.

Следует также отметить низкую интенсивность полосы поглощения  $3645\text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрах (рисунок 4.4 (б)), характерной для вибрации связи О-Н в -Са-ОН групп. По-видимому, ОН-группы, образующиеся в результате взаимодействия оксида кальция с метанолом, замещаются на глицерин с образованием устойчивого соединения глицерина (уравнение 4.1).



(4.1)

С целью исследования строения комплекса, образующегося при взаимодействии оксида кальция с глицерином, были сняты  $^{13}\text{C}$ -ЯМР и  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры синтезированного катализатора.

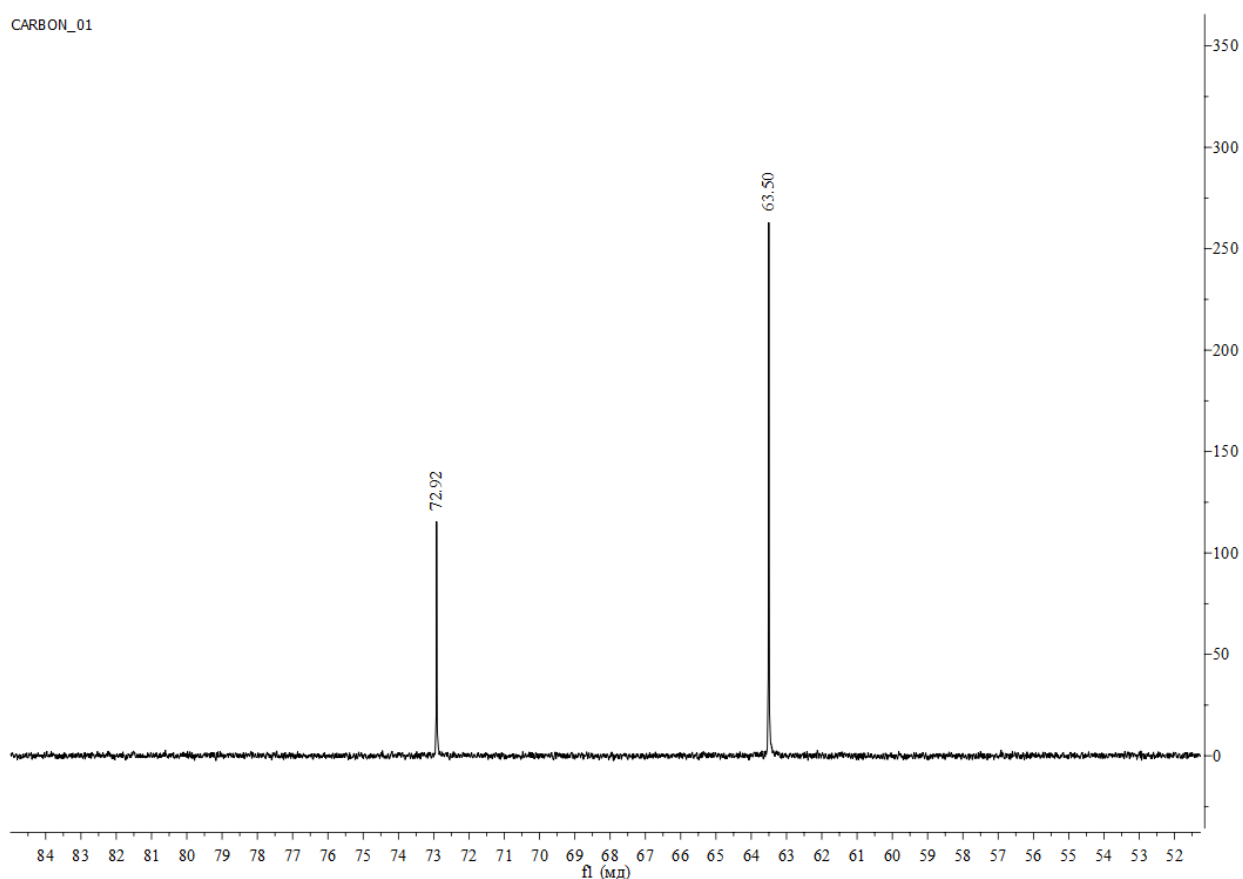


Рис. 4.8  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектр оксида кальция, модифицированного глицерином



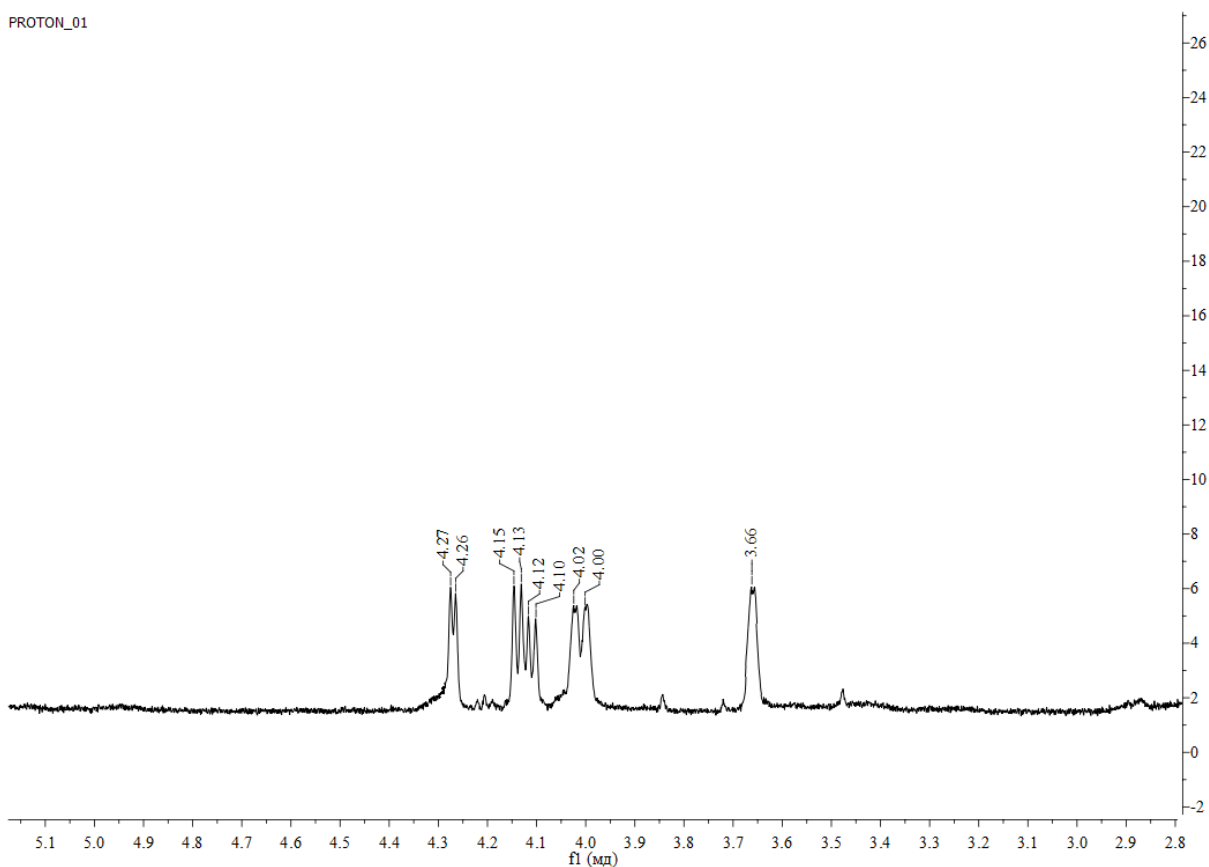


Рис. 4.9  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр глицероксида кальция

На спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР модифицированного глицерином оксида кальция (рисунок 4.8) присутствуют только два пика - 63,50 м.д. ( $\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) и 72,92 м.д. ( $\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), характерные для углеродного скелета глицерина.

На спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР глицероксида кальция (рисунок 4.9) были обнаружены пики - 3,66 м.д. ( $\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHON-CH}_2\text{OCa-}$ ), 4,00 м.д. ( $\text{HOCH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HON-CH}_2\text{OCa-}$ ), 4,15 м.д. ( $\text{HOCH}_2\text{-CHON-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCa-}$ ), 4,10-4,13 м.д. ( $\text{-CaOCH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HON-CH}_2\text{OCa-}$ ), 4,26-4,27 м.д. ( $\text{-CaO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHON-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCa-}$ ).

С использованием программного обеспечения, моделирующего  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры соединений [270], были предсказаны спектры, соответствующие образованию моноглицероксида кальция и глицероксида кальция с присоединением кальция к центральным и концевым ОН-группам глицерина (рисунок 4.10).

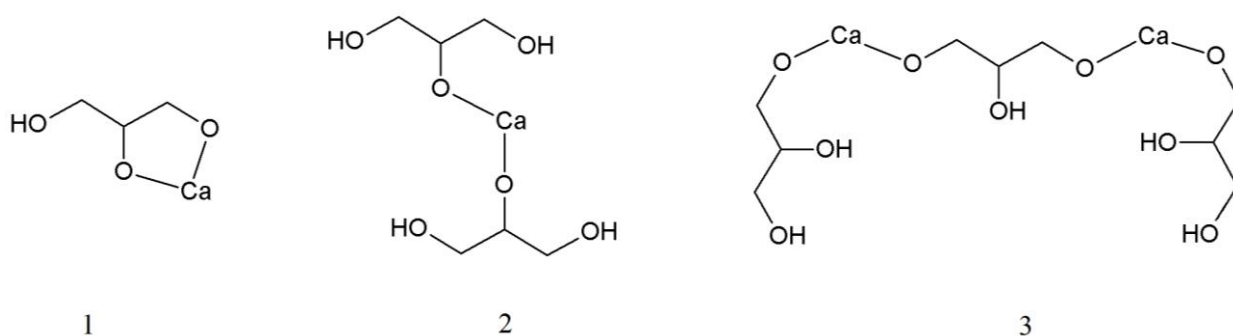


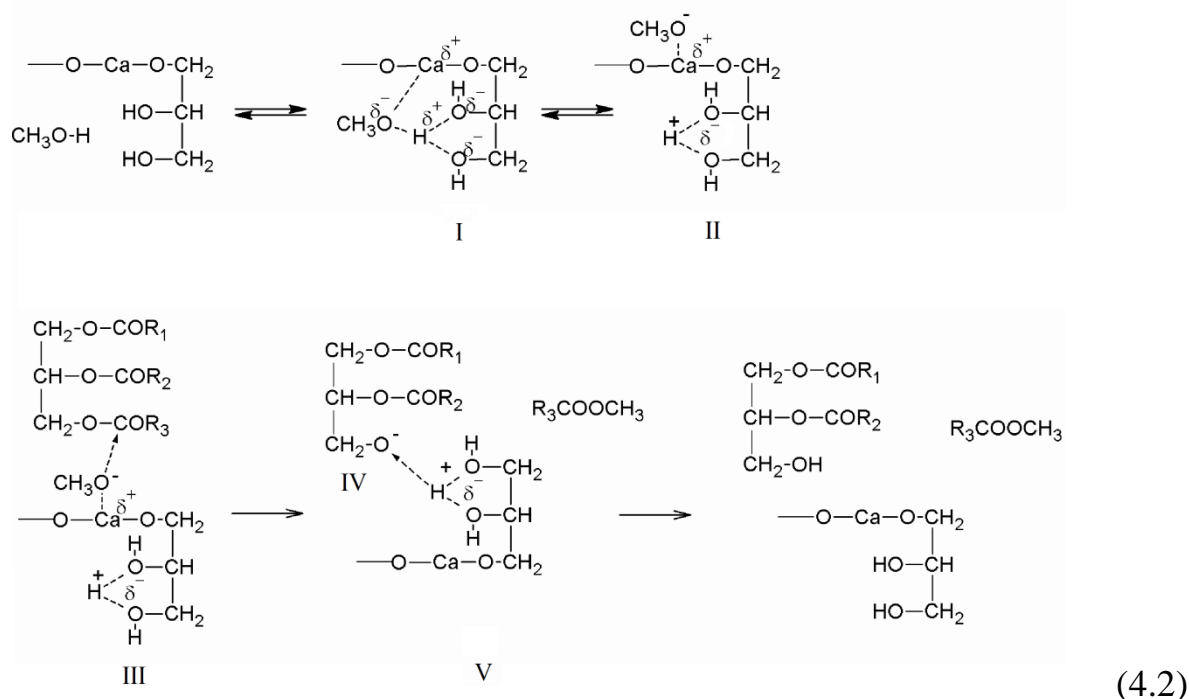
Рис. 4.10 Структурная формула глицероксида кальция. 1 – моноглицероксид кальция; 2 – глицероксид кальция с присоединением кальция к центральному ОН-группам глицерина; 3 – глицероксид кальция с присоединением кальция к концевым ОН-группам глицерина

Спектру  $^1\text{H}$ -ЯМР моноглицерида кальция соответствуют пики - 4,93 м.д. ( $\text{HOCH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HO}\text{Ca-}$ ) и 4,84 м.д. ( $\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCa-}$ ), характерные для присоединения Ca к одной молекуле глицерина. Как видно из рисунка 4.8, в спектре оксида кальция после модифицирования глицерином данные пики отсутствуют. Так же в спектре модифицированного глицерином оксида кальция не было обнаружено полос, соответствующих присоединению Ca к центральной ОН-группе глицерина - 4,52 м.д. ( $\text{HOCH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HO}\text{Ca-}$ ), 4,65 м.д. ( $\text{-}\text{Ca-OC}\underline{\text{H}}\text{-CH}_2\text{OCa-}$ ) и 4,31 м.д. ( $\text{-}\text{Ca-OC}\underline{\text{H}}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCa-}$ ). Таким образом, при взаимодействии оксида кальция с глицерином присоединение кальция проходит по концевым  $\text{-OH}$  группам глицерина, при этом наличие пиков 4,10-4,13 м.д. и 4,26-4,27 м.д. свидетельствует об образовании цепочки звеньев  $\text{-CaOCH}_2\text{-CHON-CH}_2\text{O-}$  (структура 3, рисунок 4.10).

На основании проведенных исследований по влиянию глицерина на каталитическую активность CaO и исследования строения модифицированного глицерином оксида кальция с использованием ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгенофазного анализа, было установлено, что в ходе проведения процесса переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии оксида кальция во время обнаруженного индукционного периода происходит образование и накопление каталитического комплекса – глицероксида кальция,

характеризующегося значительно более высокой активностью по сравнению с оксидом кальция.

Таким образом, механизм реакции переэтерификации растительных масел метанолом с использованием в качестве катализатора оксида кальция можно представить в виде уравнения 4.2.



Атомы кальция и кислорода в молекуле глицероксида кальция проявляют слабые электрофильные и нуклеофильные свойства. Таким образом, при взаимодействии метанола с глицероксидом кальция происходит поляризация 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.

На рисунке 4.11 представлены сравнительные результаты каталитических испытаний глицероксида кальция, повторно используемого CaO-1 и CaO-1, активированного метанолом.

При использовании глицероксида кальция выход МЭЖК после 60 мин проведения процесса переэтерификации составил 58 %, в то время как при использовании коммерческого оксида кальция, прокаленного и активированного метанолом, выход достиг всего 30 %.

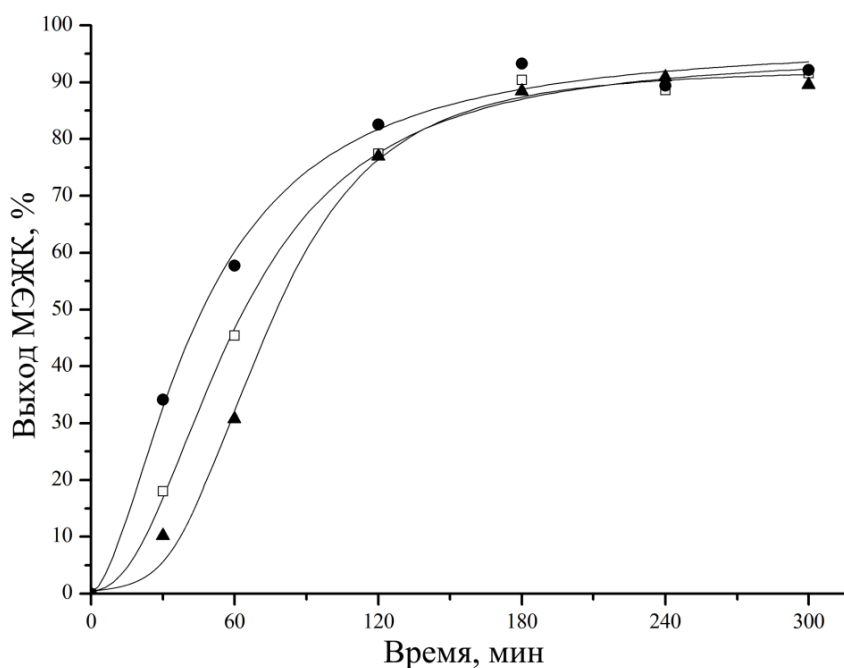


Рис. 4.11 - Каталитическая активность глицероксида кальция в процессе переэтерификации соевого масла. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс, температура – 60 °С

● – глицероксид кальция; □ – повторно используемый CaO-1;  
▲ – CaO-1, активированный метанолом

В научной и патентной литературе катализаторы, позволяющие проводить процесс переэтерификации в мягких условиях, такие как оксиды кальция и магния [137, 159, 164, 255, 265, 271], а также основания, нанесенные на пористые носители, [119, 128, 129, 134, 135, 141] позиционируются как гетерогенные.

В основном такие «гетерогенные» катализаторы испытывают не более 5 циклов, отмечая падение каталитической активности, которое авторы связывают с вымыванием активных компонентов [119, 125, 128, 129, 135, 141, 143, 144]. При этом отмечается, что чем менее растворим катализатор, тем ниже его каталитическая активность [117, 122, 125].

Таким образом, по-видимому, реализация процесса переэтерификации в мягких условиях (температура не более 60 °С и мольное соотношение метанол:масло не более 9:1) возможна только при использовании гомогенных катализаторов. Проведение же гетерогенно-каталитического процесса переэтерификации возможно только при жестких условиях: температура – 150-250 °С, давление – 40-150 атм., мольное соотношение метанол:масло – более 20:1. При этом требуется более сложное и дорогостоящее оборудование и высокие энергетические затраты [174, 182, 272, 273].

Основными недостатками классической технологии переэтерификации, основанной на использовании гидроксида и метилата натрия, являются образование больших количеств сточных вод, разбавление глицериновой фазы и накопление в ней большого количества солей.

Решением данной проблемы является использование в качестве катализатора переэтерификации глицероксида кальция. Каталитическая активность глицероксида кальция 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 глицерин и нерастворимые в МЭЖК и глицерине фосфаты кальция.

## **5 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ГЛИЦЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ**

В данном разделе представлены результаты исследования процесса переэтерификации растительного масла метанолом с использованием глицероксида кальция в качестве катализатора.

### **5.1 Исследование влияния состава масел на скорость процесса переэтерификации**

Результаты исследования влияния состава масел на скорость реакции переэтерификации представлены на рисунке 5.1 и в приложении П11.

В качестве исходных сырья использовали тристеарат глицерина, рафинированные рапсовое и соевое масла с содержанием свободных жирных кислот не более 0,2 % масс.

Как видно из рисунка 5.1, скорость образования и выходы МЭЖК при использовании масел различного состава в реакции переэтерификации практически одинакова.

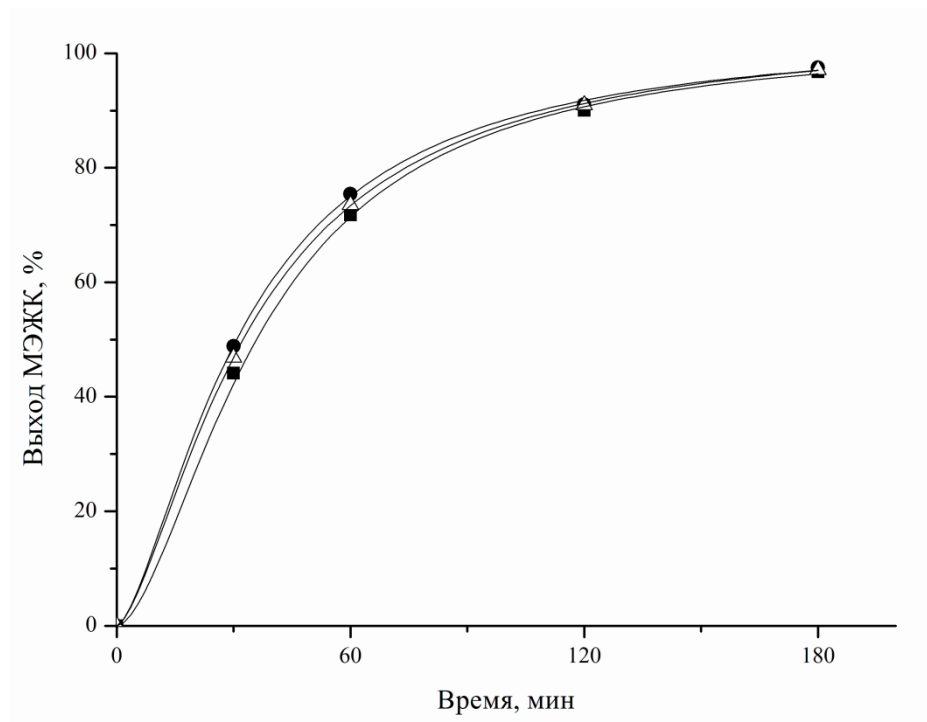


Рис. 5.1 Влияние состава масел на скорость реакции переэтерификации. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1; количество глицероксида кальция – 1 % масс.; температура – 60 °С; скорость перемешивания – 900 об./мин.

■ – рафинированное рапсовое масло; ● – рафинированное соевое масло;  
 △ – тристеарат глицерина

Исследование фазовых равновесий в системах масло-МЭЖК-метанол при 333 К также показало, что кривые, ограничивающие области несмешиваемости, для различных масел совпадают (рисунок 5.2). Данные по растворимости в системе масло-МЭЖК-метанол при 333 К представлены в приложении П10.

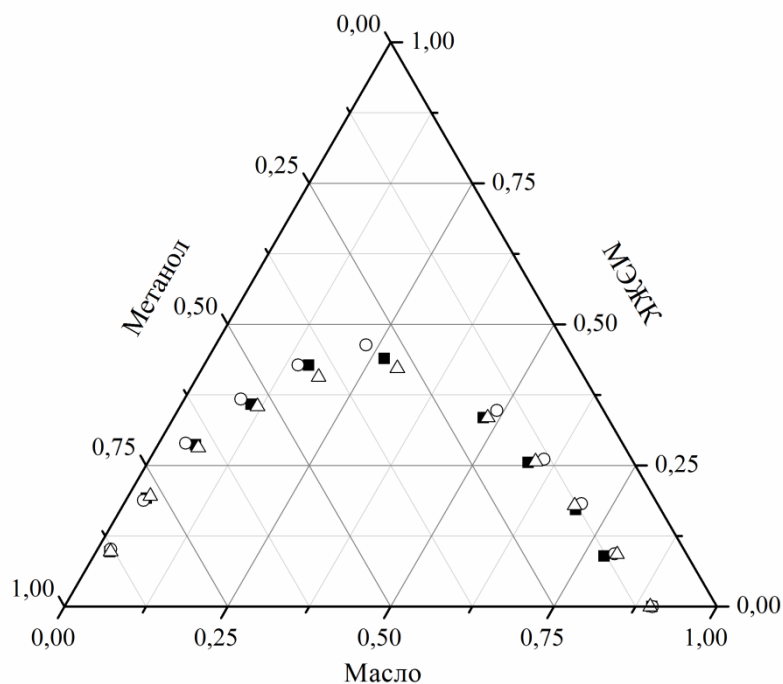


Рис. 5.2 Влияние состава масел на область несмешиваемости в системе масло-МЭЖК-метанол (массовая доля)

■ – рафинированное рапсовое масло; ○ – тристеарат глицерина;  
 △ – рафинированное соевое масло

Таким образом, можно утверждать, что, при условии отсутствия в исходных маслах свободных жирных кислот, состав масел не оказывает влияние на массообмен и скорость реакции переэтерификации. Следовательно, закономерности, полученные при использовании рафинированного рапсового масла, будут справедливы для масел другого состава.

## 5.2 Исследование влияния массообмена на скорость процесса переэтерификации

Скорость протекания процесса переэтерификации зависит от интенсивности массообмена между фазами масла и метанола.

Для изучения массообмена между фазами масла и метанола было исследовано фазовое равновесие жидкость-жидкость в системе триглицериды-



МЭЖК-метанол. Данные по равновесию в трехкомпонентной системе триглицериды-МЭЖК-метанол представлены в приложениях П12 и П13.

Полученные экспериментальные данные были обработаны с использованием инструментов системы компьютерного моделирования ChemCad 6.2 с целью нахождения параметров бинарного взаимодействия в системе триглицериды-МЭЖК-метанол для уравнения NRTL (формула 5.1).

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nc} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{j=1}^{nc} x_j G_{ji}} + \sum_{j=1}^{nc} \frac{x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^{nc} x_k G_{ki}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{nc} x_k \tau_{ki} G_{ki}}{\sum_{k=1}^{nc} x_k G_{ki}} \right) \quad (5.1)$$

где:  $\tau_{ji} = \frac{B_{ji}}{T}$ ;

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji});$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij};$$

T – температура в К.

Расчетные значения параметров бинарного взаимодействия для уравнения NRTL в системе триглицериды-МЭЖК-метанол представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

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

Экспериментальные и расчетные данные для равновесия жидкость-жидкость в системе триглицериды-МЭЖК-метанол представлены на рисунках 5.3 и 5.4.

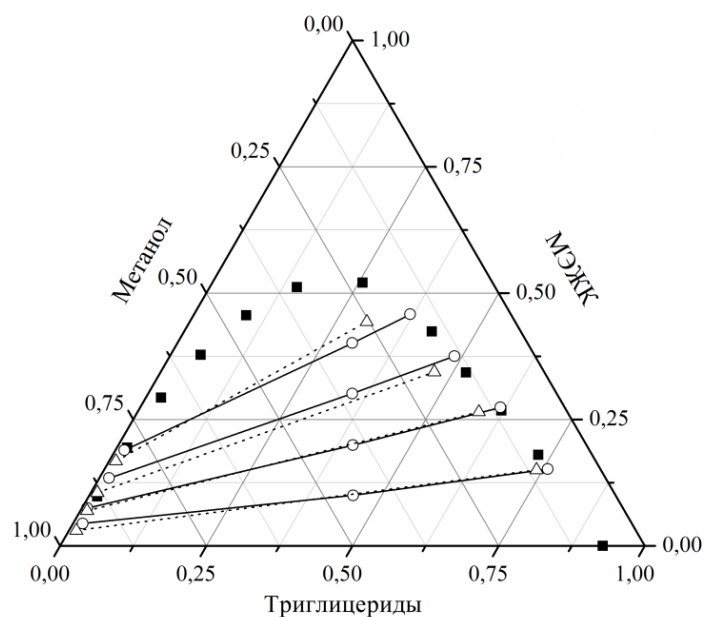


Рис. 5.3 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентной системе триглицериды-МЭЖК-метанол при 313 К (массовая доля)

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

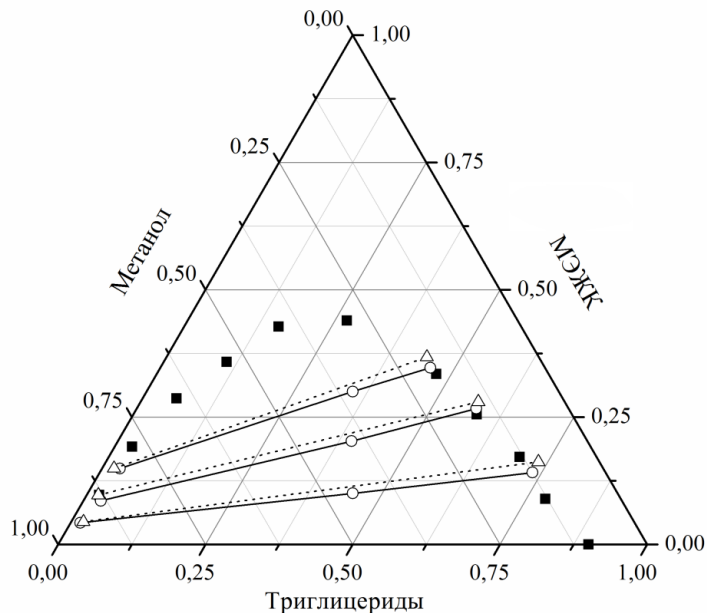


Рис. 5.4 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентной системе триглицериды-МЭЖК-метанол при 333 К (массовая доля)

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

Адекватность описания экспериментальных данных по равновесию жидкость-жидкость уравнением NRTL с использованием полученных параметров бинарного взаимодействия оценивали с помощью критерия Фишера при уровне значимости 0,05 (доверительная вероятность 95 %).

Значение дисперсии воспроизводимости ( $S^2_{\text{воспр.}}$ ) составило 0,97; дисперсии адекватности ( $S^2_{\text{адекв.}}$ ) – 1,88. Опытное значение критерия Фишера ( $F_{\text{оп.}}$ ) составило 1,95 при критическом значении критерия Фишера ( $F_{\text{кр.}}$ ) равном 2,21. Поскольку опытное значение критерия Фишера меньше критического, уравнение NRTL с использованием полученных параметров бинарного взаимодействия адекватно описывает экспериментальные данные.

Как видно из полученных данных по равновесию жидкость-жидкость, взаимные растворимости масла и метанола сильно ограничены. При 60 °С растворимость метанола в масле составляет – 9,9 % масс., масла в метаноле – 0,2 % масс.

Образование МЭЖК в ходе реакции приводит к увеличению взаимной растворимости масла и метанола, а при накоплении в реакционной системе более 45 % масс. МЭЖК, метанол с маслом смешиваются в любых соотношениях.

Таким образом, для организации эффективного массообмена между фазами метанола и масла необходимо интенсивное перемешивание, особенно на начальном этапе проведения процесса переэтерификации, когда в реакционной смеси отсутствуют МЭЖК.

Результаты исследования влияния интенсивности перемешивания на скорость образования МЭЖК в процессе переэтерификации рапсового масла метанолом представлены в приложении П14 и на рисунке 5.5.

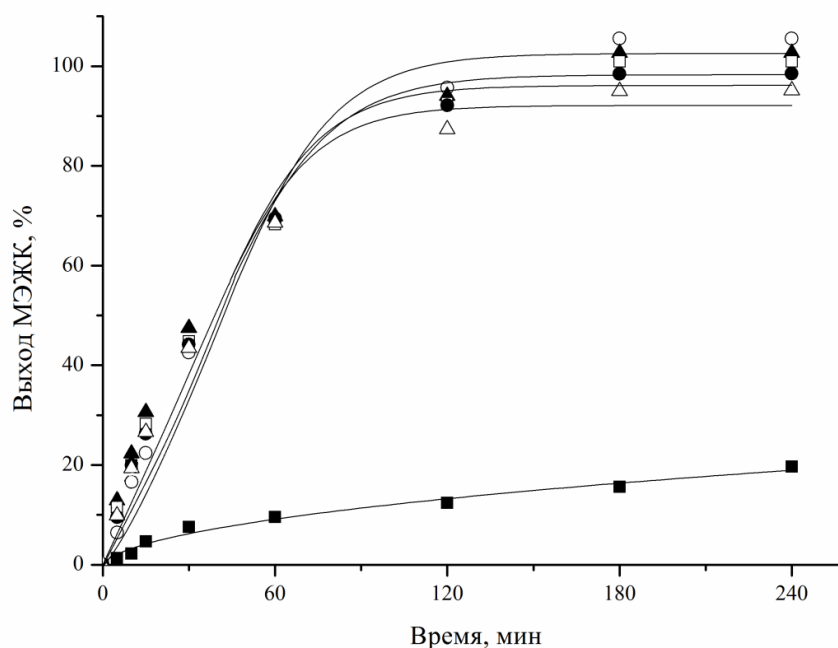


Рис. 5.5 Влияние интенсивности перемешивания на скорость образования и выход МЭЖК. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1 % масс., температура – 60 °С

■ – 200 об./мин; ○ – 300 об./мин; ▲ – 400 об./мин; □ – 600 об./мин; ● – 800 об./мин; △ – 900 об./мин

При скорости перемешивания 200 об./мин реакция переэтерификации протекает медленно, при этом выход МЭЖК за 240 минут проведения процесса не превышает 20 %.

Увеличение скорости перемешивания приводит к уменьшению размера капель и, соответственно, увеличению поверхности раздела фаз и интенсивности массообмена. Поэтому при увеличении интенсивности перемешивания до 300-400 об./мин начальная скорость образования МЭЖК резко возросла.

В интервале 400-900 об./мин начальные скорости образования МЭЖК не зависят от интенсивности перемешивания. Однако, как видно из рисунка 5.5, при скоростях перемешивания 300-600 об./мин расчетный выход МЭЖК превышает 100 %. Это связано с тем, что при конверсии масла более 50% и низких скоростях перемешивания фазы глицерина и МЭЖК распределяются неравномерно, в результате чего при анализе проб наблюдалось завышение концентраций МЭЖК

и занижение концентраций глицерина, обуславливающие существенное расхождение баланса по выходам глицерина и МЭЖК (рисунок 5.6).

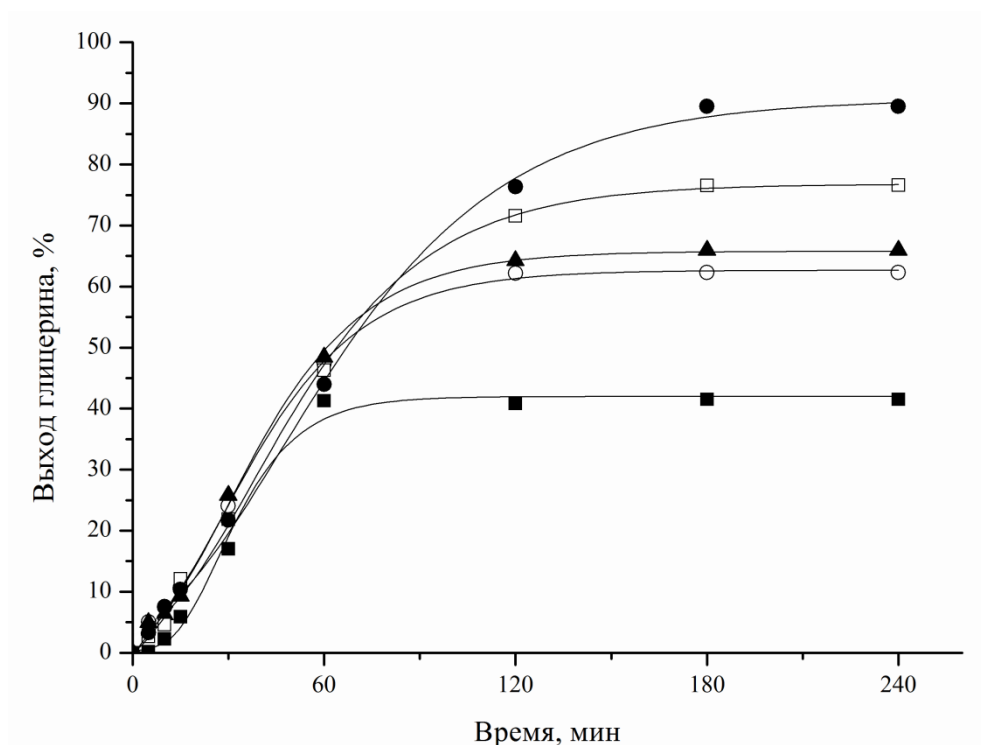


Рис. 5.6 Влияние скорости перемешивания на расчетное значение выхода глицерина в реакции переэтерификации. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1 % масс., температура – 60 °С

■ – 300 об./мин; ○ – 400 об./мин; ▲ – 600 об./мин; □ – 800 об./мин;  
● – 900 об./мин

При скорости перемешивания 900 об./мин расхождение баланса по глицерину и МЭЖК не превышало 1 %, что позволяет говорить о равномерности распределения фаз. Поэтому все дальнейшие эксперименты проводились при данной скорости перемешивания.

### 5.3 Исследование влияния количества катализатора на скорость процесса переэтерификации

Результаты исследования влияния количества катализатора на процесс переэтерификации рафинированного рапсового масла метанолом с использованием глицероксида кальция представлены в приложении П15 и на рисунке 5.7.

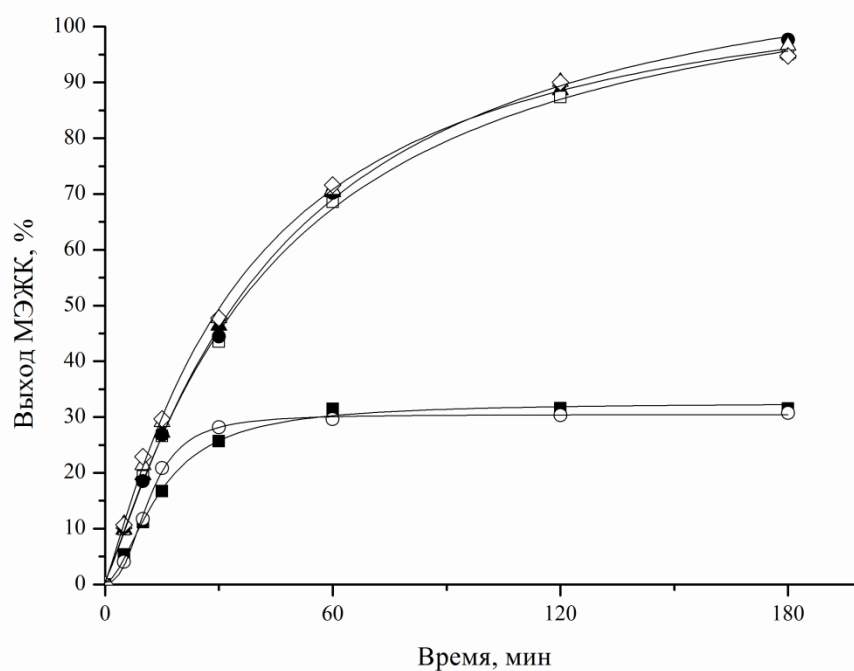


Рис. 5.7 Влияние количества катализатора на скорость образования и выход МЭЖК. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, температура – 60 °С, интенсивность перемешивания – 900 об./мин

■ – 0,2 % масс.; ○ – 0,6 % масс.; ▲ – 0,8 % масс.; □ – 1 % масс.; ● – 1,3 % масс.; △ – 1,6 % масс.; ◇ – 2 % масс.

При содержании глицероксида кальция 0,2-0,6 % масс. от массы масла уже через 30 минут проведения процесса наблюдается резкое падение скорости образования МЭЖК. При этом выход МЭЖК не превышает 31 % масс. По-видимому, при использовании менее 0,6 % масс. катализатора от массы масла,

глицероксид кальция полностью расходуется за счет взаимодействия со свободными жирными кислотами с образованием кальциевых солей.

При увеличении концентрации катализатора до 0,8 % масс. от массы масла скорость переэтерификации существенно возрастает, при этом выход МЭЖК достигает 96 % за 3 часа проведения процесса.

Дальнейшее увеличение количества катализатора не приводит к изменению скорости образования и выхода МЭЖК.

Таким образом, 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.

#### **5.4 Исследование влияния моноглицеридов на скорость процесса переэтерификации**

В исходном рафинированном рапсовом масле содержание моноглицеридов незначительно. Однако в процессе переэтерификации рапсового масла метанолом содержание моноглицеридов в реакционной массе может достигать 8 % масс.

Моноглицериды жирных кислот обладают эмульгирующими и гомогенизирующими свойствами и могут существенно влиять на массообмен и, соответственно, на скорость переэтерификации. Данные по изучению влияния моноглицеридов на взаимную растворимость метанола и масла представлены на рисунке 5.8 и в приложении П16.

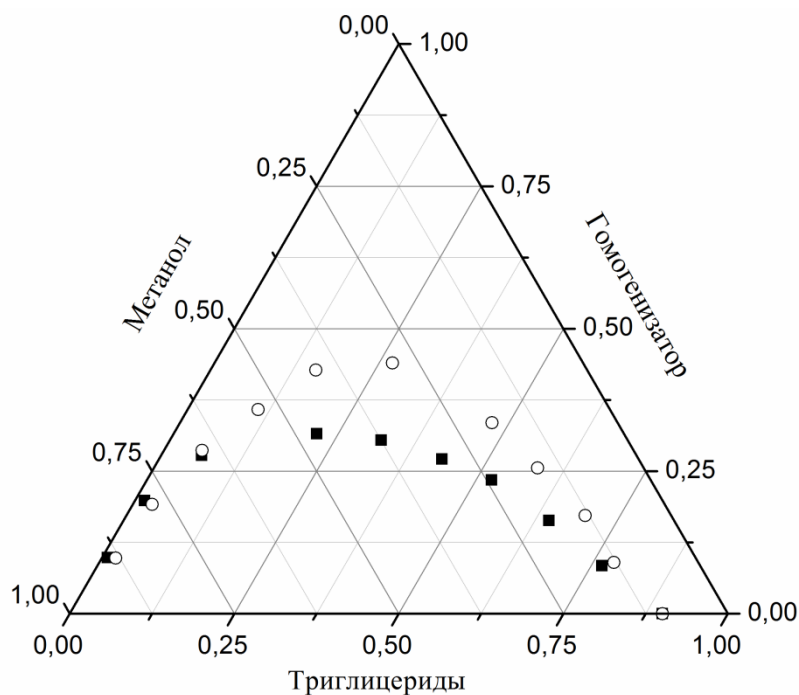


Рис. 5.8 Влияние гомогенизаторов на взаимную растворимость масла и метанола

■ – моноолеат глицерина; ○ – МЭЖК

Как видно из рисунка 5.8, моноглицериды существенно увеличивают взаимную растворимость метанола и масла по сравнению с МЭЖК. Таким образом, при добавлении моноглицеридов к маслам начальная скорость реакции переэтерификации должна увеличиваться.

Результаты исследования влияния добавок моно- и диолеата глицерина на скорость реакции переэтерификации представлены на рисунке 5.9 и в приложении П17.



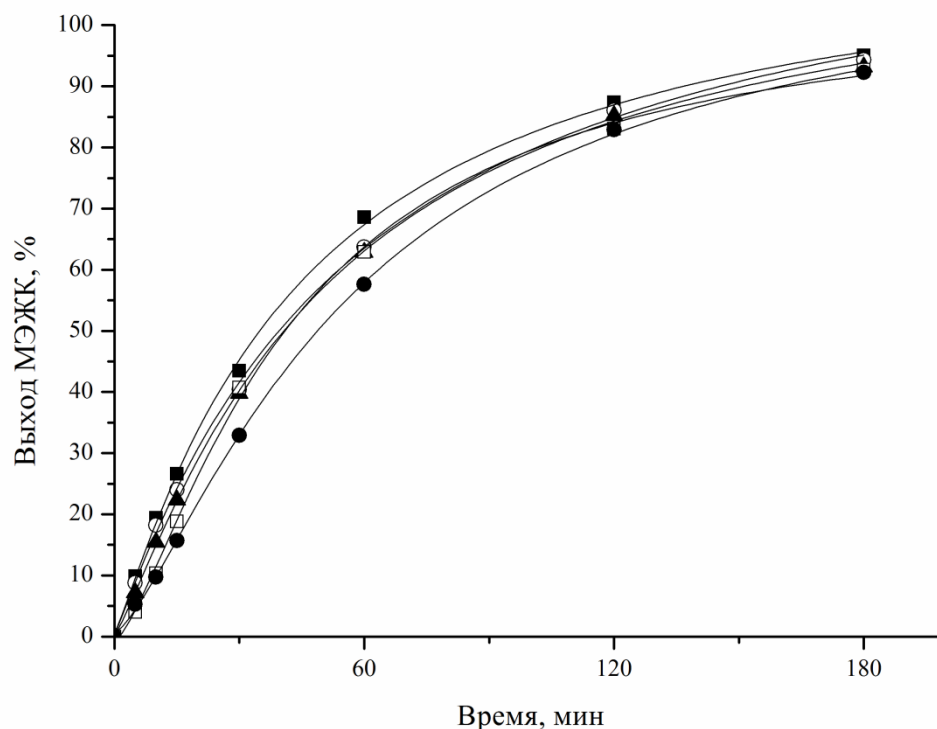


Рис. 5.9 Влияние добавок моно- и диолеата глицерина на скорость образования и выход МЭЖК. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1; количество катализатора – 1 % масс.; температура – 60 °С

■ – без добавки моно- и диолеата глицерина; ○ – 0,5 % масс.; ▲ – 1 % масс.; □ – 2 % масс.; ● – 4 % масс.

При добавлении 0,5-4 % масс. смеси, содержащей 65 % масс. моноолеата глицерина и 35 % масс. диолеата глицерина, наблюдалось уменьшение скорости накопления и выхода биодизеля (рисунок 5.12)

По-видимому, лимитирующей реакцией процесса переэтерификации рапсового масла метанолом является реакция образования диглицеридов жирных кислот. При добавлении незначительных количеств моно- и диолеата глицерина происходит смещение равновесия в сторону исходных веществ, в результате чего общая скорость процесса падает.

Кроме того, в отличие от триглицерида, при переэтерификации которого на 3 моля МЭЖК образуется 1 моль глицерина, при переэтерификации моноглицерида на 1 моль МЭЖК образуется 1 моль глицерина. В результате при

добавлении моноглицеридов в масла образуется большее количество глицерина, что приводит к смещению равновесия и, соответственно, к снижению выхода МЭЖК.

### 5.5 Исследование влияния избытка метанола на скорость процесса переэтерификации

Результаты исследования влияния мольного соотношения метанол:масло в интервале (9-20):1 на скорость образования и выход МЭЖК представлены на рисунке 5.10. Полученные в ходе исследования данные представлены в приложении П18.

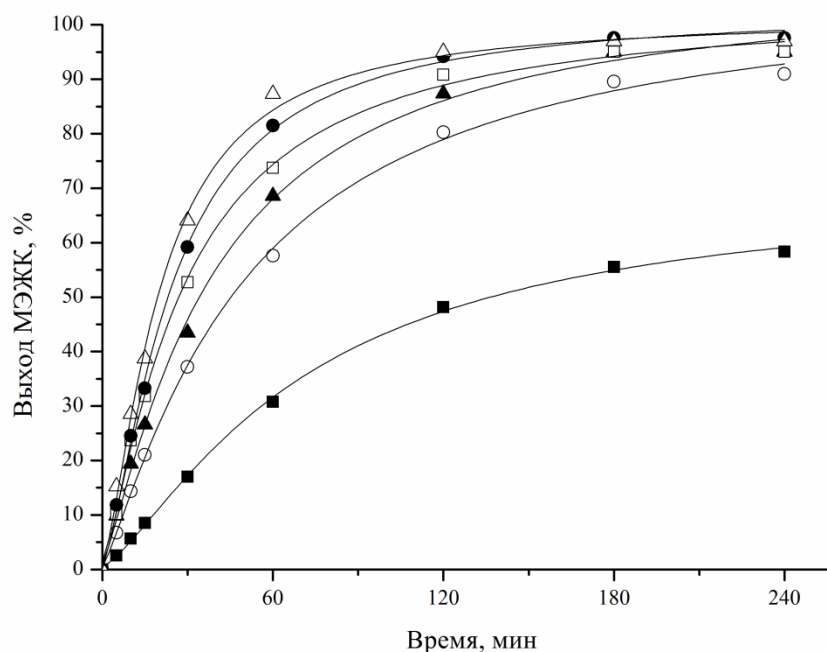


Рис. 5.10 Влияние мольного соотношения метанол:масло на скорость образования и выход МЭЖК. Условия проведения процесса: количество катализатора – 1 % масс., температура – 60 °С

■ – 3:1; ○ – 6:1; ▲ – 9:1; □ – 12:1; ● – 15:1; △ – 20:1

Из представленных данных видно, что при повышении избытка метанола к маслу равновесный выход МЭЖК увеличивается. 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 не привело к значительному увеличению выхода эфиров.

Кроме того, при увеличении мольного соотношения метанола к маслу происходит существенное увеличение начальных скоростей образования промежуточных продуктов (моно- и диглицеридов) (рисунок 5.11) и МЭЖК (рисунок 5.10). При увеличении мольного соотношения с 3:1 до 20:1 выход МЭЖК через 60 минут проведения процесса вырос с 30 до 87 %.

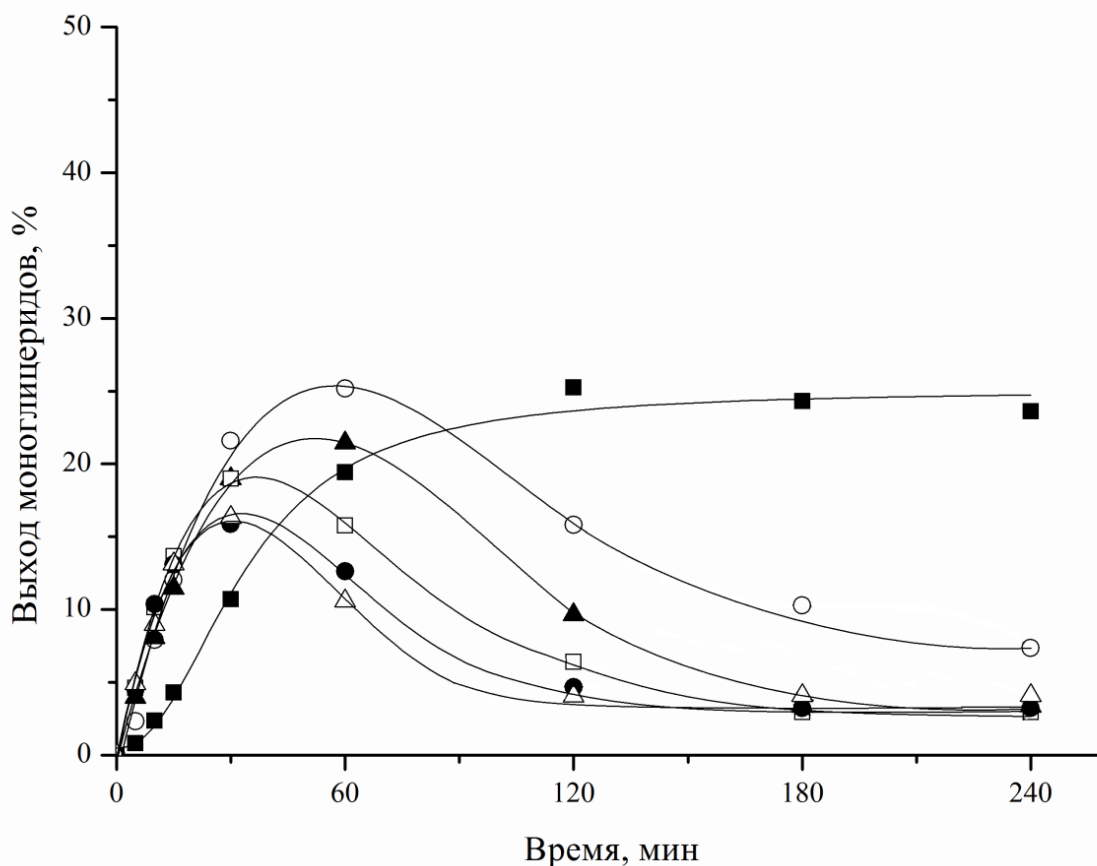


Рис. 5.11 Влияние мольного соотношения метанол:масло на выход моноглицеридов в реакции переэтерификации. Условия проведения процесса: количество катализатора – 1 % масс., температура – 60 °С

■ – 3:1; ○ – 6:1; ▲ – 9:1; □ – 12:1; ● – 15:1; △ – 20:1

Несмотря на то, что при повышении избытка метанола до 10:1 (мол.) и более начальная скорость образования МЭЖК увеличивается, через 3 часа проведения процесса выход МЭЖК практически не изменяется. Кроме того, использование большого количества метанола приводит к существенному снижению производительности процесса и увеличению энергетических затрат на его регенерацию.

При мольном соотношении метанол:масло равном 6:1 выход МЭЖК через 3 часа проведения процесса достигает 89 % масс. Однако, при этом реакционная масса содержит до 4 % масс. моноглицеридов. Содержание моноглицеридов в биодизеле строго ограничено стандартом EN14214 и не должно превышать 0,8 % масс. Поэтому проводить процесс переэтерификации с шестикратным мольным избытком метанола нецелесообразно.

Таким образом, для проведения процесса переэтерификации оптимальное мольное соотношение метанол:масло составляет 9:1.

## **5.6 Исследование влияния температуры на скорость процесса переэтерификации**

Результаты исследования влияния температуры на процесс переэтерификации рапсового масла метанолом с использованием глицероксида кальция в качестве катализатора представлены на рисунке 5.12 и в приложении П20.

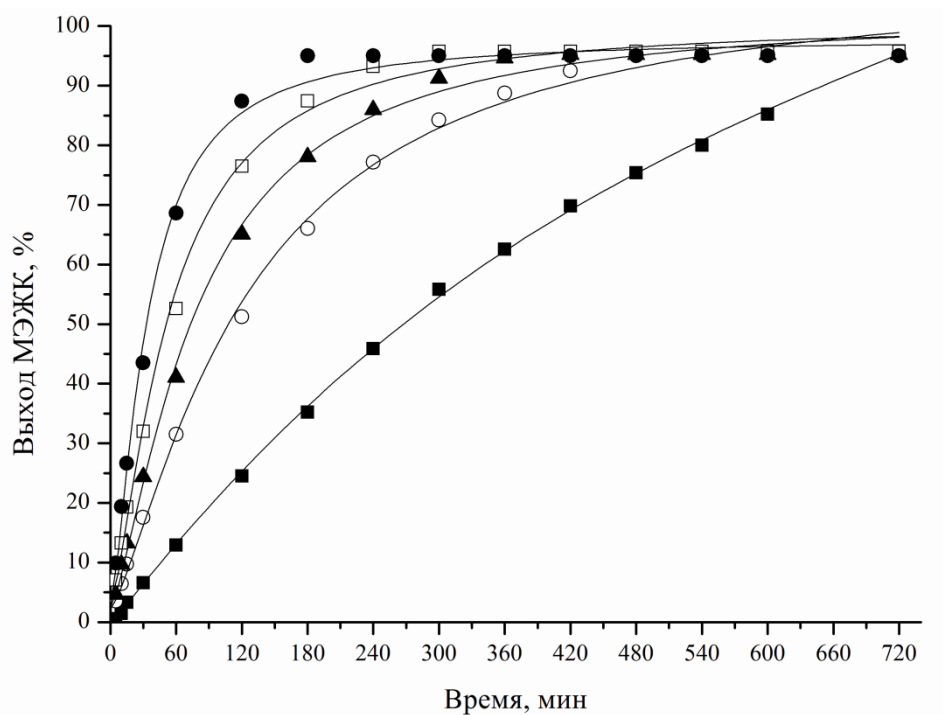


Рис. 5.12. Влияние температуры на выход МЭЖК в реакции переэтерификации. Условия проведения процесса: мольное соотношение – метанол:масло – 9:1; количество катализатора – 1 % масс.

■ – 35 °C; ○ – 45 °C ▲ – 50 °C; □ – 55 °C; ● – 60 °C

Как видно из рисунка 5.12, с увеличением температуры проведения процесса переэтерификации происходит существенное увеличение начальной скорости образования МЭЖК. При температуре 35 °C за 2 часа проведения процесса выход МЭЖК составил всего 24,5 %. Повышение температуры до 60 °C позволило достигнуть за 2 часа выход МЭЖК равный 87 %.

Если проследить зависимость выхода МЭЖК от конверсии масла (рисунок 5.13), можно обнаружить, что данная зависимость для различных температур одинакова. Аналогичная ситуация наблюдается для моно- и диглицеридов. Таким образом, температура проведения процесса переэтерификации влияет только на скорость образования моноглицеридов, диглицеридов и МЭЖК, при этом равновесный выход МЭЖК в данном интервале температур слабо зависит от температуры проведения процесса (рисунок 5.12).

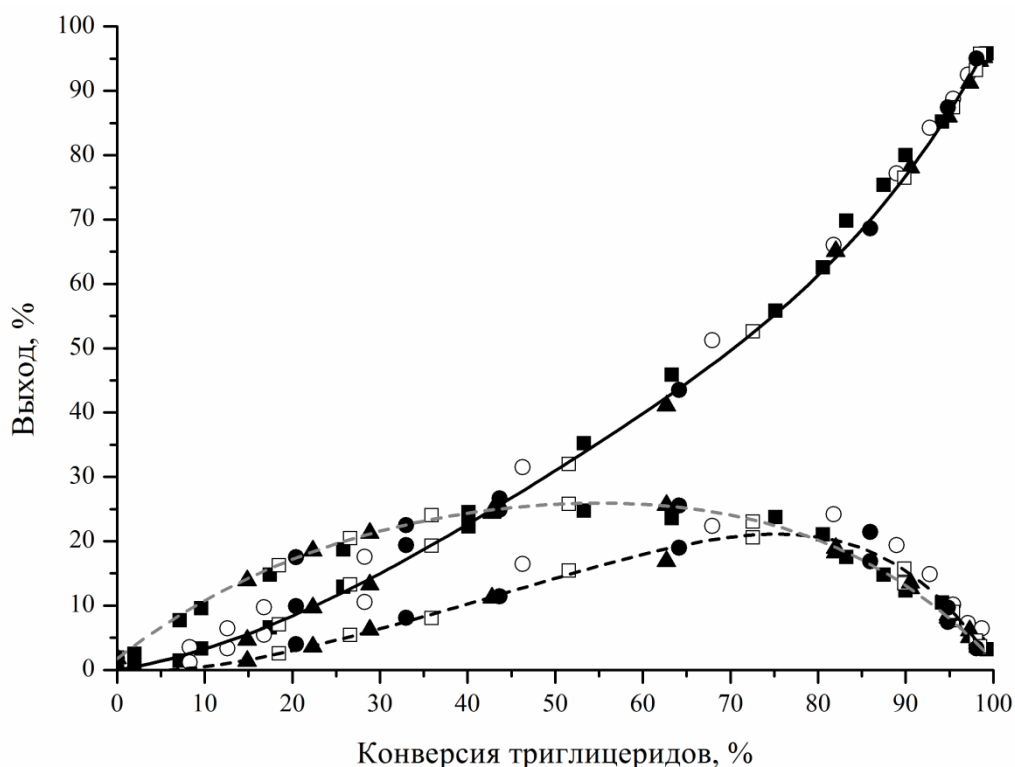


Рис. 5.13 Изменение выхода моноглицеридов, диглицеридов и МЭЖК от конверсии масла. Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1 % масс.

— МЭЖК, --- моноглицериды; --- диглицериды; ■ – 35 °C; ○ – 45 °C; ▲ – 50 °C; □ – 55 °C; ● – 60 °C

### 5.7 Построение кинетической модели процесса переэтерификации рапсового масла метанолом в присутствии глицероксида кальция

Построение кинетической математической модели, описывающей основные закономерностей процесса, прежде всего влияние концентраций исходных веществ и температуры на скорость протекания процесса, является неотъемлемой частью разработки новых технологий, так как позволяет решать ряд основных технологических задач, таких как расчет реакторного оборудования, определение оптимальных условий проведения процесса и др.

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.

Как было показано в разделах 5.2 и 5.6, в диапазоне скоростей перемешивания 400-900 об./мин начальные скорости образования МЭЖК не зависят от интенсивности перемешивания, но при этом существенно зависят от температуры проведения процесса. Таким образом, можно констатировать, что при интенсивности перемешивания 900 об./мин изучаемый процесс переэтерификации будет протекать в кинетической области, т.е. лимитирующей стадией процесса будет химическая реакция.

В разделе 5.3 было показано, что при отсутствии свободных жирных кислот в растительных маслах, количество катализатора не оказывает существенного влияния на скорость образования и выход МЭЖК.

Однако при наличии жирных кислот глицероксид кальция расходуется на образование кальциевых солей, в результате чего при низких концентрациях глицероксида кальция реакция останавливается. Поэтому эксперименты по изучению кинетических закономерностей переэтерификации рафинированного рапсового масла (с содержанием свободных жирных кислот 0,2 % масс.) метанолом проводили в присутствии 1 % масс. от массы масла глицероксида кальция. Этого количества достаточно для нивелирования влияния жирных кислот на скорость реакции.

На основании предполагаемого механизма [54, 58, 59, 274] и экспериментальных данных, полученных при изучении закономерностей протекания процесса переэтерификации, с учетом особенностей реакций, нами были приняты следующие допущения:

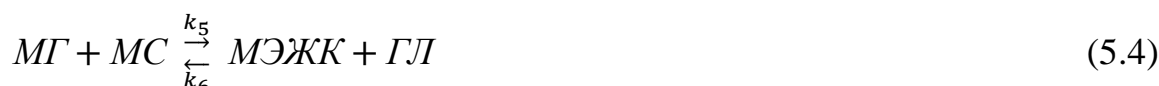
- состав масел не оказывает влияние на массообмен и скорость реакции переэтерификации. Закономерности, полученные при использовании рафинированного рапсового масла, справедливы для масел другого состава;

- при содержании свободных жирных кислот в масле менее 0,2 % масс. и использовании 1 % масс. катализатора от массы масла, свободные жирные кислоты не оказывают влияния на скорость образования и выход МЭЖК;

- при содержании свободных жирных кислот в масле менее 0,2 % масс. увеличение количества катализатора более 1 % масс. от массы масла не оказывает влияния на скорость образования и выход МЭЖК. Концентрация катализатора не входит в кинетические уравнения;

- при температуре проведения процесса переэтерификации менее 60 °С не протекает процесс глицеролиза глицеридов жирных кислот.

Таким образом, процесс переэтерификации масла метанолом можно представить в виде системы последовательных обратимых реакций (формулы 5.2-5.4)



где:  $k_1-k_6$  – константа скорости реакции (л/(моль·мин)).

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

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

$$r_{TG} = \frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][MC] + k_2[ДГ][MЭЖК] \quad (5.5)$$

- скорость образования диглицеридов

$$r_{ДГ} = \frac{d[ДГ]}{dt} = k_1[TG][MC] - k_2[ДГ][MЭЖК] - k_3[ДГ][MC] + k_4[МГ][MЭЖК] \quad (5.6)$$

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

$$r_{МГ} = \frac{d[МГ]}{dt} = k_3[ДГ][MC] - k_4[МГ][MЭЖК] - k_5[МГ][MC] + k_6[ГЛ][MЭЖК] \quad (5.7)$$



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

$$r_{\text{МЭЖК}} = \frac{d[\text{МЭЖК}]}{dt} = k_1[\text{ТГ}][\text{МС}] - k_2[\text{ДГ}][\text{МЭЖК}] + k_3[\text{ДГ}][\text{МС}] - k_4[\text{МГ}][\text{МЭЖК}] + k_5[\text{МГ}][\text{МС}] - k_6[\text{ГЛ}][\text{МЭЖК}] \quad (5.8)$$

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

$$r_{\text{МС}} = \frac{d[\text{МС}]}{dt} = -k_1[\text{ТГ}][\text{МС}] + k_2[\text{ДГ}][\text{МЭЖК}] - k_3[\text{ДГ}][\text{МС}] + k_4[\text{МГ}][\text{МЭЖК}] - k_5[\text{МГ}][\text{МС}] + k_6[\text{ГЛ}][\text{МЭЖК}] \quad (5.9)$$

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

$$r_{\text{ГЛ}} = \frac{d[\text{ГЛ}]}{dt} = k_5[\text{МГ}][\text{МС}] - k_6[\text{ГЛ}][\text{МЭЖК}] \quad (5.10)$$

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. В качестве критерия расчета констант была выбрана минимизация относительной суммы квадратов отклонений расчетных значений концентраций компонентов реакционной смеси от экспериментальных по всем массиву экспериментальных данных. Программа расчета кинетических констант представлена в приложении П 21.

Результаты расчета констант скоростей при различных температурах представлены в таблице 5.2.

## Расчетные значения констант скоростей

Температура, К	Константа скорости реакции, л/(моль·мин)					
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$
308	$0,63 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$4,29 \cdot 10^{-5}$
318	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$3,49 \cdot 10^{-3}$	$4,26 \cdot 10^{-3}$	$3,58 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$
323	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$5,02 \cdot 10^{-3}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$	$0,30 \cdot 10^{-3}$
328	$4,34 \cdot 10^{-3}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$7,24 \cdot 10^{-3}$	$8,13 \cdot 10^{-3}$	$6,48 \cdot 10^{-3}$	$0,41 \cdot 10^{-3}$
333	$5,86 \cdot 10^{-3}$	$3,88 \cdot 10^{-3}$	$10,35 \cdot 10^{-3}$	$10,93 \cdot 10^{-3}$	$8,68 \cdot 10^{-3}$	$0,52 \cdot 10^{-3}$

При описании температурных зависимостей констант скорости реакций использовали уравнение Аррениуса (формула 5.11).

$$k_i = k_{0i} \cdot e^{\frac{-E_{ai}}{RT}} \quad (5.11)$$

где:  $k_{0i}$  – предэкспоненциальный множитель, (л/(моль·мин));

$E_{ai}$  – энергия активации, Дж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);

$T$  – температура, К.

На рисунке 5.14 представлено графическое изображение температурной зависимости констант скоростей, выражаемой уравнением Аррениуса.

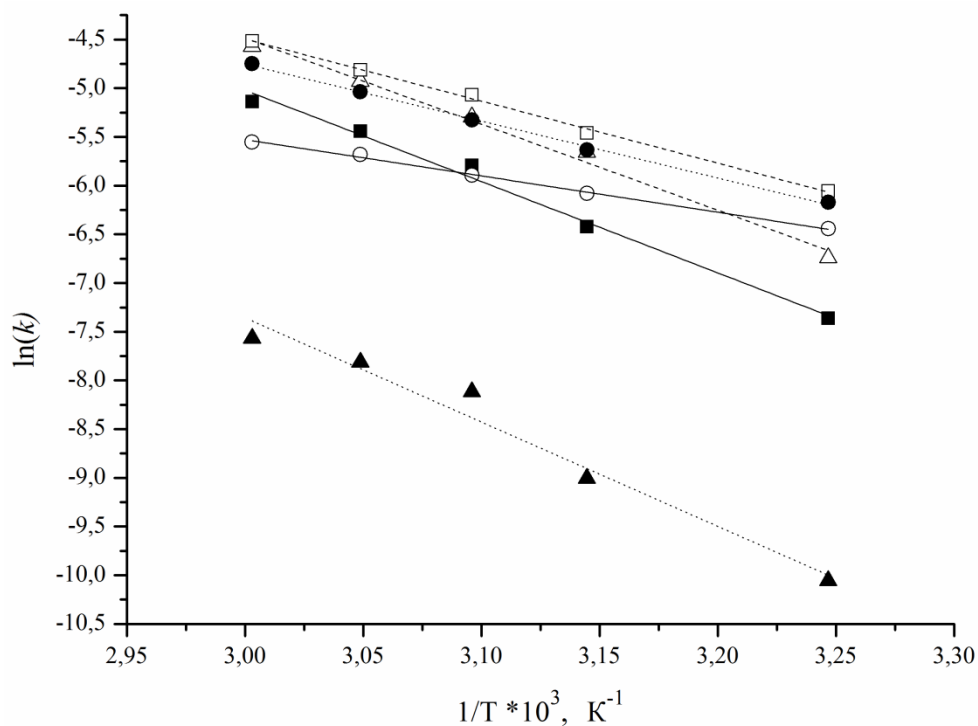


Рис. 5.14 Изменение констант скоростей в зависимости от температуры проведения процесса перэтерификации

■ –  $k_1$ ; ○ –  $k_2$ ; △ –  $k_3$ ; □ –  $k_4$ ; ● –  $k_5$ ; ▲ –  $k_6$

Результаты расчета параметров уравнения Аррениуса представлены в таблице 5.3. Параметры и их доверительные интервалы определены при уровне значимости 0,05 (доверительная вероятность 95 %).

Расчетные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя

Параметр	Значение
$E_{a1}$ , кДж/моль	$77,93 \pm 0,30$
$E_{a2}$ , кДж/моль	$31,05 \pm 0,07$
$E_{a3}$ , кДж/моль	$73,41 \pm 0,18$
$E_{a4}$ , кДж/моль	$52,91 \pm 0,07$
$E_{a5}$ , кДж/моль	$48,62 \pm 0,07$
$E_{a6}$ , кДж/моль	$89,05 \pm 0,61$
$k_{01}$ , л/(моль·мин)	$(1,07 \pm 0,04) \cdot 10^{10}$
$k_{02}$ , л/(моль·мин)	$(2,92 \pm 0,07) \cdot 10^2$
$k_{03}$ , л/(моль·мин)	$(3,59 \pm 0,09) \cdot 10^9$
$k_{04}$ , л/(моль·мин)	$(2,18 \pm 0,06) \cdot 10^6$
$k_{05}$ , л/(моль·мин)	$(3,59 \pm 0,09) \cdot 10^5$
$k_{06}$ , л/(моль·мин)	$(5,76 \pm 0,39) \cdot 10^{10}$

Адекватность полученной кинетической модели процесса переэтерификации растительного масла метанолом в присутствии глицероксида кальция оценивали с помощью критерия Фишера при уровне значимости 0,05 (доверительная вероятность 95 %).

Значение дисперсии воспроизводимости ( $S^2_{\text{воспр.}}$ ) составило 0,0764; дисперсии адекватности ( $S^2_{\text{адекв.}}$ ) - 0,0061. Опытное значение критерия Фишера ( $F_{\text{оп.}}$ ) составило 0,08 при критическом значении критерия Фишера ( $F_{\text{кр.}}$ ) равном 1,79. Поскольку опытное значение критерия Фишера меньше критического, полученные кинетические уравнения адекватно описывают экспериментальные данные.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений концентрации МЭЖК в реакционной смеси представлено на рисунке 5.15. Отклонение расчетных от экспериментальных значений не превышает 10 %.

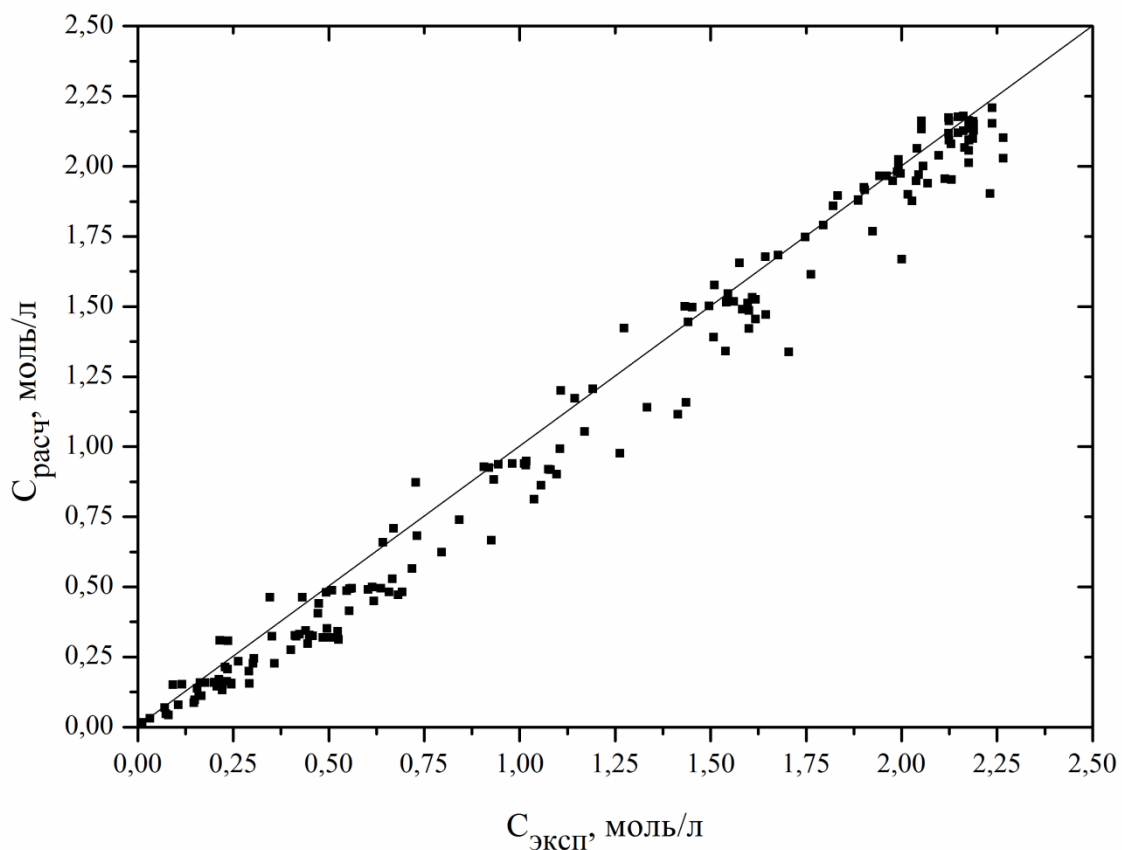


Рис. 5.15 Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций МЭЖК

На базе полученной математической модели была проведена оптимизация режимов проведения процесса переэтерификации рапсового масла метанолом. Результаты оптимизации представлены в таблице 5.4.

Технологические параметры процесса переэтерификации рапсового масла метанолом в присутствии глицероксида кальция

№ п/п	Параметр	Значение
1	Температура, °С	60
2	Мольное соотношение метанол:масло	9:1
3	Концентрация катализатора, % масс. от массы масла - при использовании рафинированного рапсового масла с содержанием СЖК 0,2 % масс. - при использовании нерафинированного рапсового масла с содержанием СЖК 3,0 % масс.	0,8 1,3
4	Длительность процесса переэтерификации, мин	165
5	Выход МЭЖК, %	96,0

На рисунке 5.16 и приложении П 22 представлены результаты сравнения каталитической активности глицероксида кальция, термически активированного оксида кальция и гидроксида натрия в процессе переэтерификации нерафинированного рапсового масла метанолом при условиях, представленных в таблице 5.4.

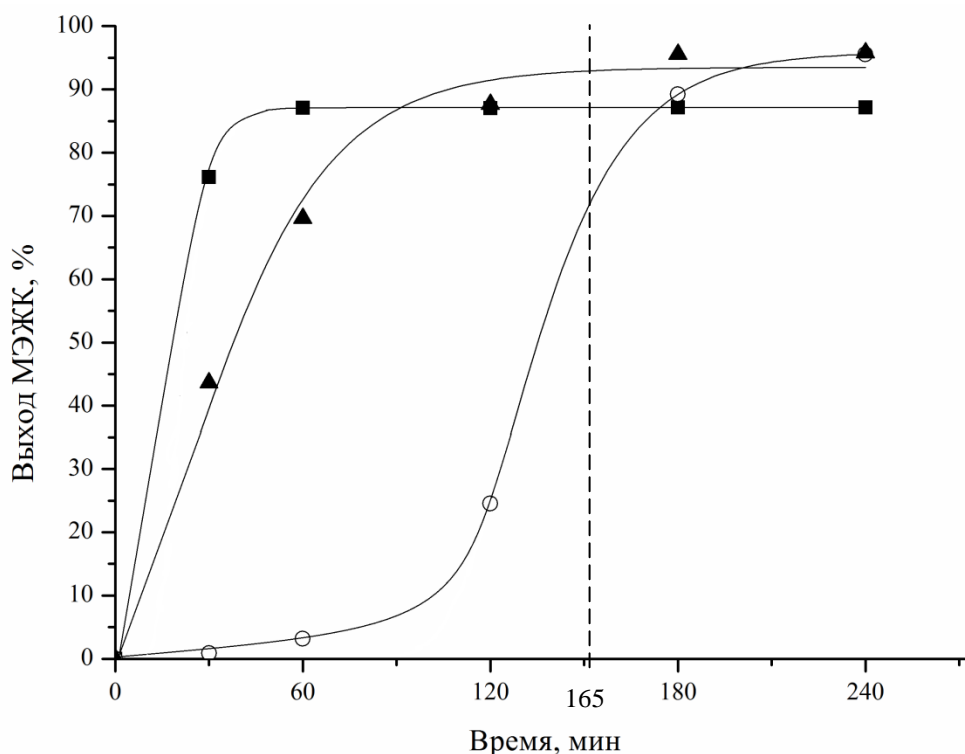


Рис. 5.16 Сравнение каталитической активности глицероксида кальция с традиционными основными катализаторами. Условия процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1; количество катализатора – 1,3 % масс.; температура – 60 °С

■ – гидроксид натрия; ▲ – глицероксид кальция; ○ – оксид кальция, прокаленный при 600 °С

Среди испытанных катализаторов наибольшая скорость переэтерификации нерафинированного рапсового масла метанолом наблюдалась при использовании в качестве катализатора гидроксида натрия. Однако при его использовании выход МЭЖК не превышал 88 %. Низкий выход МЭЖК обусловлен тем, что в присутствии гидроксида натрия эфиры жирных кислот омыляются, при этом на омыление, а также за счет взаимодействия с СЖК, расходуется значительное количество гидроксида, в результате реакция переэтерификации останавливается.

При проведении процесса переэтерификации в присутствии оксида кальция, прокаленного при 600 °С, наблюдался индукционный период, при этом через 165 мин проведения процесса выход МЭЖК составил ~ 80 %. Более длительный индукционный период в ходе переэтерификации нерафинированного рапсового

масла по сравнению с рафинированным маслом (см. раздел 3), по-видимому, связан с расходом образующегося глицероксида кальция при взаимодействии с СЖК.

В отличие от гидроксида натрия и оксида кальция при использовании глицероксида кальция в качестве катализатора в оптимальных условиях проведения процесса выход МЭЖК за 165 мин достиг 97,5 %.



## 6 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА, ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ МЭЖК И ГЛИЦЕРИНА-СЫРЦА

### 6.1 Исследование состава и свойств продуктов переэтерификации, полученных с использованием различных катализаторов

На рисунке 6.1 представлены образцы реакционных смесей после проведения процесса переэтерификации рапсового масла метанолом в присутствии гидроксида натрия, термически активированного оксида кальция и глицероксида кальция.



Рис. 6.1 Реакционные смеси после проведения процесса переэтерификации рапсового масла метанолом

Катализатор: 1 –гидроксид натрия; 2 – оксид кальция; 3 – глицероксид кальция

После проведения процесса переэтерификации в присутствии гидроксида натрия реакционная смесь разделяется на три слоя: верхнюю фазу, обогащенную

МЭЖК, нижнюю фазу, обогащенную глицерином, и промежуточный гелеобразный слой натриевых солей жирных кислот.

После проведения процесса переэтерификации в присутствии оксида кальция реакционная смесь разделяется на фазу МЭЖК и фазу глицерина. При этом оксид кальция в ходе проведения процесса растворяется неполностью, поэтому при расслоении выпадает белый кристаллический осадок. Как показали результаты ИК-спектрометрического анализа, осадок представляет собой смесь оксида и глицероксида кальция (раздел 3).

При использовании в качестве катализатора переэтерификации глицероксида кальция после проведения процесса образуются только две жидкие фазы глицерина и МЭЖК.

В таблице 6.1 представлены результаты исследования состава и физических свойств фаз МЭЖК, полученных после переэтерификации рапсового масла метанолом в присутствии гидроксида натрия, оксида кальция и глицероксида кальция.

Состав и свойства фаз МЭЖК, полученных после переэтерификации  
рапсового масла метанолом

Название показателя	Катализатор		
	Гидроксид натрия	Активированный оксид кальция	Глицероксид кальция
Цветное число, мг J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	156,92	154,14	127,67
Вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	3,69	4,27	3,67
Плотность при 15 °С, г/см <sup>3</sup>	0,877	0,883	0,880
Температура застывания, °С	-11	-20	-15
Массовая доля золы, % масс.	0,14	0,34	0,14
Содержание МЭЖК, % масс.	88,26	88,73	88,98
Содержание ионов Na <sup>+</sup> (Ca <sup>2+</sup> ), мг/кг	5862	4730	2982
Содержание глицерина, % масс.	0,40	0,35	0,45
Содержание метанола, % масс.	4,53	3,38	4,63
Содержание натриевых (кальциевых) солей жирных кислот, % масс.	1,22	4,36	2,28
Содержание триглицеридов, % масс.	1,05	0,84	0,99
Содержание моно- и диглицеридов, % масс.	4,30	2,13	2,43

Как видно из таблицы 6.1, содержание метиловых эфиров в фазах МЭЖК, полученных с использованием различных катализаторов, практически одинаково (~ 88 %). Однако фаза МЭЖК, полученная с использованием гидроксида натрия, содержит значительное количество непрореагировавших глицеридов.

Следует отметить, что при использовании в качестве катализаторов гидроксида натрия и оксида кальция после сжигания МЭЖК образуется большое

количество минерального остатка. При этом наибольшее значение зольности - 0,34 %, было определено для образца, полученного при использовании оксида кальция, что связано с образованием значительных количеств кальциевых солей жирных кислот и глицероксида кальция.

В таблице 6.2 представлены результаты исследования состава и физических свойств фаз глицерина, полученных после переэтерификации рапсового масла метанолом в присутствии различных катализаторов.

Таблица 6.2

Состав и свойства фаз глицерина, полученных после переэтерификации рапсового масла метанолом

Название показателя	Катализатор		
	Гидроксид натрия	Активированный оксид кальция	Глицероксид кальция
Цветное число, мг J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	156	54,24	26,62
Массовая доля золы, % масс.	2,84	0,78	0,22
Содержание глицерина, % масс.	17,87	37,17	42,20
Содержание ионов Na <sup>+</sup> (Ca <sup>2+</sup> ), мг/кг	5843	5303	2556
Содержание МЭЖК, % масс.	29,47	0,98	1,02
Содержание метанола, % масс.	33,55	59,64	54,82

Фаза глицерина, полученная после переэтерификации рапсового масла метанолом с использованием гидроксида натрия, характеризуется более высокой цветностью и зольностью по сравнению с фазами, полученными при использовании оксида кальция и глицероксида кальция (рисунок 6.2). Кроме того, при использовании в качестве катализатора гидроксида натрия после разделения реакционной смеси фаза глицерина содержит значительное количество МЭЖК (~ 29,5 % масс.), непрореагировавших глицеридов жирных кислот (~ 6,1 % масс.) и натриевых солей жирных кислот (~ 12,4 % масс.).



Рис. 6.2 Глицериновые фазы, полученные после переэтерификации рапсового масла метанолом

Катализатор: 1 – гидроксид натрия; 2 – оксид кальция; 3 – глицероксид кальция

При переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии гидроксида натрия образуется значительное количество натриевых солей жирных кислот, концентрация которых в реакционной смеси достигает 6,5 % масс. Натриевые мыла хорошо растворяются в МЭЖК и метаноле, обладают высокой эмульгирующей способностью, приводя к образованию устойчивых микроэмульсий, в результате разделение фаз глицерина и МЭЖК значительно усложняется. Кроме того, по-видимому, наличие солей жирных кислот приводит к существенному увеличению растворимости МЭЖК в фазе глицерина.

При использовании в качестве катализаторов переэтерификации оксида кальция и глицероксида кальция концентрация солей жирных кислот в реакционной смеси не превышает 3,6 и 1,9 % масс. соответственно.

Исследование влияния кальциевых солей жирных кислот на процесс разделения продуктов переэтерификации рапсового масла метанолом проводили по методике, описанной в разделе 2.5.6. Результаты исследования представлены в приложениях П23 и П24.

На рисунке 6.3 представлена диаграмма фазовых состояний в трехкомпонентной системе МЭЖК-глицерин-кальциевые соли жирных кислот при температуре 60 °С.

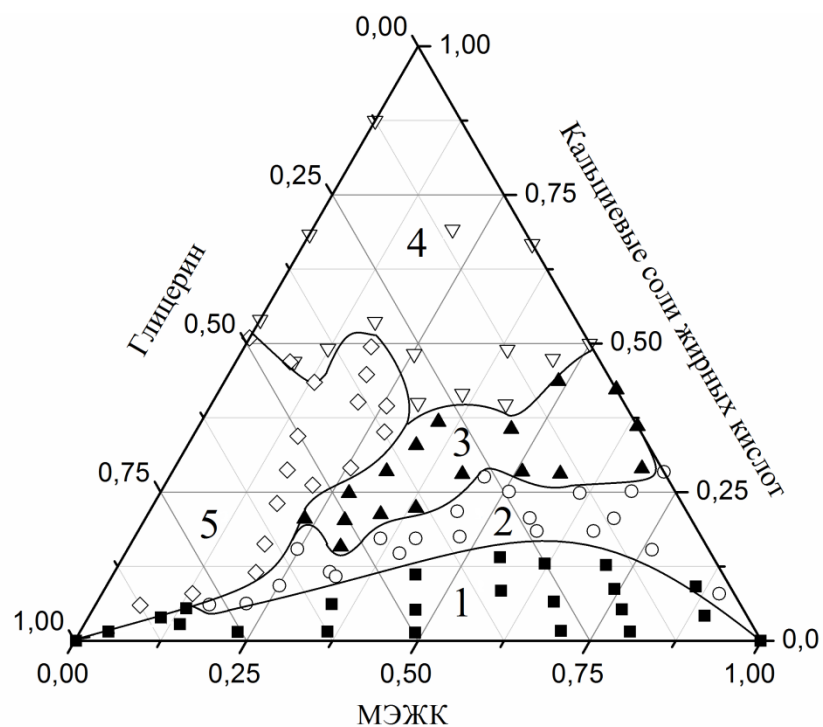


Рис. 6.3 Диаграмма фазовых состояний в трехкомпонентной системе МЭЖК-глицерин-кальциевые соли жирных кислот при 60 °С (массовая доля)

1, 5 – область расслаивания; 2 – область устойчивой эмульсии; 3 – область образования геля; 4 – твердая фаза

В области 1 (рисунок 6.3) происходит разделение фазы МЭЖК от фазы глицерина, при этом кальциевые соли жирных кислот полностью переходят в фазу МЭЖК. Такое разделение характерно для реакционных смесей, полученных при переэтерификации рапсового масла метанолом в присутствии глицероксида кальция при мольном соотношении метанол:масло равном 9:1, когда содержание кальциевых солей жирных кислот в реакционной смеси не превышает 10-15 % масс.

Увеличение содержания кальциевых солей в смеси до 12 % масс. и более приводит к образованию устойчивых эмульсий с вязкостью 45-80 мПа·с (область 2, рисунок 6.3), что существенно затрудняет разделение фазы МЭЖК и фазы глицерина после проведения процесса переэтерификации. При содержании кальциевых солей жирных кислот в смеси более 22 % масс. образуются гелеобразные подвижные эмульсии с вязкостями 3500-100000 мПа·с (область 3,

рисунок 6.3). Дальнейшее увеличение содержания кальциевых солей приводит к образованию твердой фазы (область 4, рисунок 6.3). В области высоких содержаний глицерина при концентрации кальциевых солей жирных кислот в реакционной смеси 10-50 % масс. (область 5, рисунок 6.3) происходит образование двух несмешивающихся фаз – вязкой гелеобразной массы, состоящей из МЭЖК, глицерина и кальциевых солей, и фазы глицерина, содержащей не более 0,2 % масс. МЭЖК.

На рисунке 6.4 представлена диаграмма фазовых состояний в трехкомпонентной смеси МЭЖК-метанол-кальциевые соли жирных кислот при температуре 60 °С.

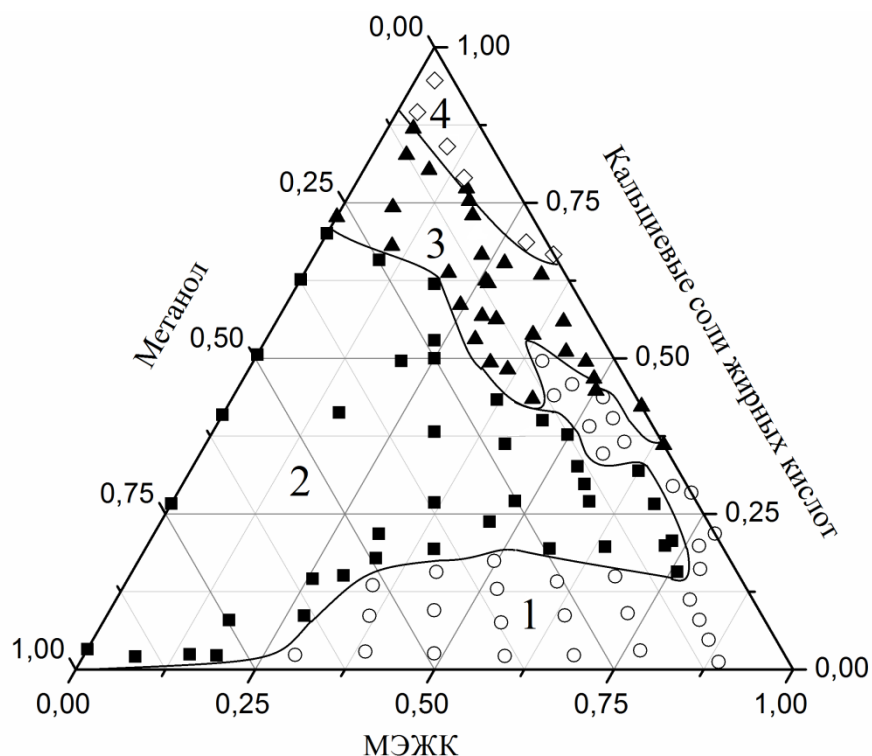


Рис. 6.4 Диаграмма фазовых состояний в трехкомпонентной системе МЭЖК-метанол-кальциевые соли жирных кислот при 60 °С (массовая доля)

1 – область взаимного растворения; 2 – область расслаивания; 3 – область образования геля; 4 – твердая фаза

Метанол и МЭЖК характеризуются высокой взаимной растворимостью. При содержании в трехкомпонентной смеси 25-90 % масс. МЭЖК, 5-70 % масс.

метанола и небольших количеств кальциевых солей (2-15 % масс.) происходит образование гомогенной смеси с вязкостью 0,5-1 мПа·с (область 1, рисунок 6.4). Данной области диаграммы фазовых состояний соответствует состав фазы МЭЖК, образующейся при разделении реакционной смеси после проведения процесса переэтерификации рапсового масла метанолом в присутствии глицероксида кальция при мольном соотношении метанол:масло равном 9:1. При содержании в смеси метанола более 25 % масс. и 25 % масс. кальциевых солей происходит образование двух несмешивающихся фаз: легкую фазу, содержащую метанол и 4-15 % масс. МЭЖК, и тяжелую фазу, представляющую собой смесь кальциевых солей жирных кислот, МЭЖК и метанола (область 2, рисунок 6.4). В области высоких содержаний кальциевых солей жирных кислот 36-80 % масс. происходит образование устойчивых гелеобразных эмульсий с вязкостями от 250 до 10000 мПа·с (область 3, рисунок 6.4). Дальнейшее увеличение содержания кальциевых солей приводит к образованию твердой фазы (область 4, рисунок 6.4).

Таким образом, образующиеся кальциевые соли жирных кислот, в отличие от натриевых солей, практически не растворимы в метаноле и глицерине, поэтому полностью переходят в фазу МЭЖК.

Так как содержание в глицериновой фазе кальциевых солей жирных кислот, улучшающих растворимость МЭЖК в метаноле и глицерине, незначительно, основная часть метиловых эфиров и непрореагировавших глицеридов переходит в фазу МЭЖК. При этом содержание МЭЖК в фазе глицерина не превышает 1 % масс.

Следует также отметить, что при использовании в качестве катализатора переэтерификации оксида кальция значительное количество глицерина расходуется на образование глицероксида кальция, в результате выход глицерина не превышает 62 % масс. от теоретического.

В таблицах 6.3-6.5 представлены материальные балансы стадии переэтерификации рапсового масла метанолом при использовании гидроксида натрия, оксида кальция и глицероксида кальция, составленные на основе результатов анализа состава фаз после разделения реакционных смесей.



Таблица 6.5

Материальный баланс стадии переэтерификации рапсового масла с  
использованием в качестве катализатора гидроксида натрия

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. Масло рапсовое</b>	<b>592,38</b>	<b>75,10</b>	<b>1. МЭЖК слой, в том числе:</b>	<b>490,68</b>	<b>62,21</b>
			– МЭЖК	433,07	88,26
<b>2. Метанол</b>	<b>188,56</b>	<b>23,91</b>	– Глицерин	1,96	0,40
			– Метанол	22,23	4,53
<b>3. NaOH</b>	<b>7,81</b>	<b>0,99</b>	– Щелочь	0,20	0,04
			– Триглицериды	5,16	1,05
			– Моно- и диглицериды	21,09	4,30
			– Натриевые соли жирных кислот	5,97	1,22
			– Прочее	1,00	0,20
			<b>2. Слой натриевых солей жирных кислот</b>	<b>11,52</b>	<b>1,46</b>
			<b>3. Глицериновый слой, в том числе:</b>	<b>274,40</b>	<b>34,79</b>
			– МЭЖК	80,87	29,47
			– Глицерин	49,04	17,87
			– Метанол	92,06	33,55
			– Щелочь	0,86	0,31
			– Триглицериды	4,14	1,51
			– Моно- и диглицериды	12,49	4,55
			– Натриевые соли жирных кислот	34,13	12,44
			– Прочее	0,82	0,30
			<b>4. Потери</b>	<b>12,14</b>	<b>1,54</b>
<b>Итого</b>	<b>788,75</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>788,75</b>	<b>100,00</b>

Таблица 6.6

Материальный баланс стадии переэтерификации рапсового масла с  
использованием в качестве катализатора термически активированного оксида  
кальция

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. Масло рапсовое</b>	<b>591,50</b>	<b>75,08</b>	<b>1. МЭЖК слой, в том числе:</b>	<b>639,36</b>	<b>81,16</b>
			– МЭЖК	567,30	88,73
<b>2. Метанол</b>	<b>188,50</b>	<b>23,93</b>	– Глицерин	2,24	0,35
			– Метанол	21,61	3,38
<b>3. СаО</b>	<b>7,80</b>	<b>0,99</b>	– Глицероксид кальция	0,78	0,12
			– Триглицериды	5,36	0,84
			– Моно- и диглицериды	13,62	2,13
			– Кальциевые соли жирных кислот	27,89	4,36
			– Прочее	0,56	0,09
			<b>2. Осадок (оксид кальция и глицероксид кальция)</b>	<b>17,22</b>	<b>2,19</b>
			<b>3. Глицериновый слой, в том числе:</b>	<b>100,36</b>	<b>12,74</b>
			– МЭЖК	0,98	0,98
			– Глицерин	34,29	34,17
			– Метанол	59,85	59,64
			– Глицероксид кальция	4,07	4,06
			– Триглицериды	0,02	0,02
			– Кальциевые соли жирных кислот	0,76	0,76
			– Прочее	0,37	0,37
			<b>3. Потери</b>	<b>30,86</b>	<b>3,92</b>
<b>Итого</b>	<b>787,80</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>787,80</b>	<b>100,00</b>

Таблица 6.7

Материальный баланс стадии переэтерификации рапсового масла с использованием в качестве катализатора глицероксида кальция

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. Масло рапсовое</b>	<b>591,48</b>	<b>75,10</b>	<b>1. МЭЖК слой, в том числе:</b>	<b>647,70</b>	<b>82,24</b>
			– МЭЖК	576,32	88,98
<b>2. Метанол</b>	<b>188,34</b>	<b>23,91</b>	– Глицерин	2,91	0,45
			– Метанол	29,99	4,63
<b>3. Глицероксид кальция</b>	<b>7,72</b>	<b>0,98</b>	– Глицероксид кальция	0,58	0,09
			– Триглицериды	6,42	0,99
			– Моно- и диглицериды	15,76	2,43
			– Кальциевые соли жирных кислот	14,80	2,28
			– Прочее	0,91	0,14
			<b>2. Глицериновый слой, в том числе:</b>	<b>128,16</b>	<b>16,27</b>
			– МЭЖК	1,31	1,02
			– Глицерин	52,08	41,20
			– Метанол	70,26	54,82
			– Глицероксид кальция	2,46	1,92
			– Триглицериды	0,02	0,02
			– Кальциевые соли жирных кислот	0,69	0,54
			– Прочее	0,62	0,48
			<b>3. Потери</b>	<b>11,68</b>	<b>1,48</b>
<b>Итого</b>	<b>787,54</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>787,54</b>	<b>100,00</b>

## 6.2 Исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в системе МЭЖК-метанол-глицерин

Для расчета технологического оборудования и оптимизации стадии выделения и очистки продуктов переэтерификации, необходима количественная информация по фазовым равновесиям в системах исходных веществ и продуктов реакции переэтерификации растительных масел метанолом.

Результаты исследования фазовых равновесий в системе триглицериды жирных кислот-МЭЖК-метанол представлены в разделе 5.2.

Для системы МЭЖК-метанол-глицерин были изучены равновесия жидкость-жидкость в интервале температур 219-333 К. Полученные экспериментальные данные представлены в приложениях П25 и П26.

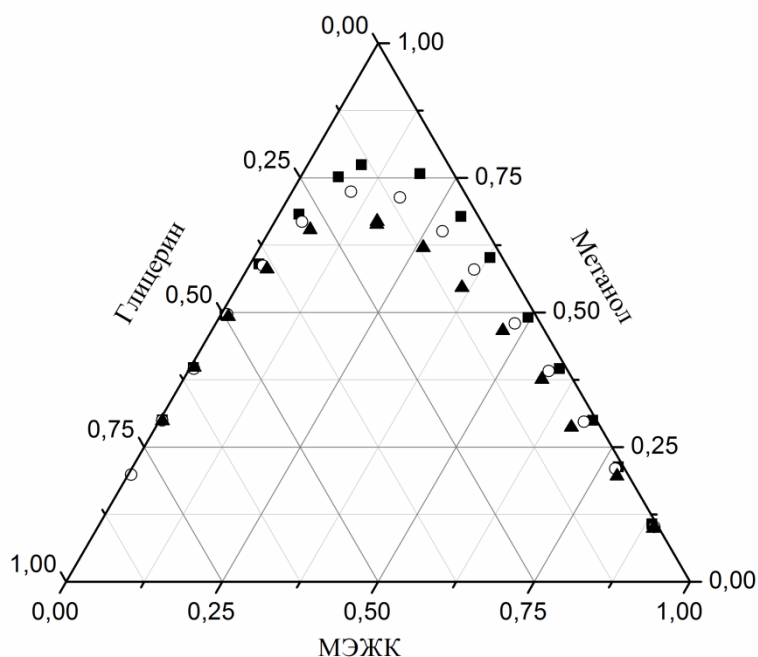


Рис. 6.5 Влияние температуры на область несмешиваемости в системе МЭЖК-метанол-глицерин (массовая доля)

■ – 293 К; ○ – 313 К; ▲ – 333 К

Как видно из рисунка 6.5, система МЭЖК-метанол-глицерин характеризуется низкой взаимной растворимостью компонентов, при этом область несмешиваемости с увеличением температуры изменяется незначительно.

С целью исследования влияния глицероксида кальция на равновесие жидкость-жидкость была определена область несмешиваемости в системе МЭЖК-метанол-глицерин при 333 К с добавкой 500 мг/кг смеси глицероксида кальция, соответствующей количеству катализатора в реакционной системе после проведения процесса переэтерификации (рисунок 6.6).

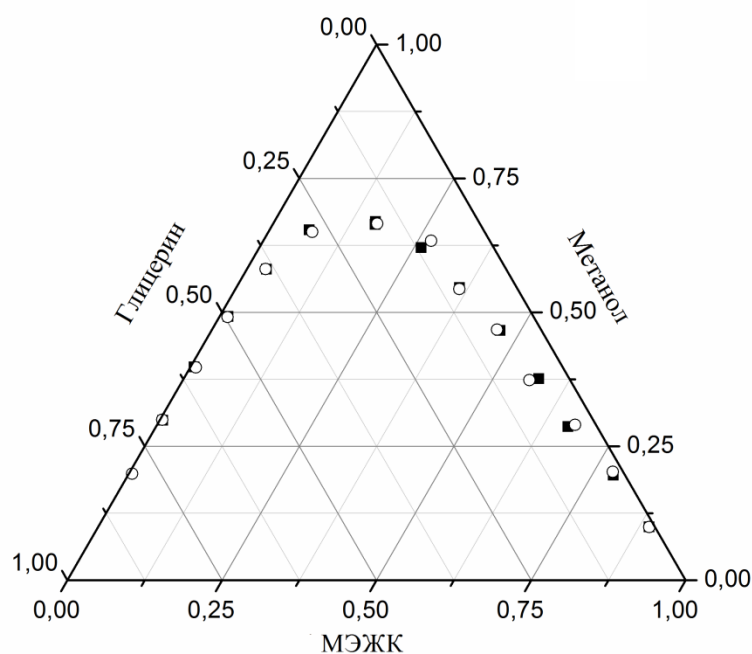


Рис. 6.6 Влияние добавки глицероксида кальция на взаимную растворимость компонентов системы МЭЖК-метанол-глицерин при 333 К (массовая доля)

■ – без добавки глицероксида кальция; ○ – с добавкой 500 мг/кг смеси глицероксида кальция

Как видно из рисунка 6.6 наличие глицероксида кальция не влияет на равновесия жидкость-жидкость в системе МЭЖК-метанол-глицерин.

Полученные экспериментальные данные были обработаны с использованием инструментов системы компьютерного моделирования ChemCad

6.2 с целью нахождения параметров бинарного взаимодействия в системе МЭЖК-метанол-глицерин для уравнения NRTL (формула 5.1).

Расчетные значения параметров бинарного взаимодействия для уравнения NRTL в системе МЭЖК-метанол-глицерин представлены в таблице 6.8.

Таблица 6.8

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

Экспериментальные и расчетные данные для равновесия жидкость-жидкость в системе МЭЖК-метанол-глицерин представлены на рисунках 6.7-6.9.

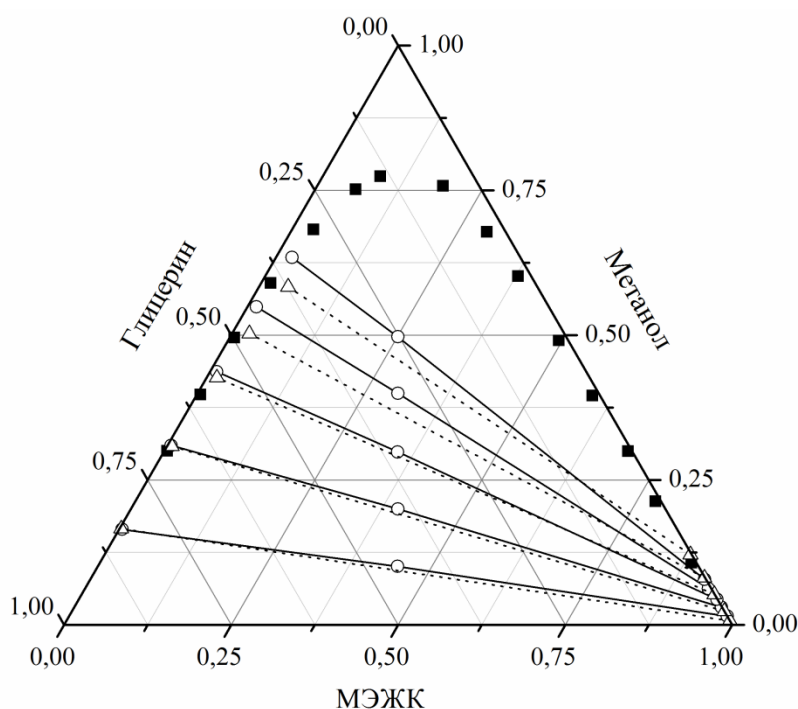


Рис. 6.7 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентной системе МЭЖК-метанол-глицерин при 293 К (массовая доля)

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

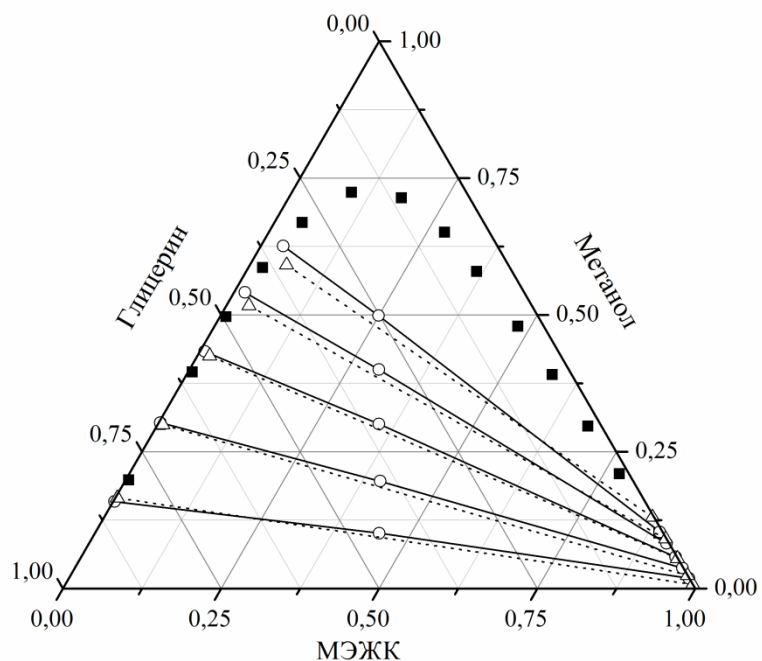


Рис. 6.8 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентной системе МЭЖК-метанол-глицерин при 313 К (массовая доля)

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

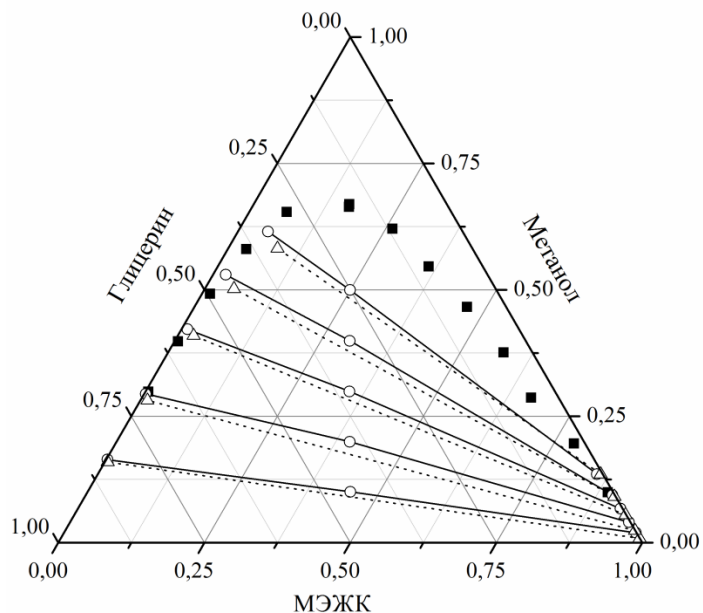


Рис. 6.9 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентной системе МЭЖК-метанол-глицерин при 333 К (массовая доля)

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

Адекватность описания экспериментальных данных по равновесию жидкость-жидкость в системе МЭЖК-метанол-глицерин уравнением NRTL с использованием полученных параметров бинарного взаимодействия оценивали с помощью критерия Фишера при уровне значимости 0,05 (доверительная вероятность 95 %).

Значение дисперсии воспроизводимости ( $S^2_{\text{воспр.}}$ ) составило 1,11; дисперсии адекватности ( $S^2_{\text{адекв.}}$ ) – 2,27. Опытное значение критерия Фишера ( $F_{\text{оп.}}$ ) составило 2,03 при критическом значении ( $F_{\text{кр.}}$ ) равном 2,29. Поскольку опытное значение критерия Фишера меньше критического, уравнение NRTL с использованием полученных параметров бинарного взаимодействия адекватно описывает экспериментальные данные.

### **6.3 Разработка стадии выделения и очистки товарных МЭЖК и глицерина-сырца**

В промышленности после сепарации биодизель для удаления катализатора, солей жирных кислот и глицерина подвергают многократной промывке горячей водой [37, 275-277]. При этом образуется значительное количество промывных вод и существенно снижается производительность процесса. Кроме того, после водной промывки биодизель имеет высокую цветность (~ 120 единиц по йодной шкале), а содержание в нем МЭЖК не превышает 97 %.

Одним из наиболее перспективных направлений использования МЭЖК является их применение в качестве пластификаторов ПВХ. К пластификаторам предъявляются жесткие требования по цветности – не более 40 ед. по шкале Хазена (~ 4 единицы по йодной шкале) (ГОСТ 8728-88). Таким образом, для использования биодизеля в качестве пластификатора необходима его дополнительная очистка.

В настоящее время для удаления цветных примесей из биодизеля предлагаются два основных метода – очистка с использованием ионообменных смол [277-280] и дистилляция [37, 281]. Методы, основанные на ионообменной



очистке биодизеля, требуют использования дорогостоящих ионообменных смол, характеризуются относительно низкой производительностью и приводят к образованию значительного количества сточных вод. По нашему мнению, более предпочтительным является метод очистки, основанный на дистилляции, так как, несмотря на более высокие энергетические затраты, позволяет получать МЭЖК более высокого качества и с большей производительностью.

Таким образом, для выделения и очистки МЭЖК и глицерина-сырца предлагается метод, основанный на нейтрализации реакционной смеси фосфорной кислотой с последующей сепарацией, отгонкой метанола от фазы глицерина и дистилляцией МЭЖК под вакуумом.

### **6.3.1 Стадия нейтрализации**

При обработке фазы МЭЖК, сепарированной после проведения процесса переэтерификации, фосфорной кислотой (55 % масс.) образуются высшие жирные кислоты и нерастворимые фосфаты, выпадающие в осадок.

В таблицах 6.9-6.11 представлены материальные балансы стадии нейтрализации фаз МЭЖК, полученных при использовании в качестве катализаторов переэтерификации гидроксида натрия, оксида кальция и глицероксида кальция.

Таблица 6.9

Материальный баланс стадии нейтрализации фазы МЭЖК, полученной с  
использованием в качестве катализатора гидроксида натрия

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. МЭЖК слой, в том числе:</b>	<b>490,68</b>	<b>99,53</b>	<b>1. МЭЖК после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>481,63</b>	<b>97,70</b>
– МЭЖК	433,07	88,26	– МЭЖК	431,20	89,53
– Глицерин	1,96	0,40	– Глицерин	0,75	0,16
– Метанол	22,23	4,53	– Метанол	19,23	3,99
– Щелочь	0,20	0,04	– Фосфат натрия	0,30	0,06
– Триглицериды	5,16	1,05	– Триглицериды	4,46	0,93
– Моно- и диглицериды	21,09	4,30	– Моно- и диглицериды	19,75	4,10
– Натриевые соли жирных кислот	5,97	1,22	– СЖК	4,86	1,01
– Прочее	1,00	0,20	– Вода	0,29	0,06
			– Прочее	0,78	0,16
<b>2. Ортофосфорная кислота, в том числе:</b>	<b>2,30</b>	<b>0,47</b>			
– Вода	1,04	45,00	<b>2. Осадок, в том числе:</b>	<b>5,68</b>	<b>1,15</b>
– H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,27	55,00	– Фосфат натрия	1,73	30,46
			– МЭЖК	0,64	11,27
			– Глицерин	1,11	19,54
			– Триглицериды	0,42	7,39
			– Моно- и диглицериды	0,53	9,33
			– СЖК	0,51	8,98
			– Вода	0,65	11,44
			– Прочее	0,09	1,58
			<b>3. Потери</b>	<b>5,67</b>	<b>1,15</b>
<b>Итого</b>	<b>492,98</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>492,98</b>	<b>100,00</b>

Таблица 6.10

Материальный баланс стадии нейтрализации фазы МЭЖК, полученной с использованием в качестве катализатора оксида кальция

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. МЭЖК слой, в том числе:</b>	<b>639,36</b>	<b>99,04</b>	<b>1. МЭЖК после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>622,46</b>	<b>96,42</b>
– МЭЖК	567,30	88,73	– МЭЖК	565,76	90,89
– Глицерин	2,24	0,35	– Глицерин	0,95	0,15
– Метанол	21,61	3,38	– Метанол	19,85	3,19
– Триглицериды	5,36	0,84	– Триглицериды	4,09	0,66
– Моно- и диглицериды	13,62	2,13	– Моно- и диглицериды	10,12	1,63
– Кальциевые соли жирных кислот	27,89	4,36	– СЖК	20,60	3,31
– Глицероксид кальция	0,78	0,12	– Фосфат кальция	0,35	0,06
– Прочее	0,56	0,09	– Вода	0,37	0,06
			– Прочее	0,37	0,06
<b>2. Ортофосфорная кислота, в том числе:</b>	<b>6,21</b>	<b>0,96</b>	<b>2. Осадок, в том числе:</b>	<b>21,49</b>	<b>3,33</b>
– Вода	2,80	45,00	– Фосфат кальция	6,41	29,83
– Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub>	3,42	55,00	– МЭЖК	1,62	7,54
			– Глицерин	1,05	4,89
			– Триглицериды	0,61	2,84
			– Моно- и диглицериды	2,56	11,91
			– СЖК	6,59	30,67
			– Вода	2,14	9,96
			– Прочее	0,51	2,37
			<b>3. Потери</b>	<b>1,62</b>	<b>0,25</b>
<b>Итого</b>	<b>645,57</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>645,57</b>	<b>100,00</b>

Таблица 6.11

Материальный баланс стадии нейтрализации фазы МЭЖК, полученной с использованием в качестве катализатора глицероксида кальция

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. МЭЖК слой, в том числе:</b>	<b>647,70</b>	<b>99,32</b>	<b>1. МЭЖК после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>630,49</b>	<b>96,68</b>
– МЭЖК	576,32	88,98	– МЭЖК	575,96	91,35
– Глицерин	2,91	0,45	– Глицерин	0,67	0,11
– Метанол	29,99	4,63	– Метанол	19,18	3,04
– Триглицериды	6,42	0,99	– Триглицериды	5,26	0,83
– Моно- и диглицериды	15,76	2,43	– Моно- и диглицериды	14,72	2,33
– Кальциевые соли жирных кислот	14,80	2,28	– СЖК	13,86	2,20
– Глицероксид кальция	0,58	0,09	– Фосфат кальция	0,26	0,04
– Прочее	0,91	0,14	– Вода	0,36	0,06
			– Прочее	0,23	0,04
<b>2. Ортофосфорная кислота, в том числе:</b>	<b>4,46</b>	<b>0,68</b>	<b>2. Осадок, в том числе:</b>	<b>12,24</b>	<b>1,88</b>
– Вода	2,01	45,00	- Фосфат кальция	4,58	37,42
– Н <sub>3</sub> Р <sub>0</sub> <sub>4</sub>	2,45	55,00	– МЭЖК	0,21	1,72
			– Глицерин	2,12	17,32
			– Триглицериды	1,09	8,91
			– Моно- и диглицериды	0,98	8,01
			– СЖК	0,96	7,83
			– Вода	1,63	13,32
			– Прочее	0,67	5,47
			<b>3. Потери</b>	<b>9,43</b>	<b>1,44</b>
<b>Итого</b>	<b>652,16</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>652,16</b>	<b>100,00</b>

При использовании гидроксида натрия в качестве катализатора переэтерификации фаза МЭЖК после нейтрализации содержит около 5 % масс. три-, ди- и моноглицеридов, в то время как при использовании оксида кальция и глицероксида кальция суммарное содержание глицеридов не превышает 2,2 %.

В таблицах 6.12-6.14 представлены материальные балансы нейтрализации фаз глицерина, полученных с использованием различных катализаторов.

Таблица 6.12

Материальный баланс стадии нейтрализации глицеринового слоя, полученного с использованием в качестве катализатора гидроксида натрия

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. Глицериновый слой, в том числе:</b>	<b>274,40</b>	<b>96,17</b>	<b>1. Глицерин после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>100,92</b>	<b>35,38</b>
– МЭЖК	80,87	29,47	– МЭЖК	0,88	0,87
– Глицерин	49,04	17,87	– Глицерин	39,57	39,21
– Метанол	92,06	33,55	– Метанол	43,52	43,12
– Щелочь	0,86	0,31	– Вода	4,62	4,58
– Триглицериды	4,14	1,51	– Фосфат натрия	3,96	3,92
– Моно- и диглицериды	12,49	4,55	– Моно- и диглицериды	7,59	7,52
– Натриевые соли жирных кислот	34,13	12,44	– Прочее	0,78	0,78
– Прочее	0,82	0,30	<b>2. МЭЖК слой, в том числе:</b>	<b>148,26</b>	<b>51,96</b>
			– МЭЖК	76,72	51,75
			– Глицерин	2,37	1,60
			– Метанол	34,99	23,60
			– СЖК	26,09	17,60
			– Вода	0,09	0,06
			– Триглицериды	4,03	2,72
			– Моно- и диглицериды	2,75	1,85
			– Прочее	1,21	0,82
<b>2. Ортофосфорная кислота, в том числе:</b>	<b>10,92</b>	<b>3,83</b>	<b>3. Осадок, в том числе:</b>	<b>19,15</b>	<b>6,71</b>
– Вода	4,91	45,00	- Фосфат натрия	2,43	12,69
– H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6,01	55,00	– Глицерин	6,79	35,46
			– Вода	0,19	0,99
			– Метанол	1,02	5,32
			– Моно- и диглицериды	1,94	10,13
			– СЖК	6,61	34,53
			– Прочее	0,17	0,89
			<b>4. Потери</b>	<b>16,99</b>	<b>5,95</b>
<b>Итого</b>	<b>285,32</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>285,32</b>	<b>100,00</b>

Таблица 6.13

Материальный баланс стадии нейтрализации глицеринового слоя, полученного с использованием в качестве катализатора оксида кальция

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. Глицериновый слой, в том числе:</b>	<b>100,36</b>	<b>97,29</b>	<b>1. Глицерин после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>84,21</b>	<b>81,62</b>
– МЭЖК	0,98	0,98	– МЭЖК	0,80	0,95
– Глицерин	34,29	34,17	– Глицерин	33,46	39,73
– Метанол	59,85	59,64	– Метанол	46,26	54,94
– Глицероксид кальция	4,07	4,06	– Вода	1,08	1,28
– Триглицериды	0,02	0,02	– Фосфат кальция	1,36	1,61
– Кальциевые соли жирных кислот	0,76	0,76	– СЖК	0,71	0,85
– Прочее	0,37	0,37	– Прочее	0,54	0,64
<b>2. Ортофосфорная кислота, в том числе:</b>	<b>2,80</b>	<b>2,71</b>	<b>2. Осадок, в том числе:</b>	<b>6,22</b>	<b>6,03</b>
– Вода	1,26	45,00	– Фосфат кальция	1,89	30,39
– H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,54	55,00	– Глицерин	2,51	40,35
			– Вода	0,15	2,41
			– Метанол	1,52	24,44
			– СЖК	0,03	0,48
			– Прочее	0,12	1,93
			<b>3. Потери</b>	<b>12,74</b>	<b>12,35</b>
<b>Итого</b>	<b>103,16</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>103,16</b>	<b>100,00</b>

Материальный баланс стадии нейтрализации глицеринового слоя полученного с использованием в качестве катализатора глицероксида кальция

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. Глицериновый слой, в том числе:</b>	<b>128,16</b>	<b>99,46</b>	<b>1. Глицерин после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>118,50</b>	<b>91,96</b>
– МЭЖК	1,31	1,02	– МЭЖК	1,20	1,01
– Глицерин	52,80	41,20	– Глицерин	51,83	43,74
– Метанол	70,26	54,82	– Метанол	63,49	53,58
– Глицероксид кальция	2,46	1,92	– Вода	0,29	0,24
– Триглицериды	0,02	0,02	– Фосфат кальция	0,16	0,13
– Кальциевые соли жирных кислот	0,69	0,54	– СЖК	0,65	0,55
– Прочее	0,62	0,48	– Прочее	0,88	0,74
<b>2. Ортофосфорная кислота, в том числе:</b>	<b>0,70</b>	<b>0,54</b>	<b>2. Осадок, в том числе:</b>	<b>4,14</b>	<b>3,21</b>
– Вода	0,32	45,00	– Фосфат кальция	1,28	30,92
– H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,39	55,00	– Глицерин	1,76	42,51
			– Вода	0,02	0,48
			– Метанол	0,98	23,67
			– СЖК	0,02	0,48
			– Прочее	0,08	1,93
			<b>3. Потери</b>	<b>6,22</b>	<b>4,83</b>
<b>Итого</b>	<b>128,86</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>128,86</b>	<b>100,00</b>

Как уже было отмечено, натриевые соли высших жирных кислот характеризуются высокой эмульгирующей и солубилизирующей способностью. Фаза глицерина, полученная с использованием гидроксида натрия, содержит порядка 12 % масс. натриевых солей, что приводит к существенному увеличению растворимости в ней МЭЖК (до 30 % масс.). При нейтрализации фосфорной кислотой из натриевых солей образуются высшие жирные кислоты,

нерастворимые в глицериновой фазе, и растворимость МЭЖК в фазе глицерина существенно падает. В результате глицерин-сырец, полученный с использованием гидроксида натрия, при нейтрализации разделяется на три фазы: фазу МЭЖК, фазу глицерина и фосфаты, выпадающие в виде осадка.

При нейтрализации глицериновых фаз, полученных с использованием катализаторов на основе кальция, фазы МЭЖК не образуется, а выпадает только осадок нерастворимых фосфатов. При этом наименьшее количество осадка было получено при нейтрализации глицерина-сырца, полученного с использованием глицероксида кальция.

Следует также отметить, что наибольшее количество фосфорной кислоты расходуется при нейтрализации фазы глицерина, полученной при использовании гидроксида натрия в качестве катализатора переэтерификации. При этом образуется значительно большее количество воды, что приводит к разбавлению глицерина-сырца и, соответственно, увеличению затрат на его переработку.

Сравнительный анализ материальных балансов нейтрализации реакционной массы (таблицы 6.9-6.14) показал, что при нейтрализации продуктов реакции переэтерификации, полученных с использованием глицероксида кальция, образуется наименьшее количество осадка. Это связано с тем, что при проведении процесса переэтерификации в присутствии глицероксида кальция содержание катионов в реакционной смеси минимально  $\sim 2,6$  мг/г, в то время как при использовании гидроксида натрия и оксида кальция содержание катионов достигает 5,8 мг/г и 5,4 мг/г, соответственно.

Для повышения производительности процесса очистки исследована возможность проведения стадии нейтрализации реакционной массы, полученной после переэтерификации рапсового масла метанолом в присутствии глицероксида кальция, без предварительной сепарации фазы МЭЖК и фазы глицерина. Материальный баланс, составленный на основе анализа составов продуктов нейтрализации, представлен в таблице 6.15.



Таблица 6.15

Материальный баланс стадии нейтрализации реакционной смеси после  
переэтерификации с использованием в качестве катализатора глицероксида

кальция

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
1	2	3	4	5	6
<b>1. Реакционная смесь, в том числе:</b>	<b>776,27</b>	<b>99,34</b>	<b>1. МЭЖК после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>630,89</b>	<b>80,74</b>
– МЭЖК	578,35	74,50	– МЭЖК	576,26	91,34
– Глицерин	56,09	7,23	– Глицерин	0,62	0,10
– Метанол	100,15	12,90	– Метанол	19,31	3,06
– Глицероксид кальция	3,16	0,41	– Фосфат кальция	0,23	0,04
– Триглицериды	6,14	0,79	– Триглицериды	5,17	0,82
– Моно- и диглицериды	15,63	2,01	– Моно- и диглицерины	14,71	2,33
– Кальциевые соли жирных кислот	15,32	1,97	– СЖК	13,89	2,20
– Прочее	1,43	0,18	– Вода	0,42	0,07
			– Прочее	0,28	0,04
<b>2. Ортофосфорная кислота, в том числе:</b>	<b>5,19</b>	<b>0,66</b>	<b>2. Глицерин после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>118,65</b>	<b>15,18</b>
– Вода	2,34	45,00	– МЭЖК	1,19	1,00
– H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,85	55,00	– Глицерин	51,96	43,79
			– Метанол	63,51	53,53
			– Вода	0,28	0,24
			– Фосфат кальция	0,19	0,16
			– СЖК	0,63	0,53
			– Прочее	0,89	0,75

Продолжение таблицы 6.15

1	2	3	4	5	6
			<b>3. Осадок, в том числе:</b>	<b>16,42</b>	<b>2,10</b>
			– Фосфат кальция	5,87	35,75
			– МЭЖК	0,19	1,16
			– Глицерин	4,08	24,85
			– Вода	1,63	9,93
			– Метанол	1,01	6,15
			– СЖК	0,97	5,91
			– Триглицериды	1,02	6,21
			– Моно- и диглицериды	0,91	5,54
			– Прочее	0,74	4,50
			<b>4. Потери</b>	<b>15,50</b>	<b>1,98</b>
<b>Итого</b>	<b>781,46</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>781,46</b>	<b>100,00</b>

Сравнительный анализ материального баланса нейтрализации реакционной массы без сепарации (таблица 6.15) и материальных балансов нейтрализации сепарированных фаз МЭЖК и глицерина (таблицы 6.11 и 6.14) показал, что предварительная сепарация не влияет на расход фосфорной кислоты и выход фаз МЭЖК и глицерина-сырца. Таким образом, после проведения процесса переэтерификации предлагается проводить нейтрализацию реакционной смеси без ее предварительной сепарации, это позволит уменьшить количество операций, существенно повысить производительность процесса и снизить количество необходимого емкостного оборудования.

### 6.3.2 Вакуумная дистилляция 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.

В таблицах 6.16-6.18 представлены материальные балансы стадии вакуумной дистилляции МЭЖК.

Таблица 6.16

Материальный баланс стадии вакуумной дистилляции МЭЖК, полученных с использованием в качестве катализатора гидроксида натрия

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. МЭЖК после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>481,63</b>	<b>100,00</b>	<b>1. Метанол</b>	<b>17,86</b>	<b>3,71</b>
– МЭЖК	431,20	89,53	<b>2. МЭЖК после дистилляции, в том числе:</b>	<b>430,47</b>	<b>89,38</b>
– Глицерин	0,75	0,16	– МЭЖК	429,61	99,80
– Метанол	19,23	3,99	– Глицерин	0,21	0,05
– Вода	0,29	0,06	– Метанол	0,02	0,01
– Фосфат натрия	0,30	0,06	– Фосфат натрия	0,02	0,00
– Триглицериды	4,46	0,93	– Прочее	0,62	0,14
– Моно- и диглицериды	19,75	4,10	<b>3. Кубовый остаток</b>	<b>31,37</b>	<b>6,51</b>
– СЖК	4,86	1,01	<b>4. Потери</b>	<b>1,93</b>	<b>0,40</b>
– Прочее	0,78	0,16			
<b>Итого</b>	<b>481,63</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>481,63</b>	<b>100,00</b>

Таблица 6.17

Материальный баланс стадии вакуумной дистилляции МЭЖК, полученных с использованием в качестве катализатора оксида кальция

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. МЭЖК после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>622,46</b>	<b>100,00</b>	<b>1. Метанол</b>	<b>17,85</b>	<b>2,87</b>
– МЭЖК	565,76	90,89	<b>2. МЭЖК после дистилляции, в том числе:</b>	<b>564,94</b>	<b>90,76</b>
– Глицерин	0,95	0,15	– МЭЖК	563,81	99,80
– Метанол	19,85	3,19	– Глицерин	0,27	0,05
– Вода	0,37	0,06	– Метанол	0,03	0,01
– Фосфат кальция	0,35	0,06	– Фосфат кальция	0,02	0,00
– Триглицериды	4,09	0,66	– Прочее	0,81	0,14
– Моно- и диглицериды	10,12	1,63	<b>3. Кубовый остаток</b>	<b>36,78</b>	<b>5,91</b>
– СЖК	20,60	3,31	<b>4. Потери</b>	<b>2,90</b>	<b>0,47</b>
– Прочее	0,37	0,06			
<b>Итого</b>	<b>622,46</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>622,46</b>	<b>100,00</b>

Материальный баланс стадии вакуумной дистилляции МЭЖК, полученных с использованием в качестве катализатора глицероксида кальция

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. МЭЖК после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>630,49</b>	<b>100,00</b>	<b>1. Метанол</b>	<b>18,98</b>	<b>3,01</b>
– МЭЖК	575,96	91,35	<b>2. МЭЖК после дистилляции, в том числе:</b>	<b>573,27</b>	<b>90,92</b>
– Глицерин	0,67	0,11	– МЭЖК	572,12	99,80
– Метанол	19,18	3,04	– Глицерин	0,28	0,05
– Вода	0,36	0,06	– Метанол	0,03	0,01
– Фосфат кальция	0,26	0,04	– Фосфат кальция	0,02	0,00
– Триглицериды	5,26	0,83	– Прочее	0,82	0,14
– Моно- и диглицериды	14,72	2,33	<b>3. Кубовый остаток</b>	<b>35,18</b>	<b>5,58</b>
– СЖК	13,86	2,20	<b>4. Потери</b>	<b>3,07</b>	<b>0,49</b>
– Прочее	0,23	0,04			
<b>Итого</b>	<b>630,49</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>630,49</b>	<b>100,00</b>

Внешний вид полученных после дистилляции образцов МЭЖК представлен на рисунке 6.10.

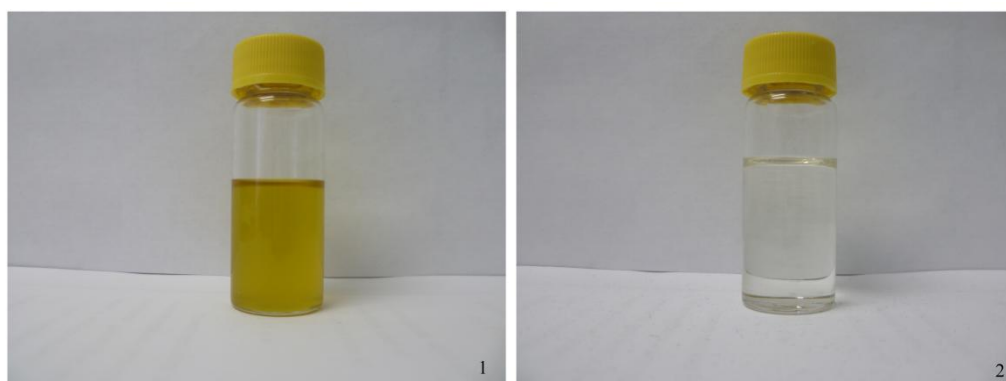


Рис. 6.10 МЭЖК, полученные с использованием в качестве катализатора глицероксида кальция

1 – после нейтрализации, 2 – после вакуумной дистилляции

В таблице 6.19 представлены результаты исследования состава и физических свойств полученных дистиллированных МЭЖК.

Таблица 6.19

Состав и свойства дистиллированных МЭЖК

Название показателя	Катализатор			ASTM D 6751
	Гидроксид натрия	Активированный оксид кальция	Глицероксид кальция	
Цветное число, мг J <sub>2</sub> /100 см <sup>3</sup>	2	1	0,39	120
Вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	3,69	3,65	3,67	1,9-6,0
Плотность при 15 °С, г/см <sup>3</sup>	0,875	0,873	0,876	0,86-0,9
Температура застывания, °С	-2	-2	-2	0
Кислотное число, мг КОН/г	0,1	0,1	0,1	0,8
Массовая доля золы, % масс.	0,004	0,004	0,004	0,01
Содержание МЭЖК, % масс.	99,5	99,8	99,8	96,5
Содержание ионов Na <sup>+</sup> (Ca <sup>2+</sup> ), мг/кг	5	5	5	5
Содержание глицерина, % масс.	0,10	0,10	0,08	0,24
Содержание метанола, % масс.	0,007	0,008	0,005	0,2

Как видно из таблицы 6.19, образцы дистиллированных МЭЖК, полученные с использованием гидроксида натрия, оксида кальция и глицероксида кальция полностью удовлетворяют требованиям ASTM D 6751, предъявляемым к биодизельному топливу, а также требованиям к пластификаторам ГОСТ 8728-88.

Однако при использовании глицероксида кальция стадия выделения и очистки товарных МЭЖК требует меньших энергетических затрат. При этом образуется меньшее количество отходов – 90 кг/т, в то время как при использовании оксида кальция и гидроксида натрия образуется 110-160 кг/т отходов.

### 6.3.3 Отгонка метанола из глицерина-сырца

Материальные балансы стадии отгонки метанола из глицерина-сырца представлены в таблицах 6.20-6.22.

Таблица 6.20

Материальный баланс стадии отгонки метанола из глицерина-сырца, полученного с использованием в качестве катализатора гидроксида натрия

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. Глицерин после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>100,92</b>	<b>100,00</b>	<b>1. Метанол после дистилляции, в том числе:</b>	<b>41,06</b>	<b>40,69</b>
– МЭЖК	0,88	0,87	– Метанол	76,72	99,50
– Глицерин	39,57	39,21	– Вода	0,21	0,50
– Метанол	43,52	43,12			
– Вода	4,62	4,58			
– Фосфат натрия	3,96	3,92	<b>2. Глицерин-сырец, в том числе:</b>	<b>55,63</b>	<b>55,12</b>
– Моно- и диглицериды	7,59	7,52	– МЭЖК	0,70	1,25
– Прочее	0,78	0,78	– Глицерин	38,95	70,02
			– Метанол	0,04	0,08
			– Вода	4,41	7,93
			– Фосфат натрия	3,96	7,12
			– Моно- и диглицериды	7,35	13,21
			– Прочее	0,22	0,39
			<b>3. Потери</b>	<b>4,23</b>	<b>4,19</b>
<b>Итого</b>	<b>100,92</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>100,92</b>	<b>100,00</b>



Таблица 6.21

Материальный баланс стадии отгонки метанола из глицерина-сырца, полученного с использованием в качестве катализатора оксида кальция

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. Глицерин после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>84,21</b>	<b>100,00</b>	<b>1. Метанол после дистилляции, в том числе:</b>	<b>40,34</b>	<b>47,91</b>
– МЭЖК	0,80	0,95	– Метанол	40,14	99,50
– Глицерин	33,46	39,73	– Вода	0,20	0,50
– Метанол	46,26	54,94			
– Вода	1,08	1,28	<b>2. Глицерин-сырец, в том числе:</b>	<b>35,97</b>	<b>42,71</b>
– Фосфат кальция	1,36	1,61	– МЭЖК	0,23	0,63
– СЖК	0,71	0,85	– Глицерин	33,05	91,89
– Прочее	0,54	0,64	– Метанол	0,02	0,07
			– Вода	0,88	2,44
			– Фосфат кальция	1,17	3,24
			– СЖК	0,33	0,91
			– Прочее	0,30	0,82
			<b>3. МЭЖК слой, в том числе:</b>	<b>1,09</b>	<b>1,30</b>
			– МЭЖК	0,54	49,57
			– СЖК	0,37	34,12
			– Прочее	0,18	16,31
			<b>4. Потери</b>	<b>6,81</b>	<b>8,08</b>
<b>Итого</b>	<b>84,21</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>84,21</b>	<b>100,00</b>

Таблица 6.22

Материальный баланс стадии отгонки метанола из глицерина-сырца, полученного с использованием в качестве катализатора глицероксида кальция

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.	Наименование веществ	Масса, г	Содержание, % масс.
<b>1. Глицерин после нейтрализации, в том числе:</b>	<b>118,50</b>	<b>100,00</b>	<b>1. Метанол после дистилляции, в том числе:</b>	<b>59,34</b>	<b>50,08</b>
– МЭЖК	1,20	1,01	– Метанол	59,16	99,70
– Глицерин	51,83	43,74	– Вода	0,18	0,30
– Метанол	63,49	53,58			
– Вода	0,29	0,24	<b>2. Глицерин-сырец, в том числе:</b>	<b>52,80</b>	<b>44,55</b>
– Фосфат кальция	0,16	0,13	– МЭЖК	0,54	1,02
– СЖК	0,65	0,55	– Глицерин	51,53	97,60
– Прочее	0,88	0,74	– Метанол	0,04	0,07
			– Вода	0,11	0,21
			– Фосфат кальция	0,16	0,30
			– СЖК	0,29	0,55
			– Прочее	0,13	0,25
			<b>3. МЭЖК слой, в том числе:</b>	<b>1,12</b>	<b>0,94</b>
			– МЭЖК	0,56	49,84
			– СЖК	0,36	32,12
			– Прочее	0,20	18,04
			<b>4. Потери</b>	<b>5,25</b>	<b>4,43</b>
<b>Итого</b>	<b>118,50</b>	<b>100,00</b>	<b>Итого</b>	<b>118,50</b>	<b>100,00</b>

Внешний вид полученных после отгонки метанола образцов глицерина-сырца представлен на рисунке 6.11.



Рис. 6.11 Образцы глицерина-сырца, полученные после отгонки метанола  
 Катализатор: 1 – гидроксид натрия; 2 – оксид кальция; 3 – глицероксид кальция

В таблице 6.23 представлены результаты исследования состава и физических свойств образцов глицерина-сырца, полученных после отгонки метанола.

Таблица 6.23

Состав и свойства глицерина-сырца после отгонки метанола

Название показателя	Катализатор			Норма ГОСТ 6823- 2000
	Гидроксид натрия	Активирован ный оксид кальция	Глицерок сид кальция	
Цветное число, мг $J_2/100 \text{ см}^3$	154	58	38	
Массовая доля золы, % масс.	7,12	3,24	0,30	3
Содержание глицерина, % масс.	70,02	91,89	97,60	82
Содержание МЭЖК, % масс.	1,25	0,63	1,02	3
Содержание метанола, % масс.	0,08	0,07	0,07	0,1
Содержание воды, % масс.	7,93	2,44	0,21	6

Как видно из таблицы 6.23, образцы глицерина-сырца, полученные при использовании в качестве катализаторов оксида кальция и глицероксида кальция, существенно превосходят требования ГОСТ 6823-2000. При этом наименьшее число примесей содержится в глицерине, полученном при использовании глицероксида кальция.

Глицерин-сырец, полученный при использовании гидроксида натрия, не удовлетворяет требованиям ГОСТ 6823-2000. При этом сырец имеет высокую цветность и содержит значительное количество неорганических солей и органических примесей, что существенно усложняет и удорожает его дальнейшую переработку.

#### **6.4 Разработка технологической схемы процесса получения товарных МЭЖК и глицерина-сырца**

На основании полученных данных по процессу модифицирования оксида кальция глицерином, закономерностям процесса переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии катализатора – глицероксида кальция, анализа состава реакционных смесей и исследования закономерностей стадии выделения и очистки продуктов переэтерификации разработаны принципиальные технологические схемы процесса получения глицероксида кальция, товарных МЭЖК и глицерина-сырца, представленные на рисунках 6.12 и 6.13.

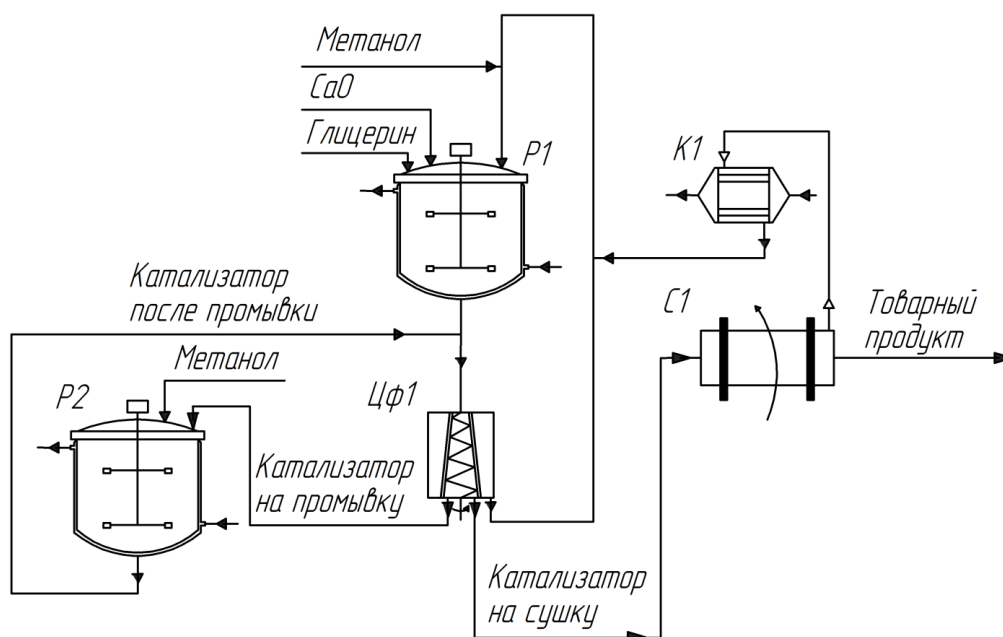


Рис. 6.12 Принципиальная технологическая схема получения глицероксида кальция

P1 – реактор синтеза глицероксида кальция; P2 – реактор промывки катализатора; С1 – барабанная сушилка с вращающимся барабаном; Цф1 – центрифуга непрерывного действия со шнековой выгрузкой осадка; К1 – конденсатор.

Метанол, глицерин и коммерческий неактивированный оксид кальция вместе с рециркулирующими потоками поступают в реактор с рубашкой P1 оборудованный турбинной мешалкой. После стадии синтеза образовавшаяся суспензия направляется в центрифугу непрерывного действия со шнековой выгрузкой осадка для отделения катализатора от метанола и глицерина. Полученный глицероксид кальция промывают метанолом в реакторе P2 для удаления поверхностно адсорбированного глицерина и затем снова направляют на центрифугирование. Глицероксид кальция сушат в сушилке барабанного типа с вращающимся барабаном.

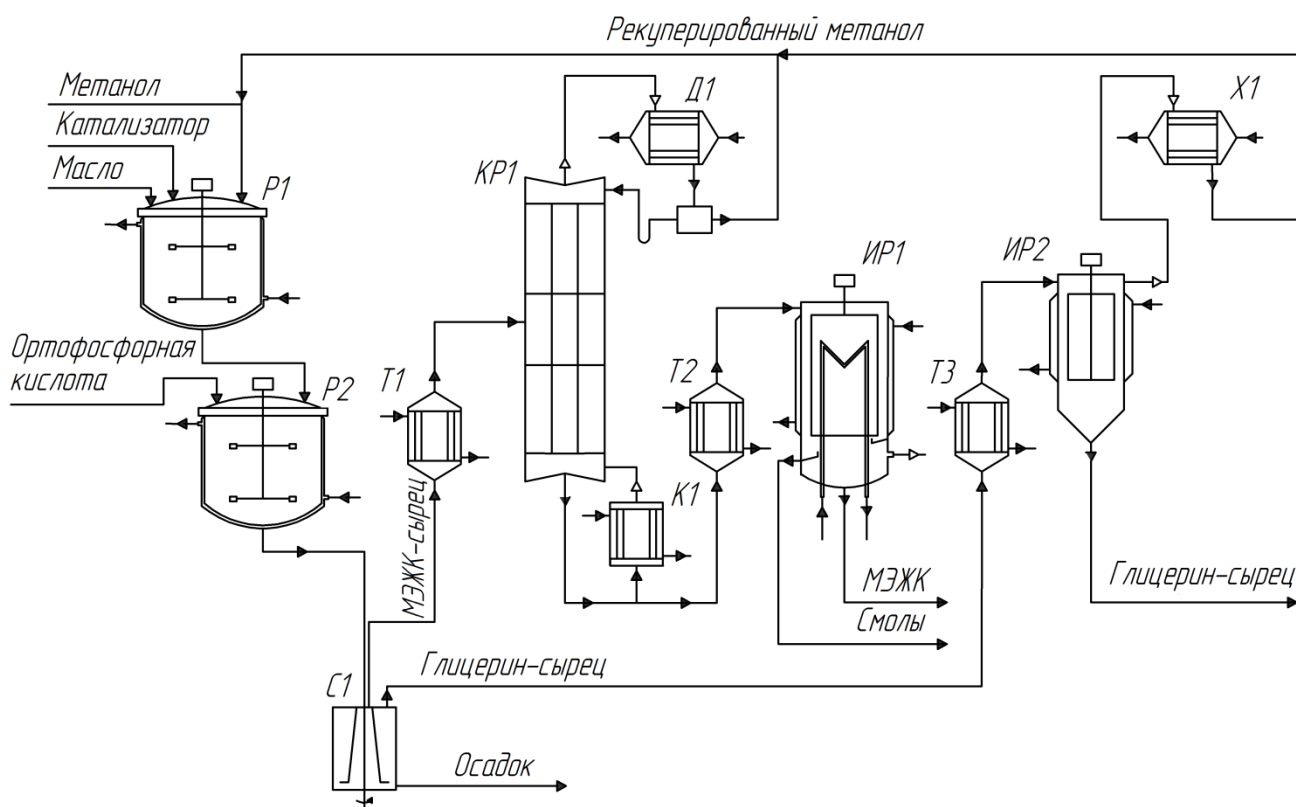


Рис. 6.13 Принципиальная технологическая схема получения товарных МЭЖК и глицерина-сырца

P1 – реактор переэтерификации; P2 – нейтрализатор; C1 – трехфазный сепаратор; T1-3 – теплообменники-подогреватели; KP1 – колонна выделения метанола; K1 – ребойлер; Д1 – дефлегматор; ИП1-2 – роторно-пленочный испаритель; X1 – конденсатор.

Метанол, растительное масло и глицероксид кальция вместе с рециркулирующими потоками поступают в реактор с рубашкой P1 оборудованный турбинной мешалкой. Реакционная масса после реактора P1, состоящая из МЭЖК, глицерина, метанола, кальциевых солей жирных кислот и остатка катализатора проходит стадию нейтрализации в реакторе P2, при этом образуются нерастворимые в реакционной смеси фосфаты кальция. Образовавшаяся суспензия поступает в трехфазный сепаратор C1.

В качестве трехфазного сепаратора предлагается использовать сопловый сепаратор, характеризующийся высокой эффективностью, надежностью и

простотой конструкции [282]. Сепаратор оснащается тарельчатым барабаном с соплами по его периферии, через которые непрерывно выгружается концентрат. Продукты реакции переэтерификации проходят через впускную камеру барабана, разгоняются при помощи лопастей, и равномерными потоками проходят через два разных восходящих канала. Объем осветленной жидкости может регулироваться в определенных пределах при дросселировании. Отделенные твердые вещества (концентрат) непрерывно выгружаются через сопла в сборник концентрата. Требуемая концентрация может быть отрегулирована путем замены (калибровки) сопел и регулировки пропускной способности.

Отделенные в сепараторе С1 от реакционной массы глицерин с метанолом поступают в роторно-пленочный испаритель ИР2 [283]. Подаваемая смесь равномерно распределяется ротором и его щетками поверх нагревающей поверхности, формируя тонкую жидкую пленку равномерной толщины. По краям лопастей ротора и щеток образуются высокотурбулентные завихрения, которые интенсивно перемешивают и взбалтывают смесь в момент ее контакта с нагревающей поверхностью, тем самым обеспечивая высокоэффективную теплопередачу с одновременным постоянным возобновлением пленки из подаваемой смеси, что способствует равномерному нагреванию и короткому времени нахождения материала в зоне нагрева. Благодаря высокотурбулентной пленке и большой разнице температур достигается высокий процент выпаривания метанола из глицерина-сырца. Дистиллированный метанол после роторно-пленочного испарителя ИР2 охлаждается и поступает на стадию переэтерификации в реактор Р1.

Отделенные в сепараторе С1 МЭЖК поступают в колонну отгонки метанола КР1. В дистилляте колонны КР1 отбирают метанол, который затем поступает в реактор Р1, а из куба колонны КР1 отводится МЭЖК с примесями СЖК, три-, ди- и моноглицеридов, которые затем поступают на разделение в роторно-пленочный испаритель со встроенным конденсатором ИР1.

Испаритель со встроенным конденсатором работает по принципу схожему с принципом работы роторно-пленочный испарителя [283]. Основное отличие

состоит в том, что испарительная камера дополнительно снабжена встроенным внутренним конденсатором. Это приводит к тому, что расстояние между нагревающей и конденсирующей поверхностями становится экстремально малым, минимизируя таким образом падение давления, возникающее во время режима конденсации. Применение данного испарителя позволяет проводить тонкую вакуумную дистилляцию с рабочим давлением на нагревающей поверхности в пределах до 0,001 мбар. В дистилляте испарителя ИР1 отбирается товарный МЭЖК.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 скорость образования МЭЖК достаточно низкая, при этом свободный глицерин практически не образуется. По завершению данного периода наблюдается резкое увеличение скорости реакции.

В ходе проведенных исследований было установлено, что 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 %). Анализ ИК-спектров оксида кальция после проведения переэтерификации и оксида кальция, активированного глицерином показали, что в ходе индукционного периода 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. Исследованы закономерности и определены оптимальные условия проведения процесса получения глицероксида кальция.

6. 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.

С использованием полученной математической модели определены оптимальные условия проведения процесса переэтерификации растительных масел метанолом в присутствии глицероксида кальция: температура – 60 °С; мольное соотношение метанол:масло – 9:1; концентрация катализатора при использовании рафинированного масла с содержанием СЖК не более 0,2 % масс. – 0,8 % масс. от массы масла. При более высоком содержании СЖК, особенно при использовании масел низкого качества, необходимо учитывать взаимодействие катализатора с жирными кислотами из расчета моль глицероксида кальция на моль жирной кислоты. При использовании нерафинированного рапсового масла с содержанием СЖК 3,0 % масс. оптимальная концентрация глицероксида кальция в реакционной смеси составляет 1,3 % масс. от массы масла.

При использовании глицероксида кальция в качестве катализатора переэтерификации нерафинированного рапсового масла в оптимальных условиях выход МЭЖК за 165 мин достиг 97,5 %. В тех же условиях при использовании гидроксида натрия выход МЭЖК составил всего 88,0 %.

7. Исследованы технологические аспекты стадии выделения и очистки МЭЖК и глицерина-сырца.

7.1. Получены количественные данные по равновесиям жидкость-жидкость в системах триглицерида жирных кислот-метанол-МЭЖК и глицерин-метанол-МЭЖК. Определены параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL, необходимые для расчета технологического оборудования.

7.2. Исследовано влияния солей жирных кислот на процесс разделения продуктов переэтерификации рапсового масла метанол. Построены диаграммы

фазовых состояний в системах продуктов переэтерификации, содержащих кальциевые соли жирных кислот.

Показано, что при разделении реакционной смеси после проведения процесса переэтерификации с использованием гидроксида натрия значительное количество образующихся натриевых солей жирных кислот переходит в фазу глицерина, в результате 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 нерастворимы в метаноле и глицерине и полностью переходят в фазу МЭЖК. В результате растворимость МЭЖК в фазе глицерина не превышает 1 % масс.

7.3. 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.

7.4. Показано, что глицерин-сырец, образующийся при использовании в качестве катализатора гидроксида натрия, имеет высокую цветность и содержит значительное количество неорганических солей (до 7 % масс.), что существенно усложняет и удорожает его дальнейшую переработку. При этом глицерин-сырец, полученный при использовании глицероксида кальция, существенно превосходит требования ГОСТ 6823-2000 и характеризуется низкой цветностью и зольностью (~ 0,3 %).

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

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

МЭЖК – метиловые эфиры жирных кислот

СЖК – свободные жирные кислоты

СаО-0 – неактивированный оксид кальция

СаО-1 – коммерческий оксид кальция, прокаленный при 600 °С

СаО-2 – оксид кальция, полученный гидротермальным методом

ТГ – триглицериды жирных кислот

ДГ – диглицериды жирных кислот

МГ – моноглицериды жирных кислот

МС – метиловый спирт

ГЛ – глицерин

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Интернет ресурс. [www.meteo.ru](http://www.meteo.ru).
2. Betts R.A., Jones C.D., Knight J.R., Keeling R.F., Kennedy J.J. El Niño and a record CO<sub>2</sub> rise // *Nature Climate Change*. 2016. Vol. 6. P. 806–810.
3. Anderson T.R., Hawkin E., Jones P.D. CO<sub>2</sub>, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models // *Endeavour*. 2016. Vol. 40, № 3. P. 178–187.
4. Dhar A., Agarwal A.K. Performance, emissions and combustion characteristics of Karanja biodiesel in a transportation engine // *Fuel*. 2014. Vol. 119. P. 70–80.
5. Интернет ресурс. [www.afdc.energy.gov/vehicles/diesels\\_emissions](http://www.afdc.energy.gov/vehicles/diesels_emissions).
6. Gong Y., Gao M., Sun C. Study on Biological Effect of Plasticizer // *Informatics and Management Science I*. 2012. Vol. 204 series Lecture Notes in Electrical Engineering. P. 679–684.
7. Grossman E. Plasticizers. Health risks or fifty years of denial of data? // *Chasing Molecules*. 2012. P 83–98.
8. X. Zhao, J. Courtney. Blood response to plasticized PVC: Dependence of fibrigen adsorption on plasticizer selection and surface plasticizer level // *Journal of materials in medicine*. 2003. Vol. 14. P. 905 – 912.
9. Helm D. DEHP (Di(2-ethylhexyl)phthalat):Parallelität zwischen produktionsmengen und täglicher aufnahme // *UWSF – Z Umweltchem Ökotox*. 2008. Vol. 20, № 1. P. 94 – 96.
10. Bradlee C.A., Thomas P. Aquatic toxicity of phthalate esters // *The Handbook of Environmental Chemistry*. 2003. Vol. 3, Part Q. P. 263–298.
11. Dedov A.V. Extraction of plasticizer by fuels during storage in polymer tanks. modeling of the kinetics of the process // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2004. Vol. 40, № 3. P. 160–163.
12. Dedov A.V. Modeling of plasticizer extraction from polyvinyl chloride with vegetable oil // *Fibre Chemistry*. 2013. Vol. 45 № 2, P. 104–106.
13. Интернет ресурс. [www.e-plastic.ru](http://www.e-plastic.ru).

14. Farris R.D. Methyl esters in the fatty acid industry // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1979. Vol. 56, № 11, P. 770A–773A.
15. Biermann U., Friedt W., Lang S., Luehs W., Machmueller G., Metzger J.O., Klaas M. R., Schaefer H.J., Schneider M.P. New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry // *Angewandte Chemie International Edition*. 2000. Vol. 39. P. 2206–2224.
16. Kuo T.M., Kim H., Hou C.T. Production of a novel compound, 7,10,12-trihydroxy-8(E)-octadecenoic acid from ricinoleic acid by *Pseudomonas aeruginosa* PR3 // *Current Microbiology*. 2001. Vol. 43. P. 198–203.
17. Maag H. Fatty acid derivatives: Important surfactants for household, cosmetic and industrial purposes // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1984. Vol. 61, № 2, P. 259–267.
18. Ray D., Mistri E. Use of fatty acids to develop green polymers and composites // *Green Solvents I*. 2012. P. 299–330.
19. Alcantara R., Amores J., Canoira L., Fidalgo E., Franco M.J., Navarro A. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow // *Biomass and Bioenergy*. 2000. Vol. 18. P. 515–527.
20. Stournas S., Lois E., Serdari A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1995. Vol. 72, № 4, P. 433–437.
21. Yang Y., Ochoa-Hernandez C., Pizarro P., O'Shea V.A.P., Coronado J.M., Serrano D.P. Influence of the Ni/P ratio and metal loading on the performance of Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/SBA-15 catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl oleate // *Fuel*. 2015. Vol. 144. P. 60–70.
22. Chun-ya L., Hao Y., Zhong-yu J., Ke-zhong X., Cong-zhen Q. Hydrodeoxygenation of fatty acid methyl esters and isomerization of products over NiP/SAPO-11 catalysts // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2016. Vol. 44, № 10. P. 1211–1216.
23. Bie Y., Lehtonen J., Kanervo J. Hydrodeoxygenation (HDO) of methyl palmitate over bifunctional Rh/ZrO<sub>2</sub> catalyst: insights into reaction mechanism via kinetic modeling // *Applied Catalysis A: General*. 2016. Vol. 526. P. 183–190.

24. Gray R. Russian Federation. Biofuels Annual // United States Department of Agriculture. 2016. 21 p.
25. Flach B., Lieberz S., Rondon M., Williams B., Teiken C. EU-28. Biofuels Annual // United States Department of Agriculture. 2015. 42 p.
26. Monthly biodiesel production report/ U.S. Department of Energy. Washington. 2016. 10 p.
27. Barros S., Specialist A. Brazil. Biofuels Annual // United States Department of Agriculture. 2015. 31 p.
28. Joseph K. Argentina. Biofuels Annual // United States Department of Agriculture. 2016. 16 p.
29. Интернет ресурс. [www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70317676](http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70317676).
30. Интернет ресурс. [www.ab-centre.ru/news/obzor-rossiyskogo-rynka-rapsa-rapsovogo-masla-zhmyha-i-shrota-v-2014-2016-gg](http://www.ab-centre.ru/news/obzor-rossiyskogo-rynka-rapsa-rapsovogo-masla-zhmyha-i-shrota-v-2014-2016-gg).
31. Интернет ресурс. [www.ab-centre.ru/articles/proizvodstvo-soevogo-masla-v-rossii-v-2010-2014-gg-dannye-na-sentyabr-2014-goda](http://www.ab-centre.ru/articles/proizvodstvo-soevogo-masla-v-rossii-v-2010-2014-gg-dannye-na-sentyabr-2014-goda).
32. Развитие рынка биотоплива в мире и в Российской Федерации / Российское Энергетическое Агентство. Москва. 2012. 56 с.
33. Ким С. Где взять глицерин // The Chemical Journal. 2013. Vol. 9. P. 22–27.
34. Qien M. Biodiesel production by the Esterfip-H process / M. Qien, S. Skogestad, C. Grimholt. Norwegian University of Science and Technology. 2013. 151 p.
35. Srinivas D., Satyarthi J. Challenges and opportunities in biofuels production // Indian Journal of Chemistry. 2012. Vol. 51A. P. 174–185.
36. Shahid E.M., Jamal Y. Production of biodiesel: A technical review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. Vol. 15. P. 4732–4745.
37. Sakai T., Kawashima A., Koshikawa T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts // Bioresource Technology. 2009. Vol. 100. P. 3268–3276.
38. Borges M.E., DHAZ L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. Vol 16. P. 2839–2849.

39. Sharma Y.C., Singh B., Korstad J., Roberts O. Advancements in solid acid catalysts for ecofriendly and economically viable synthesis of biodiesel // *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2011. Vol. 5. P. 69–92.
40. Lee D.W., Park Y.M., Lee K.Y. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis // *Catal Surv Asia.* 2009. Vol. 13. P. 63–77.
41. Zabeti M., Daud W.M.A.W., Aroua M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review // *Fuel Processing Technology.* 2009. Vol. 90. P. 770–777.
42. Lew P.C., Hemanathan K., Vasudeo P.Z. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities // *Applied Energy.* 2014. Vol. 119. P. 497–520.
43. Guldhe A., Singh B., Mutanda T., Permaul K., Bux F. Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis: Novel and sustainable approaches // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2015. Vol. 41. P. 1447–1464.
44. Michelin S., Penha F.M., Sychoski M.M., Scherer R.P., Treichel H., Valerio A., Luccio M., Oliveira D., Oliveira J.V. Kinetics of ultrasound-assisted enzymatic biodiesel production from Macauba coconut oil // *Renewable Energy.* 2015. Vol. 76. P. 388–393.
45. Zheng Y., Quan J., Ning X., Zhu L.M., Jiang B., He Z.Y. Lipase-catalyzed transesterification of soybean oil for biodiesel production in tert-amyl alcohol // *World J Microbiol Biotechnol.* 2009. Vol. 25. P. 41–46.
46. Lee K.T., Lim S., Pang Y.L., Ong H.C., Chong W.T. Integration of reactive extraction with supercritical fluids for process intensification of biodiesel production: Prospects and recent advances // *Progress in Energy and Combustion Science.* 2014. Vol. 45. P. 54–78.
47. Xu Q.Q., Li Q., Yin J.Z., Guo D., Qiao B.Q. Continuous production of biodiesel from soybean flakes by extraction coupling with transesterification under supercritical conditions // *Fuel Processing Technology.* 2016. Vol. 144. P. 37–41.
48. Cheng J., Li T., Peng N., Huang R., Zhou J.H., Cen K.F. Combustion dynamics of biodiesel produced by supercritical methanol transesterification // *Fuel Processing Technology.* 2015. Vol. 131. P. 409–413.



49. Navarro-Díaz H. J., Gonzalez S.L., Irigaray B., Jachmanián I.V., Hense H., Oliveira J.V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2014. V. 93. P. 130–137.
50. Ramezani K., Rowshanzamir S., Eikani M.H. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters // *Energy*. 2010. Vol. 35. P. 4142–4148.
51. Pullen J., Saeed K. Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME // *Fuel Processing Technology*. 2015. Vol. 130. P. 127–135.
52. Haas M.J., McAloon A.J., Yee W.C., Foglia T.A. A process model to estimate biodiesel production costs // *Bioresource Technology*. 2006. Vol. 97. P. 671–678.
53. Frascari D., Zuccaro M., Pinelli D., Paglianti A. A pilot-scale study of alkali-catalyzed sunflower oil transesterification with static mixing and with mechanical agitation // *Energy and Fuels*. 2008. Vol. 2. P. 1493–1501.
54. Reyero I., Arzamendi G., Zabala S., Gandía L.M. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel // *Fuel Processing Technology*. 2015. Vol. 129. P. 147–155.
55. Maddikeri G.L., Gogate P.R., Pandit A.B. Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil // *Fuel*. 2014. Vol. 137. P. 285–292.
56. Hossain A.B.M.S., Nasrulhaq B.A., Salleh A., Chandran S. Biodiesel production from waste soybean oil biomass as renewable energy and environmental recycled process // *African Journal of Biotechnology*. 2010. Vol. 9 № 27, P. 4233–4240.
57. Hamze H., Mandana A., Yazdani F. Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology // *Process Safety and Environmental Protection*. 2015. Vol. 94. P. 1–10.
58. Eze V.C., Phan A.N., Harvey A.P. A more robust model of the biodiesel reaction, allowing identification of process conditions for significantly enhanced rate and water tolerance // *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 156. P. 222–231.

59. Bambase M.E., Nakamura J.N., Tanaka J., Matsumura M. Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2007. Vol. 82. P. 273–280.
60. Leevijit T., Wisutmethangoon W., Prateepchaikul G., Tongurai C., Michael A. Design and test of a continuous reactor for palm oil transesterification // *Warasan Wichakan Songkhlanakharin*. 2006. Vol. 28, № 4. P. 791–802.
61. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Pardal A., Martinez G. Transesterification of rapeseed oil with methanol in the presence of various co-solvents // *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*. 2010. 17 p.
62. Mahajan S., Konar S.K., Boocock D.G.B. Variables affecting the production of standard biodiesel // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2007. Vol. 84. P. 189–195.
63. Alhassan Y., Kumar N., Bugaje I.M., Pali H.S., Kathkar P. Co-solvents transesterification of cotton seed oil into biodiesel: Effects of reaction conditions on quality of fatty acids methyl esters // *Energy Conversion and Management*. 2014. Vol. 84. P. 640–648.
64. Luu P.D., Truong H.T., Luu B.V., Pham L.N., Imamura K., Takenaka N., Maeda Y. Production of biodiesel from vietnamese *Jatropha curcas* oil by a co-solvent method // *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 173. P. 309–316.
65. Atadashi I.M., Aroua M.K., Aziz A.R.A., Sulaiman N.M.N. Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16. P. 3275–3285.
66. Fukuda H., Kondo A., Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2001. Vol. 92, № 5. P. 405–416.
67. Macaira J., Santana A., Recasens F., Larrayoz M.A. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor // *Fuel*. 2011. Vol. 90. P. 2280–2288.

68. Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils // *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1984. Vol. 61, № 10. P. 1638–1643.
69. Berrios M., Siles J., Martin M.A., Martin A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil // *Fuel*. 2007. Vol. 86. P. 2383–2388.
70. Silitonga A.S., Masjuki H.H., Mahlia T.M.I., Ong H.C., Atabani A.E., Chong W.T. A global comparative review of biodiesel production from *Jatropha curcas* using different homogeneous acid and alkaline catalysts: Study of physical and chemical properties // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 24 P. 514–533.
71. Liu Y., Lu H., Ampong-Nyarko K., MacDonald T., Tavlarides L.L., Liu S., Liang B. Kinetic studies on biodiesel production using a trace acid catalyst // *Catalysis Today*. 2016. Vol. 264. P. 55–62.
72. Wu Q., Chen H., Han M., Wang D., Wang J. Transesterification of cottonseed oil catalyzed by Brønsted acidic ionic liquids // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2007. Vol. 46. P. 7955–7960.
73. Yang J., Feng Y., Zeng T., Guo X., Li L., Hong R., Qiu T. Synthesis of biodiesel via transesterification of tung oil catalyzed by new Brønsted acidic ionic liquid // *Chemical Engineering Research and Design*. 2017. Vol. 117. P. 584–592.
74. Fan P., Xing S., Wang J., Fu J., Yang L., Yang G., Miao C., Lv P. Sulfonated imidazolium ionic liquid-catalyzed transesterification for biodiesel synthesis // *Fuel*. 2017. Vol. 188. P. 483–488.
75. Aghabarari B., Dorostkar N., Martinez-Huerta M.V. Synthesis of biodiesel from *Nigella sativa* seed oil using surfactant-Brønsted acidic-combined ionic liquid as catalyst // *Fuel Processing Technology*. 2014. Vol. 118. P. 296–301.
76. Soriano N.U.Jr., Venditti R., Argyropoulos D.S. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification // *Fuel*. 2009. Vol. 88. P. 560–565.
77. Serio M., Tesser R., Dimiccoli M., Cammarota F., Nastasi M., Santacesaria E. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. Vol. 239. P. 111–115.

78. Zheng S., Kates M., Duber M.A., McLea D.D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil // *Biomass and Bioenergy*. 2006. Vol. 30. P. 267–272.
79. Guan G., Kusakabe K., Sakurai N., Moriyama K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether // *Fuel*. 2009. Vol. 88. P. 81–86.
80. Mathimani T., Uma L., Prabakaran D. Homogeneous acid catalysed transesterification of marine microalga *Chlorella* sp. BDUG 91771 lipid – An efficient biodiesel yield and its characterization // *Renewable Energy*. 2015. Vol. 81. P. 523–533.
81. Canakci M., Gerpen J. Biodiesel production via acid catalysis // *American Society of Agricultural Engineers*. 1999. Vol. 42, №5. P. 1203–1210.
82. Maran J.P., Priya B. Comparison of response surface methodology and artificial neural network approach towards efficient ultrasound-assisted biodiesel production from muskmelon oil // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015. Vol. 23. P. 192–200.
83. I. Sarantopoulos, E. Chatzisyneon, Foteinis S., Tsoutsos T. Optimization of biodiesel production from waste lard by a two-step transesterification process under mild conditions // *Energy for Sustainable Development*. 2014. Vol. 23. P. 110–114.
84. Marchetti J.M. Influence of economical variables on a supercritical biodiesel production process // *Energy Conversion and Management*. 2013. Vol. 75. P. 658–663.
85. Yusuf N.N.A.N., Kamarudin S.K. Techno-economic analysis of biodiesel production from *Jatropha curcas* via a supercritical methanol process // *Energy Conversion and Management*. 2013. Vol. 75. P. 710–717.
86. Demirbas A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics // *Energy Conversion and Management*. 2006. Vol. 47. P. 2271–2282.
87. Hawash S., Kamal N., Zaher F., Kenawi O., Diwani G. Biodiesel fuel from *Jatropha* oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification // *Fuel*. 2009. Vol. 88. P. 579–582.
88. He H., Sun S., Wang T, Zhu S. Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2007. Vol. 84. P. 399–404.

89. Bertoldi C., Silva C., Bernardon J.P., Corazza M.L., L.C. Filho, J.V. Oliveira, Corazza F.C. Continuous production of biodiesel from soybean oil in supercritical ethanol and carbon dioxide as cosolvent // *Energy Fuels*. 2009. Vol. 23. P. 5165–5172.
90. Jiang J.J., Tan C.S. Biodiesel production from coconut oil in supercritical methanol in the presence of cosolvent // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2012. Vol. 43. P. 102–107.
91. Muppaneni T., Reddy H.K., Ponnusamy S., Patil P.D., Sun Y., Dailey P., Deng S. Optimization of biodiesel production from palm oil under supercritical ethanol conditions using hexane as co-solvent: A response surface methodology approach // *Fuel*. 2013. Vol. 107. P. 633–640.
92. Cao W., Han H., Zhang J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent // *Fuel*. 2005. Vol. 84. P. 347–351.
93. Sawangkeaw R., Bunyakiat K., Ngamprasertsith S. Effect of co-solvents on production of biodiesel via transesterification in supercritical methanol // *Green Chemistry*. 2007. Vol. 9. P. 679–685.
94. Han H., Cao W., Zhang J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent // *Process Biochemistry*. 2005. Vol. 40. P. 3148–3151.
95. Kusdiana D., Saka S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment // *Bioresource Technology*. 2004. Vol. 91. P. 289–295.
96. Demirbas A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. P. 1125–1130.
97. Dizge N., Keskinler B. Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase // *Biomass and Bioenergy*. 2008. Vol. 32. P. 1274–1278.
98. Koh M.Y., Ghazi I.T.M. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. Oil // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15. P. 2240–2251.
99. Lee M., Lee J., Lee D., Cho J., Kim S., Park C. Improvement of enzymatic biodiesel production by controlled substrate feeding using silica gel in solvent free system // *Enzyme and Microbial Technology*. 2011. Vol. 49. P. 402–406.

100. N. Shfnmugapriya, Meerabai R.S. Biodiesel production from sunflower oil using extracellular lipase as catalyst // *Asian Journal of Bio Science*. 2010. Vol. 5, № 1. P. 54–57.
101. Gog A., Roman M., Tos M., Paizs C., Irimie F.D. Biodiesel production using enzymatic transesterification – Current state and perspectives // *Renewable Energy*. 2012. Vol. 39. P. 10 – 16.
102. Ranganathan S.V., Narasimhan S.L., Muthukumar K. An overview of enzymatic production of biodiesel // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. P. 3975–3981.
103. Qin H., Yan X., Yun T., Dong W. Biodiesel Production Catalyzed by Whole-Cell Lipase from *Rhizopus chinensis* // *Chinese Journal of Catalysis*. 2008. Vol. 29, № 1. P. 41–46.
104. Demirbas A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2005. Vol. 31. P. 466–487.
105. Amini Z., Ong H.C., Harrison M.D., Kusumo F., Mazaheri H., Ilham Z. Biodiesel production by lipase-catalyzed transesterification of *Ocimum basilicum* L. (sweet basil) seed oil // *Energy Conversion and Management*. 2017. Vol. 132 P. 82–90.
106. Zarei A., Amin N.A.S., Talebian-Kiakalaieh A., Zain N.A.M. Immobilized lipase-catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil: Optimization and modeling // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45. P. 444–451.
107. Xie W., Wang J. Immobilized lipase on magnetic chitosan microspheres for transesterification of soybean oil // *Biomass and Bioenergy*. 2012. Vol. 36. P. 373–380.
108. Meher L.C., Sagar D.V., Naik S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2006. Vol. 10. P. 248–268.
109. Kaieda M., Samukawa T., Matsumoto T., Ban K., Kondo A., Shimada Y., Noda H., Nomoto F., Ohtsuka K., Izumoto E., Fukuda H. Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system without

an organic solvent // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 1999. Vol. 88, № 6, P. 627–631.

110. Du W., Xu Y., Liu D. Lipase-catalysed transesterification of soya bean oil for biodiesel production during continuous batch operation // *Biotechnology and Applied Biochemistry*. 2003. Vol. 38. P. 103–106.

111. Nelson L.A., Foglia T.A., Marmer W.N. Lipase-catalyzed production of biodiesel // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1996. Vol. 73, № 9, P. 1191–1195.

112. Shimada Y., Watanabe Y., Sugihara A., Tominaga Y. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2002. Vol. 17. P. 133–142.

113. Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Kim J., Fernando W.J.N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review // *Applied Catalysis A: General*. 2009. Vol. 363. P. 1–10.

114. Wang Y.Y., Chen B.H. High-silica zeolite beta as a heterogeneous catalyst intransesterification of triolein for biodiesel production // *Catalysis Today*. 2016. Vol. 278, № 2. P. 335–343.

115. Rakmae S., Keawkumay C., Osakoo N., Montalbo K.D., Leon R.L., Kidkhunthod P., Chanlek N., Roessner F., Prayoonpokarach S., Wittayakun J. Realization of active species in potassium catalysts on zeolite NaY prepared by ultrasound-assisted impregnation with acetate buffer and improved performance in transesterification of palm oil // *Fuel*. Vol. 184. P. 512–517.

116. Ramos M.J., Casas A., Rodríguez L., Romero R., Perez A. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 346. P. 79–85.

117. Suppes G.J., Dasari M.A., Doskocil E.J., Mankidy P.J., Goff M.J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2004. Vol. 257. P. 213–223.

118. Leclercq E., Finiels A., Moreau C. Transesterification of Rapeseed Oil in the Presence of Basic Zeolites and Related Solid Catalysts // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2001. Vol. 78, № 11. P. 1161–1165.

119. Kusuma R.I., Hadinoto J. P., Ayucitra A., Soetaredjo F.E., Ismadji S. Natural zeolite from Pacitan Indonesia, as catalyst support for transesterification of palm oil // *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 74. P. 121–126.
120. Xie W., Peng H., Chen L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. Vol. 246, № 1–2. P. 24–32.
121. Liu Y., Lotero E., Goodwin J.G.J., Mo X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts // *Applied Catalysis A: General*. Vol. 331. P. 138–148.
122. Barakos N., Pasiadis S., Papayannakos N. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. P. 5037–5042.
123. Reyero I., Arzamendi G., Gandia L.M. Hydrotalcites as Catalysts and Catalysts Precursors for the Synthesis of Biodiesel // *Key Engineering Materials*. 2013. Vol. 571. P. 1–26.
124. Wang S.H., Wang Y. B, Dai Y.M., Jehng J.M. Preparation and characterization of hydrotalcite-like compounds containing transition metal as a solid base catalyst for the transesterification // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 439–440. P. 135–141.
125. Rahul R., Satyarthi J.K., Srinivas D. Lanthanum and zinc incorporated hydrotalcites as solid base catalysts for biodiesel and biolubricants production // *Indian Journal of Chemistry*. 2011. Vol. 50. P. 1017–1025.
126. Olutoye M.A., Hameed B.H. Production of biodiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with methanol using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified MgZnO catalyst // *Bioresource Technology*. 2013. Vol. 132. P. 103–108.
127. Tantirungrotechai J., Chotmongkolsap P., Pohmakotr M. Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg–Al mixed-metal oxides // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 128. P. 41–47.
128. Teng G., Gao L., Xiao G., Liu H., Lv J. Biodiesel Preparation from *Jatropha curcas* Oil Catalyzed by Hydrotalcite Loaded With K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // *Appl Biochem Biotechnol*. 2010. Vol. 162. P. 1725–1736.



129. Arzamendi G., Campo I., Arguinarena E., Sanchez M., Montes M., Gandia L.M. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH // *Chemical Engineering Journal*. 2007. Vol. 134. P. 123–130.
130. Noiroj K., Intarapong P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S. A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil // *Renewable Energy*. 2009. Vol. 34. P. 1145–1150.
131. Xie W., Li H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 255. P. 1–9.
132. D’Cruz A., Kulkarni M.G., Meher L.C., Dalai A.K. Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2007. Vol. 84. P. 937–938.
133. Vyas A.P., Subrahmanyam N., Patel P.A. Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid catalyst // *Fuel*. 2009. Vol. 88. P. 625–628.
134. Evangelista J.P.C., Chellappa T., Coriolano A.C.F., Fernandes V.J.J., Souza L.D., Araujo A.S. Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil // *Fuel Processing Technology*. 2012. Vol. 104. P. 90–95.
135. Islam A., Taufiq-Yap Y.H., Chu C.M., Ravindra P., Chan E.S. Transesterification of palm oil using KF and NaNO<sub>3</sub> catalysts supported on spherical millimetric  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Renewable Energy*. Vol. 59. P. 23–29.
136. Jindapon W., Kuchonthara P., Ngamcharussrivichai C. Biodiesel production over Ca, Zn, and Al mixed compounds in fixed-bed reactor: Effects of premixing catalyst extrudates with methanol, oil, and fatty acid methyl esters // *Fuel Processing Technology*. 2016. Vol. 148. P. 67–75.
137. Mahdavi V., Monajemi A. Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on CaO–MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid base catalysts // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45, № 5. P. 2286–2292.

138. Sanchez M., Navas M., Ruggera J.F., Casella M.L., Aracil J., Martinez M. Biodiesel production optimization using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts // *Energy*. 2014. Vol. 73. P. 661–669.
139. Rashtizadeh E., Farzaneh F., Talebpour Z. Synthesis and characterization of Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanocomposite as catalyst for biodiesel production // *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 154. P. 32–37.
140. Li X., Lu G., Guo Y., Guo Y., Wang Y., Zhang Z., Liu X., Wang Y. A novel solid superbase of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel // *Catalysis Communications*. 2007. Vol. 8. P. 1969–1972.
141. Rashtizadeh E., Farzaneh F., Ghandi M. A comparative study of KOH loaded on double aluminosilicate layers, microporous and mesoporous materials as catalyst for biodiesel production via transesterification of soybean oil // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 3393–3398.
142. Liu X., Xiong X., Liu C., Liu D., Wu A., Hu Q., Liu C. Preparation of biodiesel by transesterification of rapeseed oil with methanol using solid base catalyst calcined K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2010. Vol. 87. P. 817–823.
143. Verziu M., Florea M., Simon S., Simon V., Filip P., Parvulescu V.I., Hardacre C. Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides – Evidences of the nature of the active site and catalytic performances // *Journal of Catalysis*. 2009. Vol. 263. P. 56–66.
144. Ma H., Li S., Wang B., Wang R., Tian S. Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by K/KOH/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Heterogeneous Base Catalyst // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2008. Vol. 85. P. 263–270.
145. Kim H.J., Kang B.S., Kim M.J., Park Y.M., Kim D.K., Lee J.S., Lee K.Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst // *Catalysis Today*. 2004. Vol. 93–95. P. 315–320.
146. Liu X., He H., Wang Y., Zhu S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst // *Catalysis Communications*. 2007. Vol. 8. P. 1107–1111.

147. Veljkovic V.B., Stamenkovic O.S., Todorovic Z.B., Lazic M.L., Skala D.U. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide // *Fuel*. 2009. Vol. 88. P. 1554–1562.
148. Martinez-Guerra E., Gude V.G. Transesterification of used vegetable oil catalyzed by barium oxide under simultaneous microwave and ultrasound irradiations // *Energy Conversion and Management*. 2014. Vol. 88. P. 633–640.
149. Marinković D.M., Stanković M.V., Veličković A.V., Avramović J.M., Miladinović M.R., Stamenković O.O., Veljković V.B., Jovanović D.M. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 56. P. 1387–1408.
150. Chen C.L., Huang C.C., Tran D.T., Chang J.S. Biodiesel synthesis via heterogeneous catalysis using modified strontium oxides as the catalysts // *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 113. P. 8–13.
151. Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., Hidaka J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production // *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 2798–2806.
152. Cho Y.B., Seo G., Chang D.R. Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors // *Fuel Processing Technology*. 2009. Vol. 90. P. 1252–1258.
153. Farooq M., Ramli A. Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones // *Renewable Energy*. 2015. Vol. 76. P. 362–368.
154. Mucico G.G., Romero R., Ramirez A., Martinez S.L., Baeza-Jimenez R., Natividad R. Biodiesel production from used cooking oil and sea sand as heterogeneous catalyst // *Fuel*. 2014. Vol. 138. P. 143–148.
155. Viriya-empikul N., Krasae P., Nualpaeng W., Yoosuk B., Faungnawakij K. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes // *Fuel*. 2012. Vol. 92. P. 239–244.

156. Viriya-empikul N., Krasae P., Puttasawat B., Yoosuk B., Chollacoop N., Faungnawakij K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. P. 3765–3767.
157. Boey P.L., Maniam G.P., Hamid S.A. Utilization of waste crab shell (*Scylla serrata*) as a catalyst in palm olein transesterification // *Journal of Oleo Science*. 2009. Vol. 58, № 10. P. 499–502.
158. Nakatani N., Takamori H., Takeda K., Sakugawa H. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst // *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100. P. 1510–1513.
159. Li F.J., Li H.Q., Wang L.G., Cao Y. Waste carbide slag as a solid base catalyst for effective synthesis of biodiesel via transesterification of soybean oil with methanol // *Fuel Processing Technology*. 2015. Vol. 131. P. 421–429.
160. Kouzu M., Hidaka J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review // *Fuel*. 2012. Vol. 93. P. 1–12.
161. Wei Z., Xu C., Li B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production // *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100. P. 2883–2885.
162. Yan S., Kim M., Salley S.O., Ng K.Y.S. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum // *Applied Catalysis A: General*. 2009. Vol. 360. P. 163–170.
163. Yan S., Kim M., Mohan S., Salley S.O., Ng K.Y.S. Effects of preparative parameters on the structure and performance of Ca–La metal oxide catalysts for oil transesterification // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 373. P. 104–111.
164. Lee H.V., Juan J.C., Taufiq-Yap Y.H. Preparation and application of binary acidbase CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for biodiesel production // *Renewable Energy*. 2015. Vol. 74. P. 124–132.
165. Thitsartarn W., Kawi S. An active and stable CaO–CeO<sub>2</sub> catalyst for transesterification of oil to biodiesel // *Green Chemistry*. 2011. Vol. 13. P. 3423–3430.
166. Umdu E.S., Tuncer M., Seker E. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported CaO and MgO catalysts // *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100. P. 2828–2831.

167. Zabeti M., Daud W.M.A.W., Aroua M.K. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study // *Fuel Processing Technology*. 2010. Vol. 91. P. 243–248.
168. Wan Z., Hameed B.H. Transesterification of palm oil to methyl ester on activated carbon supported calcium oxide catalyst // *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102. P. 2659–2664.
169. Martínez S.L., Romero R., Lopez J.C., Romero A., Mendieta V.S., Natividad R. Preparation and Characterization of CaO Nanoparticles/NaX Zeolite Catalysts for the Transesterification of Sunflower Oil // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011. Vol. 50. P. 2665–2670.
170. Wu H., Zhang J., Wei Q., Zheng J., Zhang J. Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts // *Fuel Processing Technology*. 2013. Vol. 109. P. 13–18.
171. Yadav G.D., Murkute A.D. Preparation of a novel catalyst UDCaT-5: enhancement in activity of acid-treated zirconia-effect of treatment with chlorosulfonic acid vis-à-vis sulfuric acid // *Journal of Catalysis*. 2004. Vol. 224. P. 218–223.
172. Furuta S., Matsushashi H., Arata K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure // *Catalysis Communications*. 2004. Vol. 5. P. 721–723.
173. Matsushashi H., Miyazaki H., Kawamura Y., Nakamura H., Arata K. Preparation of a solid superacid of sulfated tin oxide with acidity higher than that of sulfated zirconia and its applications to aldol condensation and benzoylation // *Chemistry of Materials*. 2001. Vol. 13. P. 3038–3042.
174. Almeida R.M., Noda L.K., Gonçalves N.S., Meneghetti S.M.P., Meneghetti M.R. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 347. P. 100–105.
175. Furuta S., Matsushashi H., Arata K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure // *Catalysis Communications*. 2004. Vol. 5. P. 721–723.

176. Peng B.X., Shu Q., Wang J.F., Wang G.R., Wang D.Z., Han M.H. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis // *Process Safety and Environment Protection*. 2008. Vol. 8. P. 441–447.
177. Kafuku G., Lam M.K., Kansedo J., Lee K.T., Mbarawa M. Heterogeneous catalyzed biodiesel production from *Moringa oleifera* oil // *Fuel Processing Technology*. 2010. Vol. 91. P. 1525–1529.
178. Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts // *Chemical Engineering Journal*. 2006. Vol. 116. P. 61–66.
179. Lopez D.E., Goodwin J.G.J., Bruce D.A., Furuta S. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 339. P. 76–83.
180. Park Y.M., Lee D.W., Kim D.K., Lee J.S., Lee K.Y. The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel // *Catalysis Today*. 2008. Vol. 131. P. 238–243.
181. Badday A.S., Abdullah A.Z., Lee K.T. Optimization of biodiesel production process from *Jatropha* oil using supported heteropolyacid catalyst and assisted by ultrasonic energy // *Renewable Energy*. 2013. Vol. 50. P. 427–432.
182. Guldhe A., Singh B., Rawat I., Bux F. Synthesis of biodiesel from *Scenedesmus* sp. by microwave and ultrasound assisted in situ transesterification using tungstated zirconia as a solid acid catalyst // *Chemical Engineering Research and Design*. 2014. Vol. 92, № 8. P. 1503–1511.
183. Kuzminska M., Kovalchuk T.V., Backov R., Gaigneaux E.M. Immobilizing heteropolyacids on zirconia-modified silica as catalysts for oleochemistry transesterification and esterification reactions // *Journal of Catalysis*. 2014. Vol. 320. P. 1–8.
184. Badday A.S., Abdullah A.Z., Lee K.T. Artificial neural network approach for modeling of ultrasound-assisted transesterification process of crude *Jatropha* oil catalyzed by heteropolyacid based catalyst // *Chemical Engineering and Processing*. 2014. Vol. 75. P. 31–37.

185. Hamad B., Souza R.O.L., Sapaly G., Carneiro Rocha M.G., Oliveira P.G. P., Gonzalez W.A., Sales E.A., Essayem N. Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids // *Catalysis Communications*. 2008. Vol. 10. P. 92–97.
186. Shin H.Y., An S.H., Sheikh R., Park Y.H., Bae S.Y. Transesterification of used vegetable oils with a Cs-doped heteropolyacid catalyst in supercritical methanol // *Fuel*. 2012. Vol. 96. P. 572–578.
187. Iwase Y., Sano S., Mahardiani L., Abe R., Kamiya Y. Bimodal cesium hydrogen salts of 12-tungstosilicic acid,  $Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ , as highly active solid acid catalysts for transesterification of glycerol tributyrate with methanol // *Journal of Catalysis*. 2014. Vol. 318. P. 34–42.
188. Kulkarni M.G., Gopinath R., Meher L.C., Dalai A.K. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification // *Green Chemistry*. 2006. Vol. 8. P. 1056–1062.
189. Srilatha K., Devi B.L.A.P., Lingaiah N., Prasad R.B.N., Prasad P.S.S. Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process // *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 119. P. 306–311.
190. Srilatha K., Issariyakul T., Lingaiah N., Prasad P.S.S., Kozinski J., Dalai A. K. Efficient Esterification and Transesterification of Used Cooking Oil Using 12-Tungstophosphoric Acid (TPA)/ $Nb_2O_5$  Catalyst // *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24. P. 4748–4755.
191. Narasimharao K., Brown D.R., Lee A.F., Newman A.D., Siril P.F., Tavener S.J., Wilson K. Structure–activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production // *Journal of Catalysis*. 2007. Vol. 248. P. 226–234.
192. Sreeprasanth P.S., Srivastava R., Srinivas D., Ratnasamy P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants // *Applied Catalysis A: General*. 2006. Vol. 314. P. 148–159.
193. Yan F., Yuan Z., Lu P., Luo W., Yang L., Deng L. Fe-Zn double-metal cyanide complexes catalyzed biodiesel production from high-acid-value oil // *Renewable Energy*. 2011. Vol. 36. P. 2026–203.

194. Singh A.K., Fernando S.D. Transesterification of Soybean Oil Using Heterogeneous Catalysts // *Energy and Fuels*. 2008. Vol. 22. P. 2067–2069.
195. Macario A., Giordano G., Onida B., Cocina D., Tagarelli A., Giuffre A.M. Biodiesel production process by homogeneous/heterogeneous catalytic system using an acid–base catalyst *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 378. P. 160–168.
196. Rosillo-Calle F. A global overview of vegetable oils, with reference to biodiesel / F. Rosillo-Calle, L. Pelkmans, A. Walter. IEA Bioenergy. 2009. 89 p.
197. Gui M.M., Lee K.T., Bhatia S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock // *Energy*. 2008. Vol. 33. P. 1646–1653.
198. Balat M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work // *Energy Conversion and Management*. 2011. Vol. 52. P. 1479–1492.
199. Takase M., Zhao T., Zhang M., Chen Y., Liu H., Yang L., Wu X. An expatiated review of neem, jatropha, rubber and karanja as multipurpose non-edible biodiesel resources and comparison of their fuel, engine and emission properties // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 43. P. 495–520.
200. Ashraful A.M., Masjuki H.H., Kalam M.A., Fattah I.M.R., Imtenan S., Shahir S.A., Mobarak H.M. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review // *Energy Conversion and Management*. 2014. Vol. 80. P. 202–228.
201. Ganapathy T., Murugesan K., Gakkhar R.P. Performance optimization of Jatropha biodiesel engine model using Taguchi approach // *Applied Energy*. 2009. Vol. 86. P. 2476–2486.
202. Sanchez-Arreola E., Martin-Torres G., Lozada-Ramírez J.D., Hernandez L.R., Bandala-Gonzalez E.R., Bach H. Biodiesel production and de-oiled seed cake nutritional values of a Mexican edible *Jatropha curcas* // *Renewable Energy*. 2015. Vol. 76. P. 143–147.
203. Roy P.K., Datta S., Nandi S., Basir F.A. Effect of mass transfer kinetics for maximum production of biodiesel from *Jatropha Curcas* oil: A mathematical approach // *Fuel*. 2014. Vol. 134. P. 39–44.



204. Agarwal A.K., Rajamanoharan K. Experimental investigations of performance and emissions of Karanja oil and its blends in a single cylinder agricultural diesel engine // *Applied Energy*. 2009. Vol. 86. P. 106–112.
205. Dhar A., Agarwal A.K. Effect of Karanja biodiesel blend on engine wear in a diesel engine // *Fuel*. 2014. Vol. 134. P. 81–89.
206. Balat M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work // *Energy Conversion and Management*. 2011. Vol. 52. P. 1479–1492.
207. Parlak A., Ayhan V., Cesur İ., Kökkülünk G. Investigation of the effects of steam injection on performance and emissions of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester // *Fuel Processing Technology*. 2013. Vol. 116. P. 101–109.
208. Lin L., Ying D., Chaitep S., Vittayapadung S. Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel // *Applied Energy*. 2009. Vol. 86. P. 681–688.
209. Boulifi N.E., Bouaid A., Martinez M., Aracil J. Optimization and oxidative stability of biodiesel production from rice bran oil // *Renewable Energy*. 2013. Vol. 53. P. 141–147.
210. Hasan A.P., Wakil M.A., Kafy M.A. Prospect of rice bran for biodiesel production in Bangladesh // *Procedia Engineering*. 2014. Vol. 90. P. 746–752.
211. Raheman H., Ghadge S.V. Performance of compression ignition engine with mahua (*Madhuca indica*) biodiesel // *Fuel*. Vol. 86. P. 2568–2573.
212. Nayak S.K., Pattanaik B.P. Experimental investigation on performance and emission characteristics of a diesel engine fuelled with Mahua biodiesel using additive // *Energy Procedia*. 2014. Vol. 54. P. 569 – 579.
213. Dhar A., Kevin R., Agarwal A.K. Production of biodiesel from high-FFA neem oil and its performance, emission and combustion characterization in a single cylinder DIC engine // *Fuel Processing Technology*. 2012. Vol. 97. P. 118–129.
214. Ali M.H., Mashud M., Rubel M.R., Ahmad R.H. Biodiesel from Neem oil as an alternative fuel for Diesel engine // *Procedia Engineering*. 2013. Vol. 56. P. 625 – 630.
215. Betiku E., Omilakin O.R., Ajala S.O., Okeleye A.A., Taiwo A.E., Solomon B.O. Mathematical modeling and process parameters optimization studies by artificial neural

- network and response surface methodology: A case of non-edible neem (*Azadirachta indica*) seed oil biodiesel synthesis // *Energy*. 2014. Vol. 72. P. 266–273.
216. Ahmad J., Yusup S., Bokhari A., Kamil R.N.M. Study of fuel properties of rubber seed oil based biodiesel // *Energy Conversion and Management*. 2014. Vol. 78. P. 266–275.
217. Zhu Y., Xu J., Li Q., Mortimer P.E. Investigation of rubber seed yield in Xishuangbanna and estimation of rubber seed oil based biodiesel potential in Southeast Asia // *Energy*. 2014. Vol. 69. P. 837–842.
218. Sousa L.L., Lucena I.L., Fernandes F.A.N. Transesterification of castor oil: Effect of the acid value and neutralization of the oil with glycerol // *Fuel Processing Technology*. 2010. Vol. 91. P. 194–196.
219. Kilic M., Uzun B.B., Pütün E., Pütün A.E. Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design // *Fuel Processing Technology*. 2013. Vol. 111. P. 105–110.
220. Kumar R., Tiwari P., Garg S. Alkali transesterification of linseed oil for biodiesel production // *Fuel*. 2013. Vol. 104. P. 553–560.
221. Huang G.H., Chen F., Wei D., Zhang X.W., Chen G. Biodiesel production by microalgal biotechnology // *Applied Energy*. 2010. Vol. 87. P. 38–46.
222. Chen Y.H., Huang B.Y., Chiang T.H., Tang T.C. Fuel properties of microalgae (*Chlorella protothecoides*) oil biodiesel and its blends with petroleum diesel // *Fuel*. 2012. Vol. 94. P. 270–273.
223. Sani Y.M., Daud W.M.A.W., Aziz A.R.A. Solid acid-catalyzed biodiesel production from microalgal oil-The dual advantage // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013. Vol. 1. № 3. P. 113–121.
224. Интернет ресурс. [www.abercade.ru/research/analysis/2314](http://www.abercade.ru/research/analysis/2314)
225. Baicha Z., Salar-García M.J., Ortiz-Martínez V.M., Hernández-Fernández F.J., Ríos A.P., Labjar N., Lotfi E., Elmahi M. A critical review on microalgae as an alternative source for bioenergy production: A promising low cost substrate for microbial fuel cells // *Fuel Processing Technology*. 2016. Vol. 154. P. 104–116.

226. Arita C.Q., Yilmaz Ö., Barlak S., Catton K.B., Quinn J.C., Bradley T.H. A geographical assessment of vegetation carbon stocks and greenhouse gas emissions on potential microalgae-based biofuel facilities in the United States // *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 221. P. 270–275.
227. Nwokoagbara E., Olaleye A.K., Wang M. Biodiesel from microalgae: The use of multi-criteria decision analysis for strain selection // *Fuel*. 2015. Vol. 159. P. 241–249.
228. Зернина И.А., Вольхин В.В. О возможности утилизации отработанного растительного масла путем переработки на биодизель // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология*. 2009. Том 10. С 16–25.
229. Sheinbaum-Pardo C., Calderon-Irazoque A., Ramirez-Suarez M. Potential of biodiesel from waste cooking oil in Mexico // *Biomass and Bioenergy*. 2013. Vol. 56. P. 230–238.
230. Zhang H., Ozturk U.A., Wang Q., Zhao Z. Biodiesel produced by waste cooking oil: Review of recycling modes in China, the US and Japan // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 38. P. 677–685.
231. Hwang J., Qi D., Jung Y., Bae C. Effect of injection parameters on the combustion and emission characteristics in a common-rail direct injection diesel engine fueled with waste cooking oil biodiesel // *Renewable Energy*. 2014. Vol. 63. P. 9–17.
232. СП 2.3.6.1079-01 Санитарно-эпидемиологические требования к организациям общественного питания, изготовлению и оборотоспособности в них пищевых продуктов и продовольственного сырья. Зарегистрировано в Минюсте РФ. 2001. 64 с.
233. Интернет ресурс. [www.oilworld.ru/news.php?view=252494](http://www.oilworld.ru/news.php?view=252494)
234. Musa I.A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2016. Vol. 25, № 1. P. 21–31.
235. Stamenkovic O.S., Velickovic A.V., Veljkovic V.B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives // *Fuel*. 2011. Vol. 90. P. 3141–3155.

236. R.D. Micic, Tomic M.D., Kiss F.E., Nikolic-Djoric E.B., Simikic M.P. Influence of reaction conditions and type of alcohol on biodiesel yields and process economics of supercritical transesterification // *Energy Conversion and Management*. 2014. Vol. 86. P. 717–726.
237. Ilmi M., Hommes A., Winkelman J.G.M., Hidayat C., Heeres H.J. Kinetic studies on the transesterification of sunflower oil with 1-butanol catalyzed by *Rhizomucor miehei* lipase in a biphasic aqueous-organic system // *Biochemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 114. P. 110–118.
238. Santana H.S., Tortola D.S., Reis E.M., Silva J.L., Taranto O.P. Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies // *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 302. P. 752–762.
239. Kiss F.E., Micic R.D., Tomi M.D., Nikolic-Djoric E.B., Simikic M. Supercritical transesterification: Impact of different types of alcohol on biodiesel yield and LCA results // *Journal of Supercritical Fluids*. 2014. Vol. 86. P. 23–32.
240. Bikou E., Louloudi A., Papayannakos N. The effect of water on the transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol // *Chemical Engineering and Technology*. 1999. Vol. 22. P. 70–75.
241. Fillieres R., Benjelloun-Mlayah B., Delmas M. Ethanolysis of rapeseed oil: Quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1995. Vol. 72, № 4. P. 427–432.
242. Stamenkovic O.S., Velickovic A.V., Veljkovic V.B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives // *Fuel*. 2011. Vol. 90. P. 3141–3155.
243. Cernoch M., Skopal F., Hájek M. Separation of reaction mixture after ethanolysis of rapeseed oil // *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2009. Vol. 111. P. 663–668.

244. Domingos A.K., Saad E.B., Wilhelm H.M., Ramos L.P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. P. 1837–1845.
245. Cvengros J., Paligová J., Cvengrosová Z. Properties of alkyl esters base on castor oil // *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2006. Vol. 108. P. 629–635.
246. Joshi H., Moser B.R., Toler J., Walker T. Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters // *Biomass and Bioenergy*. 2010. Vol. 34. P. 14–20.
247. Lee I., Johnson L.A., Hammond E.G. Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. 1995. Vol. 72, № 10. P. 1155–1160.
248. Hájek M., Skopal F., Vávra A., Kocík J. Transesterification of rapeseed oil by butanol and separation of butyl ester // *Journal of Cleaner Production*. 2016.
249. Jha M.K., Gupta A.K., Kumar V. Kinetics of transesterification on *Jatropha curcas* oil to biodiesel fuel // *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science*. 2007. 4 p.
250. Sun Y., Reddy H.K., Muppaneni T., Ponnusamy S., Patil P.D., Li C., Jiang L., Deng S. A comparative study of direct transesterification of camelina oil under supercritical methanol, ethanol and 1-butanol conditions // *Fuel*. 2014. Vol. 135. P. 530–536.
251. Farobie O., Leow Z.Y.M., Samanmulya T., Matsumura Y. New insights in biodiesel production using supercritical 1-propanol // *Energy Conversion and Management*. 2016. Vol. 124. P. 212–218.
252. Интернет ресурс. [www.farministrynews.com/biofuel/5-largest-biodiesel-producers](http://www.farministrynews.com/biofuel/5-largest-biodiesel-producers)
253. Scharff Y., Asteris D., Fedou S. Catalyst technology for biofuel production: Conversion of renewable lipids into biojet and biodiesel // *Oilseeds and fats, Crops and Lipids*. 2013. Vol. 20, № 5. P. 1–4.
254. Арутюнян Н.С., Корнева Е.П., Янова Л.И., Захарова И.И., Мартовщук Е.В., Арищева А.Е., Меламуд Н.Л., Кривова А.Ю. Технология переработки жиров / Н.С. Арутюнян. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Пищепромиздат, 1998. 452 с.

255. Mootabadi H., Salamatinia B., Bhatia S., Abdullah A.Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 1818–1825.
256. Segalen da Silva D.I., Mafra M.R., Rosa da Silva F., Ndiaye P.M., Ramos L. P., Filho L.C., Corazza M. L. Liquid–liquid and vapor–liquid equilibrium data for biodiesel reaction–separation systems // *Fuel*. 2013. Vol. 108. P. 269–276.
257. Aznar M., Araujo R.N., Romanato J.F., Santos G.R., da Avila S.G. Salt effects on liquid-liquid equilibrium in water + ethanol + alcohol + salt systems // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2000. Vol. 45. P. 1055–1059.
258. Espinosa G.P., Scanlon M.G. Characterization of alcohol-containing dairy emulsions: Pseudo-ternary phase diagrams of sodium caseinate solution-oil-ethanol systems // *Food Research International*. 2013. Vol. 53. P. 49–55.
259. Granados M. L., Poves M.D.Z., Alonso D.M., Mariscal R., Galisteo F.C., Moreno-Tost R., Santamaria J., Fierro J.L.G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. Vol. 73. P. 317–326.
260. Huaping Z., Zongbin W., Yuanxiong C., Ping Z., Shijie D., Xiaohua L., Zongqiang M. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process // *Chinese Journal of Catalysis*. 2006. Vol. 27, № 5. P. 391–396.
261. Kouzu M., Yamanaka S., Hidaka J., Tsunomori M. Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol // *Applied Catalysis A: General*. 2009. Vol. 355. P. 94–99.
262. Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Yamanaka S., Hidaka J. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 334. P. 357–365.
263. Hameed B.H., Lai L.F., Chin L.H. Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process // *Fuel Processing Technology*. 2009. Vol. 90. P. 606–610.
264. Wen L., Wang Y., Lu D., Hu S., Han H. Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 2267–2271.

265. Mar W.W., Somsook E. Methanolysis of soybean oil over KCl/CaO solid base catalyst for biodiesel production // *ScienceAsia*. 2012. Vol. 38. P. 90–94.
266. Kouzu M., Hidaka J., Wakabayashi K., Tsunomori M. Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 390. P. 11–18.
267. Kawashima A., Matsubara K., Honda K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production // *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100. P. 696–700.
268. Iizuka T., Hattori H., Ohno Y., Sohma J., Tanabe K. Basic sites and reducing sites of calcium oxide and their catalytic activities // *Journal of Catalysis*. 1971. Vol. 22. P. 130–139.
269. Leon-Reina L., Cabeza A., Rius J., Maireles-Torres P., Alba-Rubio A.C., Granados M.L. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis // *Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 300. P. 30–36.
270. Интернет ресурс. <http://www.nmrdb.org>
271. Yoosuk B., Udomsap P., Puttasawat B., Krasae P. Modification of calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity // *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 162. P. 135–141.
272. Shao G.N., Sheikh R., Hilonga A., Lee J.E., Park Y.H., Kim H.T. Biodiesel production by sulfated mesoporous titania–silica catalysts synthesized by the sol–gel process from less expensive precursors // *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 215–216. P. 600–607.
273. Yoo S.J., Lee H., Veriansyah B., Kim J., Kim J.D., Lee Y.W. Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. P. 8686–8689.
274. Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Piao X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst // *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 216–221.

275. Veljkovic V.B., Stamenkovic O.S., Tasic M.B. The waste water treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 32. P. 40–60.
276. Feizollahnejad M., Ghobadian B., Zenouzi A., Motevali A. Comparison of mist circulation biodiesel water washing with traditional methods // *Research Journal of Agriculture and Environmental Management*. 2014. Vol. 3, № 1. P. 42–48.
277. Veljkovic V.B., Bankovic-Ilic I.B., Stamenkovic O.S. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 49. P. 500–516.
278. Shibasaki-Kitakawa N., Kanagawa K., Nakashima K., Yonemoto T. Simultaneous production of high quality biodiesel and glycerin from *Jatropha* oil using ion-exchange resins as catalysts and adsorbent // *Bioresource Technology*. 2013. Vol. 142. P. 732–736.
279. Kouzu M., Hidaka J. Purification to remove leached CaO catalyst from biodiesel with the help of cation-exchange resin // *Fuel*. 2013. Vol. 105. P. 318–324.
280. Ferrero G.O., Almeida M.F., Alvim-Ferraz M.C.M., Dias J.M. Water-free process for eco-friendly purification of biodiesel obtained using a heterogeneous Ca-based catalyst // *Fuel Processing Technology*. 2014. Vol. 121. P. 114–118.
281. Abubakar U., Sriramula S., Renton N.C. Stochastic techno-economic considerations in biodiesel production // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2015. Vol. 9. P. 1–11.
282. Интернет ресурс. [www.stms.pro](http://www.stms.pro).
283. Интернет ресурс. [www.gigkarasek.at](http://www.gigkarasek.at).



## ПРИЛОЖЕНИЯ

Методы улучшения каталитической активности оксида кальция в реакции  
переэтерификации

**III** Каталитическая активность различных основных катализаторов в процессе  
переэтерификации соевого масла метанолом

Время, мин	Выход МЭЖК, %						
	BaO	NaOH	MgO	CaO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	80,9	79,9	3,1	2,9	73,6	35,0	1,4
60	84,3	90,5	4,6	7,1	80,2	58,2	2,5
120	92,6	87,4	11,2	9,9	83,1	79,0	3,2
180	88,7	89,3	18,0	12,7	83,8	90,1	5,0
240	91,3	90,5	27,4	20,0	86,8	95,0	7,7
300	93,8	90,8	37,5	41,4	85,8	93,5	7,8

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение  
метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс. от массы масла.

**П2** Влияние температуры прокаливания образцов CaO на скорость реакции переэтерификации соевого масла

Время, мин	Выход МЭЖК, %				
	CaO прокаленный при 900 °С	CaO прокаленный при 600 °С	CaO прокаленный при 300 °С	CaO-0	CaO-1*
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	0,7	3,9	0,1	2,9	0,0
60	2,5	12,1	0,3	7,1	0,0
120	9,9	69,4	1,3	9,9	0,1
180	28,3	90,7	2,8	12,7	0,1
240	79,7	92,8	5,5	20,0	0,1
300	77,6	93,5	4,6	41,4	0,3

\* использовали CaO-1 хранившийся на открытом воздухе 24 часа

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс. от массы масла.

### ПЗ Влияние воды на скорость реакции переэтерификации соевого масла

Время, мин	Содержание воды в реакционной смеси, %				
	0,2	0,8	2,0	5,0	10,0
	Выход МЭЖК, %				
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	17,6	12,5	2,0	1,3	0,8
60	52,3	67,9	11,2	2,9	1,2
120	98,3	96,5	79,9	51,8	9,3
180	98,2	95,2	88,0	64,6	27,6
240	99,3	93,9	82,7	60,8	23,6
300	96,7	97,5	85,3	59,9	26,3

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс. от массы масла.

**П4** Влияние солей калия на каталитическую активность оксида кальция в реакции переэтерификации соевого масла

Время, мин	Выход МЭЖК, %									
	CaO-1	CaO-1 с KNO <sub>3</sub>	CaO-1 с KF	CaO-1 с KCl	CaO-1 с KBr	CaO-1 с KI	KF	KCl	KBr	KI
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	3,9	4,4	50,5	19,0	9,9	10,2	0,3	1,1	1,0	1,0
60	12,1	80,0	75,7	74,4	75,5	71,5	0,3	0,9	0,8	0,9
120	69,4	90,5	91,7	94,1	92,6	90,7	0,3	0,3	0,9	0,3
180	90,7	95,8	91,4	100,0	99,1	92,2	0,0	0,2	1,5	0,2
240	92,8	95,7	90,2	100,3	100,0	94,4	0,2	0,2	1,4	0,2
300	93,5	93,1	91,3	99,3	99,9	93,5	0,2	0,2	1,6	0,2

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс. от массы масла.

## П5 Результаты повторного использования катализаторов переэтерификации

Время, мин	Выход МЭЖК, %			
	CaO-1 с KNO <sub>3</sub>	CaO-1 с KF	CaO-1	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	24,5	5,2	18,0	15,1
60	41,4	6,0	45,4	34,5
120	63,3	9,8	77,5	66,3
180	69,6	14,3	90,4	74,5
240	80,2	19,3	88,6	78,1
300	89,2	22,9	91,6	86,8

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс. от массы масла.

**П6** Влияние предварительной обработки СаО метанолом на скорость реакции переэтерификации соевого масла

Время, мин	Выход МЭЖК, %			
	СаО-0	СаО-1	СаО-2*	СаО-2
0	0,0	0,0	0,0	0
30	6,0	10,2	13,2	16,1
60	14,7	30,8	50,4	60,0
120	25,3	77,0	77,7	82,7
180	42,4	88,5	91,7	88,8
240	86,2	90,9	91,9	90,1
300	84,4	89,5	91,7	91,5
360	89,5	91,5	–	–
420	92,3	92,4	–	–
480	91,9	92,1	–	–

\* СаО-2 без предварительной обработки метанолом

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс. от массы масла.

**П7** Влияние различных катализаторов на скорость образования глицерина в процессе переэтерификации

Время, мин	Концентрация глицерина, %			
	CaO-0	CaO-1	CaO-1 активированный метанолом	Повторно использованный CaO-1
0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	0,0	0,2	0,3	1,4
60	0,0	0,4	1,4	3,3
120	0,1	2,6	3,3	5,4
180	0,3	4,6	4,6	6,0
240	0,5	5,2	5,8	6,4
300	1,0	5,7	6,5	6,6
360	2,7	6,0	6,2	6,8
420	5,0	6,2	6,4	7,0
480	6,0	6,1	6,4	7,0

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс. от массы масла.

**П8** Влияние предварительной обработки СаО глицерином на скорость реакции переэтерификации соевого масла

Время, мин	Выход МЭЖК, %						
	СаО-2	СаО-2 с 0,5 % глицерина	СаО-1	СаО-1 с 0,5 % глицерина	СаО-1 с 1,0 % глицерина	СаО-1 с 2,0 % глицерина	Глицероксид кальция
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	13,2	26,5	3,9	27,3	11,6	12,4	34,1
60	50,4	63,6	12,0	58,9	34,0	32,0	57,3
120	77,7	86,9	69,4	79,9	59,6	56,2	82,6
180	91,7	93,4	90,7	82,7	81,8	71,7	93,3
240	91,9	90,6	92,8	87,6	80,9	75,4	89,3
300	91,7	92,7	93,5	89,6	83,3	73,9	93,1

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс. от массы масла.



**П9 Влияние различных факторов приготовления глицероксида кальция на его каталитическую активность**

Время, мин	Выход МЭЖК, %											
	Температура, °С			Мольное соотношение глицерин:СаО				Времени приготовления, ч				
	50	70	80	30:1	9:1	6:1	3:1	14	12	10	8	6
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30	10,2	29,7	37,5	37,0	38,0	32,2	8,0	38,5	38,0	37,1	18,2	5,0
60	25,1	52,1	62,9	62,1	61,9	57,4	14,7	62,0	61,9	62,8	32,1	10,4
120	63,4	80,4	85,1	85,0	86,0	83,5	25,3	86,7	86,0	86,5	75,9	29,2
180	85,3	93,6	93,3	93,0	93,5	93,2	59,4	93,7	93,5	93,0	93,4	58,8
240	93,8	93,7	93,8	93,8	93,7	93,8	84,2	93,8	93,7	94,0	93,7	81,3
300	94,0	93,7	94,0	94,0	93,8	93,9	93,4	94,0	93,8	94,1	93,7	93,9

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,0 % масс. от массы масла.

Исследование закономерностей процесса переэтерификации в присутствии глицероксида кальция

**П10** Влияние кислотного состава масел на равновесие в трехкомпонентной системе масло-биодизель-метанол

Рапсовое масло			Соевое масло			Тристеариновое масло		
Равновесные концентрации компонентов, % масс.			Равновесные концентрации компонентов, % масс.			Равновесные концентрации компонентов, % масс.		
Масло	МЭЖК	Метанол	Масло	МЭЖК	Метанол	Масло	МЭЖК	Метанол
90,06	0,00	9,94	89,77	0,00	10,23	90,10	0,00	9,90
2,93	19,19	77,88	3,35	19,59	77,06	2,72	18,84	78,44
5,77	28,65	65,59	6,43	28,17	65,40	4,11	28,94	66,95
10,70	35,81	53,49	11,84	35,47	52,69	8,66	36,78	54,56
16,02	42,75	41,23	18,61	40,69	40,70	14,40	42,82	42,78
27,06	43,96	28,99	29,92	42,21	27,87	23,05	46,37	30,58
2,10	9,75	88,16	2,21	9,74	88,05	2,02	10,16	87,82
78,20	8,96	12,83	80,05	9,26	10,69	79,64	9,34	11,02
69,72	17,22	13,06	69,23	17,91	12,87	70,16	18,21	11,63
58,31	25,55	16,15	59,37	25,69	14,94	60,43	26,12	13,45
47,44	33,49	19,07	48,12	33,50	18,39	48,87	34,76	16,37

Температура изучения процесса равновесия в трехкомпонентной системе 333 К.

**П11** Влияние различного кислотного состава масла на скорость реакции переэтерификации

Время, мин	Выход МЭЖК, %		
	Рапсовое масло	Соевое масло	Тристеариновое масло
0	0,0	0,0	0,0
30	42,2	48,9	46,9
60	71,7	75,4	73,5
120	90,1	91,1	91,0
180	96,8	97,5	97,1

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,0 % масс. от массы масла.

**П12** Бинодальные точки для системы триглицериды(1)-МЭЖК(2)-метанол(3)

Т, К	Концентрации компонентов, % масс.		
	1	2	3
313	92,82	0,00	7,18
	1,74	19,42	78,84
	2,63	29,32	68,05
	5,12	37,79	57,09
	9,04	45,59	45,37
	14,93	51,19	33,88
	25,71	52,07	22,22
	1,47	9,79	88,75
	72,79	17,99	9,22
	62,08	26,80	11,12
	52,30	34,28	13,43
	42,39	42,39	15,22
	333	90,06	0,00
2,93		19,19	77,88
5,77		28,65	65,59
10,70		35,81	53,49
16,02		42,75	41,23
27,06		43,96	28,99
2,10		9,75	88,16
78,20		8,96	12,83
69,72		17,22	13,06
58,31		25,55	16,15
47,44		33,49	19,07

**П13** Экспериментальные данные по кривым равновесия для системы триглицериды(1)-МЭЖК(2)-метанол(3)

Т, К	Концентрации компонентов, % масс								
	Исходная смесь			Верхняя фаза			Нижняя фаза		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
313	45,13	10,01	44,87	1,65	4,43	93,92	75,80	15,19	9,01
	40,08	19,92	40,00	0,88	7,50	91,62	61,57	27,40	11,03
	34,91	30,15	34,94	1,68	13,40	84,92	48,68	37,55	13,77
	29,93	40,11	29,96	1,53	18,90	79,57	36,96	45,81	17,23
333	44,98	10,03	44,99	1,65	4,26	94,09	73,48	14,13	12,38
	39,65	20,29	40,06	2,95	8,59	88,45	57,63	26,67	15,70
	35,00	30,03	34,97	3,03	14,92	82,04	45,86	34,69	19,45

### П14 Влияние скорости перемешивания на процесс переэтерификации рапсового масла метанолом

Время, мин	Скорость перемешивания, об/мин															
	200								300							
	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/ л	С <sub>МГ</sub> , моль/ л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/ л	Выход Гл, %	С <sub>Мет</sub> , моль/ л	С <sub>ТГ</sub> , моль/ л	С <sub>ДГ</sub> , моль/ л	С <sub>МГ</sub> , моль/ л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/ л	Выход Гл, %	С <sub>Мет</sub> , моль/л
0	0,7503	0,0147	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	1,6257	0,8695	0,0236	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	2,3270
5	0,7357	0,0200	0,0019	0,0313	1,36	0,0000	0,00	2,4007	0,6036	0,1117	0,0168	0,1463	6,45	0,0013	0,17	6,2299
10	0,7104	0,0257	0,0088	0,0518	2,25	0,0112	1,48	3,3968	0,4947	0,1623	0,0538	0,3771	16,63	0,0168	2,24	6,0890
15	0,6951	0,0317	0,0132	0,1078	4,69	0,0193	2,54	4,0189	0,4235	0,1862	0,0768	0,5081	22,41	0,0442	5,89	6,0151
30	0,6627	0,0385	0,0192	0,1748	7,60	0,0298	3,92	4,3970	0,2767	0,1888	0,1420	0,9650	42,56	0,1276	17,00	5,4556
60	0,6507	0,0462	0,0239	0,2197	9,56	0,0415	5,45	4,7672	0,1202	0,1307	0,1440	1,5691	69,20	0,3097	41,27	4,8018
120	0,6170	0,0554	0,0294	0,2846	12,38	0,0540	7,10	5,0897	0,0363	0,0569	0,0750	2,1701	95,71	0,3358	40,83	3,6674
180	0,5939	0,0612	0,0325	0,3596	15,64	0,0653	8,58	5,0284	0,0143	0,0306	0,0403	2,3935	105,56	0,2839	41,51	3,0713
240	0,5544	0,0634	0,0366	0,4526	19,69	0,1053	13,84	5,1663	0,0142	0,0304	0,0402	2,3939	105,57	0,2842	41,53	2,3270

Продолжение приложения П14

Время, мин	Скорость перемешивания, об/мин															
	400								600							
	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/ л	С <sub>МГ</sub> , моль/ л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/ л	Выход Гл, %	С <sub>Мет</sub> , моль/ л	С <sub>ТГ</sub> , моль/ л	С <sub>ДГ</sub> , моль/ л	С <sub>МГ</sub> , моль/ л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/ л	Выход Гл, %	С <sub>Мет</sub> , моль/л
0	0,7386	0,0140	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	6,6163	0,7371	0,0175	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	6,7585
5	0,5391	0,1351	0,0259	0,2930	12,93	0,0146	5,03	6,3233	0,5881	0,1307	0,0297	0,2029	11,56	0,0113	4,96	6,5556
10	0,4546	0,1842	0,0613	0,5054	22,31	0,0557	7,44	6,1109	0,4715	0,1740	0,0680	0,4501	19,93	0,0468	6,27	6,3084
15	0,3819	0,1841	0,0818	0,6934	30,60	0,0798	10,65	5,9229	0,3894	0,1865	0,0925	0,6373	28,22	0,0693	9,28	6,1212
30	0,2184	0,1830	0,1423	1,0760	47,49	0,1805	24,07	5,5403	0,2527	0,1881	0,1458	1,0124	44,83	0,1926	25,77	5,7461
60	0,1062	0,1234	0,1475	1,5837	69,90	0,3557	47,44	5,0326	0,1037	0,1150	0,1417	1,5420	68,28	0,3623	48,48	5,2165
120	0,0352	0,0568	0,0705	2,1315	94,08	0,5112	62,19	4,4848	0,0299	0,0483	0,0593	2,0451	92,55	0,5263	64,24	4,7134
180	0,0121	0,0304	0,0384	2,2804	102,65	0,4297	62,28	4,3359	0,0108	0,0221	0,0306	2,1900	100,97	0,5402	65,94	4,5685
240	0,0033	0,0212	0,0241	2,3571	102,68	0,4537	62,32	4,2592	0,0056	0,0176	0,0186	2,1753	100,97	0,7505	65,95	4,5832

Окончание приложения П14

Время, мин	Скорость перемешивания, об/мин															
	800								900							
	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>дг</sub> , моль/ л	С <sub>мг</sub> , моль/ л	С <sub>мэжк</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/ л	Выход Гл, %	С <sub>мет</sub> , моль/ л	С <sub>ТГ</sub> , моль/ л	С <sub>дг</sub> , моль/ л	С <sub>мг</sub> , моль/ л	С <sub>мэжк</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/ л	Выход Гл, %	С <sub>мет</sub> , моль/л
0	0,7503	0,0147	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	6,6257	0,7540	0,0199	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	0,00	6,6658
5	0,6044	0,0987	0,0276	0,1770	9,53	0,0205	2,70	6,4487	0,6125	0,1306	0,0270	0,2342	9,88	0,0136	3,29	6,4316
10	0,4847	0,1824	0,0673	0,4588	19,95	0,0349	4,58	6,1669	0,4910	0,1732	0,0584	0,4237	19,38	0,0364	7,54	6,2421
15	0,4141	0,1914	0,0949	0,6043	26,28	0,0919	12,08	6,0214	0,4140	0,1925	0,0872	0,6145	26,62	0,0784	10,35	6,0513
30	0,2617	0,1828	0,1532	1,0163	44,20	0,1663	21,86	5,6093	0,2623	0,1824	0,1427	1,0181	43,52	0,1419	21,71	5,6477
60	0,0970	0,1277	0,1555	1,5982	69,52	0,3680	46,28	5,0274	0,1147	0,1254	0,1504	1,6091	68,61	0,3498	44,01	5,0567
120	0,0323	0,0503	0,0722	2,1194	92,18	0,3596	71,59	4,5063	0,0315	0,0436	0,0726	2,0574	87,39	0,5449	76,35	4,6085
180	0,0101	0,0299	0,0390	2,2185	98,49	0,2465	76,56	4,4072	0,0072	0,0200	0,0228	2,2382	95,02	0,6837	89,50	4,4276
240	0,0039	0,0180	0,0328	2,2182	98,52	0,6642	76,59	4,4074	0,0072	0,0200	0,0228	2,2382	95,12	0,6837	89,51	4,4276

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,0 % масс. от массы масла.



### П15 Влияние количества катализатора на скорость реакции переэтерификации

Время, мин	Концентрация катализатора от массы масла, %													
	0,2							0,6						
	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л
0	0,7401	0,0090	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,4559	0,7486	0,0108	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,4843
5	0,6610	0,0658	0,0222	0,1218	5,38	0,0000	6,3340	0,6797	0,0561	0,0165	0,0922	4,04	0,0057	6,3922
10	0,5750	0,0791	0,0710	0,2530	11,17	0,0235	6,2028	0,5859	0,0835	0,0637	0,2667	11,70	0,0138	6,2176
15	0,5224	0,0996	0,1117	0,3784	16,71	0,0354	6,0775	0,4827	0,0938	0,1204	0,4752	20,85	0,0648	6,0091
30	0,4229	0,1070	0,1699	0,5811	25,66	0,0432	5,8748	0,4193	0,1025	0,1679	0,6419	28,16	0,0892	5,8424
60	0,3773	0,1145	0,2146	0,7126	31,47	0,0720	5,7432	0,3988	0,1031	0,1856	0,6758	29,65	0,1048	5,8085
120	0,3720	0,1149	0,2218	0,7159	31,61	0,0649	5,7399	0,3982	0,1008	0,1729	0,6906	30,30	0,0937	5,7937
180	0,3741	0,1065	0,2214	0,7145	31,55	0,0762	5,7413	0,3990	0,1032	0,1706	0,7009	30,75	0,0900	5,7834

Продолжение приложения П15

Время, мин	Концентрация катализатора от массы масла, %													
	0,8							1,0						
	С <sub>тг</sub> , моль/л	С <sub>дг</sub> , моль/л	С <sub>мг</sub> , моль/л	С <sub>мэжк</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>гл</sub> , моль/л	С <sub>мет</sub> , моль/л	С <sub>тг</sub> , моль/л	С <sub>дг</sub> , моль/л	С <sub>мг</sub> , моль/л	С <sub>мэжк</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>гл</sub> , моль/л	С <sub>мет</sub> , моль/л
0	0,7404	0,0149	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,1691	0,7457	0,0139	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,7179
5	0,5731	0,1349	0,0287	0,2082	9,79	0,0263	5,9609	0,5935	0,1319	0,0300	0,2048	9,88	0,0114	6,5131
10	0,4847	0,1884	0,0748	0,4459	19,59	0,0539	5,7232	0,4998	0,1698	0,0609	0,4117	19,38	0,0372	6,3061
15	0,3947	0,1944	0,1035	0,6193	27,21	0,0878	5,5498	0,4203	0,1876	0,0864	0,5557	26,62	0,0593	6,1621
30	0,2505	0,1915	0,1656	1,0571	46,44	0,1614	5,1120	0,2673	0,1928	0,1432	0,9808	43,52	0,1635	5,7370
60	0,0977	0,1222	0,1656	1,6012	70,34	0,3488	4,5679	0,1047	0,1272	0,1618	1,5610	68,61	0,3315	5,1569
120	0,0336	0,0481	0,0792	2,0170	88,61	0,5774	4,1521	0,0385	0,0560	0,0728	1,9892	87,39	0,5751	4,7286
180	0,0144	0,0285	0,0299	2,1658	95,15	0,6647	4,0033	0,0143	0,0286	0,0253	2,1627	95,02	0,6666	4,5551

Продолжение приложения П15

Время, мин	Концентрация катализатора от массы масла, %													
	1,3							1,6						
	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л
0	0,7540	0,0199	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,6658	0,7330	0,0231	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,5699
5	0,6125	0,1306	0,0270	0,2342	10,22	0,0136	6,4316	0,5905	0,0730	0,0597	0,2458	10,86	0,0255	6,3241
10	0,4910	0,1732	0,0584	0,4237	18,49	0,0364	6,2421	0,4658	0,0930	0,1144	0,4850	21,43	0,0615	6,0850
15	0,4140	0,1925	0,0872	0,6145	26,82	0,0784	6,0513	0,3942	0,1090	0,1781	0,6585	29,10	0,0725	5,9115
30	0,2623	0,1824	0,1427	1,0181	44,43	0,1419	5,6477	0,2333	0,0968	0,2499	1,0812	47,78	0,1827	5,4888
60	0,1147	0,1254	0,1504	1,6091	70,22	0,3498	5,0567	0,1002	0,0616	0,2429	1,6010	70,75	0,3638	4,9689
120	0,0315	0,0436	0,0726	2,0574	89,78	0,5449	4,6085	0,0290	0,0268	0,1002	2,0390	90,10	0,5762	4,5309
180	0,0072	0,0200	0,0228	2,2382	97,67	0,6837	4,4276	0,0094	0,0105	0,0450	2,1868	96,63	0,6706	4,3831

### Окончание приложения П15

Время, мин	Концентрация катализатора от массы масла, %						
	2						
	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>дг</sub> , моль/л	С <sub>мг</sub> , моль/л	С <sub>мЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>мет</sub> , моль/л
0	0,7425	0,0102	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,4849
5	0,5774	0,1412	0,0305	0,2452	10,67	0,0167	6,2397
10	0,4468	0,1774	0,0803	0,5259	22,88	0,0901	5,9590
15	0,3658	0,1877	0,1071	0,6819	29,67	0,1009	5,8030
30	0,2252	0,1793	0,1453	1,0976	47,75	0,1865	5,3873
60	0,0934	0,1088	0,1320	1,6453	71,58	0,3622	4,8396
120	0,0237	0,0361	0,0543	2,0685	89,99	0,6075	4,4164
180	0,0067	0,0212	0,0286	2,1778	94,75	0,6731	4,3071

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1.

**П16** Влияние различных веществ на растворимость трехкомпонентной системы триглицериды-гомогенизатор-метанол

Т, К	Концентрации компонентов, % масс					
	система триглицериды-МЭЖК-метанол			система триглицериды-МГ-метанол		
	Триглицериды	МЭЖК	Метанол	Триглицериды	Моноолеат глицерина	Метанол
333	90,06	0,00	9,94	90,06	0,00	9,94
	2,93	19,19	77,88	1,44	19,84	78,71
	5,77	28,65	65,59	6,12	27,80	66,07
	10,70	35,81	53,49	21,70	31,59	46,72
	16,02	42,75	41,23	32,09	30,46	37,44
	27,06	43,96	28,99	0,80	9,87	89,33
	2,10	9,75	88,16	76,68	8,41	14,92
	78,20	8,96	12,83	64,62	16,36	19,01
	69,72	17,22	13,06	52,35	23,43	24,22
	58,31	25,55	16,15	42,97	27,11	29,92
	47,44	33,49	19,07	–	–	–

**П17 Влияние смеси моно- и диолеатов глицерина на скорость реакции переэтерификации**

Время, мин	Концентрация смеси моно- и диолеатов глицерина от массы масла, %														
	0,0							0,5							
	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л	
0	0,7457	0,0139	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,7179	0,7415	0,0217	0,0052	0,0000	0,00	0,0000	6,5450	
5	0,5935	0,1319	0,0300	0,2048	9,88	0,0114	6,5131	0,5934	0,1260	0,0241	0,2005	8,80	0,0230	6,3445	
10	0,4998	0,1698	0,0609	0,4117	19,38	0,0372	6,3061	0,5062	0,1672	0,0561	0,4153	18,22	0,0397	6,1297	
15	0,4203	0,1876	0,0864	0,5557	26,62	0,0593	6,1621	0,4440	0,1861	0,0812	0,5477	24,03	0,0793	5,9973	
30	0,2673	0,1928	0,1432	0,9808	43,52	0,1635	5,7370	0,2940	0,1954	0,1429	0,9202	40,38	0,1240	5,6248	
60	0,1047	0,1272	0,1618	1,5610	68,61	0,3315	5,1569	0,1399	0,1479	0,1571	1,4524	63,74	0,3131	5,0926	
120	0,0385	0,0560	0,0728	1,9892	87,39	0,5751	4,7286	0,0349	0,0529	0,0801	1,9609	86,05	0,5686	4,5841	
180	0,0143	0,0286	0,0253	2,1627	95,02	0,6666	4,5551	0,0137	0,0288	0,0390	2,1486	94,28	0,6598	4,3964	

Продолжение приложения П17

Время, мин	Концентрация смеси моно- и диолеатов глицерина от массы масла, %													
	1,0							2,0						
	С <sub>тг</sub> , моль/л	С <sub>дг</sub> , моль/л	С <sub>мг</sub> , моль/л	С <sub>мэжк</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>гл</sub> , моль/л	С <sub>мет</sub> , моль/л	С <sub>тг</sub> , моль/л	С <sub>дг</sub> , моль/л	С <sub>мг</sub> , моль/л	С <sub>мэжк</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>гл</sub> , моль/л	С <sub>мет</sub> , моль/л
0	0,7411	0,0162	0,0113	0,0000	0,00	0,0000	6,5837	0,7437	0,0148	0,0214	0,0000	0,00	0,0000	6,1886
5	0,6155	0,1238	0,0253	0,1636	7,18	0,0081	6,4201	0,6494	0,0995	0,0215	0,0928	4,05	0,0030	6,0958
10	0,5299	0,1707	0,0547	0,3518	15,43	0,0332	6,2318	0,5868	0,1428	0,0330	0,2371	10,35	0,0305	5,9514
15	0,4551	0,1891	0,0835	0,5090	22,33	0,0510	6,0746	0,4865	0,1786	0,0770	0,4312	18,82	0,0616	5,7573
30	0,2962	0,1960	0,1459	0,9072	39,79	0,1363	5,6764	0,2954	0,1804	0,1233	0,9329	40,71	0,1861	5,2556
60	0,1374	0,1426	0,1674	1,4333	62,86	0,3192	5,1503	0,1503	0,1361	0,1423	1,4416	62,91	0,3354	4,7469
120	0,0436	0,0681	0,0849	1,9435	85,24	0,5732	4,6402	0,0455	0,0724	0,0900	1,9023	83,02	0,5773	4,2862
180	0,0154	0,0283	0,0396	2,1242	93,17	0,6655	4,4594	0,0151	0,0302	0,0418	2,1243	92,70	0,6623	4,0642

Окончание приложения П17

Время, мин	Концентрация смеси моно- и диолеатов глицерина от массы масла, %						
	4						
	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л
0	0,7194	0,0275	0,0428	0,0000	0,00	0,0000	6,0942
5	0,6326	0,1131	0,0393	0,1168	5,28	0,0135	5,9774
10	0,5934	0,1421	0,0402	0,2152	9,73	0,0422	5,8790
15	0,5241	0,1669	0,0650	0,3468	15,68	0,0494	5,7474
30	0,3567	0,1978	0,1269	0,7281	32,93	0,1324	5,3661
60	0,1725	0,1586	0,1661	1,2739	57,61	0,2571	4,8203
120	0,0504	0,0695	0,0923	1,8334	82,91	0,5812	4,2608
180	0,0173	0,0278	0,0446	2,0405	92,28	0,6504	4,0537

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора 1,0 % масс. от массы масла.



### П18 Влияние мольного соотношения метанол:масло на скорость реакции переэтерификации

Время, мин	Мольное соотношение масло:метанол															
	1:3								1:6							
	С <sub>ТГ</sub> , моль/ л	С <sub>ДГ</sub> , моль/ л	С <sub>МГ</sub> , моль/ л	Выход МГ, %	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/ л	С <sub>Мет</sub> , моль/ л	С <sub>ТГ</sub> , моль/ л	С <sub>ДГ</sub> , моль/ л	С <sub>МГ</sub> , моль/ л	Выход МГ, %	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/ л	С <sub>Мет</sub> , моль/ л
0	0,9091	0,0142	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	2,4676	0,8148	0,0255	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	4,3030
5	0,8271	0,0758	0,0076	0,82	0,0717	2,59	0,0015	2,3958	0,6816	0,1333	0,0193	2,33	0,1675	6,72	0,0093	4,1355
10	0,7657	0,1348	0,0216	2,36	0,1566	5,65	0,0038	2,3109	0,5654	0,2006	0,0656	7,92	0,3583	14,38	0,0163	3,9446
15	0,7214	0,1620	0,0395	4,30	0,2359	8,51	0,0064	2,2317	0,4950	0,2294	0,0996	12,02	0,5239	21,02	0,0326	3,7790
30	0,6095	0,2064	0,0984	10,71	0,4721	17,03	0,0115	1,9954	0,3320	0,2307	0,1789	21,59	0,9268	37,18	0,0801	3,3762
60	0,4243	0,2580	0,1784	19,42	0,8430	30,79	0,0641	1,6246	0,1761	0,1808	0,2086	25,18	1,4358	57,60	0,2734	2,8671
120	0,2589	0,2271	0,2320	25,26	1,3345	48,15	0,2035	1,1330	0,0737	0,1001	0,1309	15,80	2,0008	80,27	0,4729	2,3021
180	0,2069	0,2169	0,2234	24,33	1,5394	55,54	0,2668	0,9281	0,0355	0,0550	0,0851	10,28	2,2321	89,55	0,6278	2,0709

Продолжение приложения П18

Время, мин	Мольное соотношение масло:матанол															
	1:9								1:12							
	С <sub>ТГ</sub> , моль/ л	С <sub>ДГ</sub> , моль/ л	С <sub>МГ</sub> , моль/ л	Выход МГ, %	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/ л	С <sub>Мет</sub> , моль/ л	С <sub>ТГ</sub> , моль/ л	С <sub>ДГ</sub> , моль/ л	С <sub>МГ</sub> , моль/ л	Выход МГ, %	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/ л	С <sub>Мет</sub> , моль/ л
0	0,7457	0,0139	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	6,7179	0,6802	0,0092	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	7,8564
5	0,5935	0,1319	0,0300	3,97	0,2048	9,88	0,0114	6,5131	0,5332	0,1235	0,0319	4,61	0,2134	10,18	0,0005	7,6429
10	0,4998	0,1698	0,0609	8,07	0,4117	19,38	0,0372	6,3061	0,4038	0,1578	0,0702	10,14	0,4960	23,66	0,0309	7,3603
15	0,4203	0,1876	0,0864	11,45	0,5557	26,62	0,0593	6,1621	0,3366	0,1659	0,0945	13,64	0,6671	31,82	0,1013	7,1893
30	0,2673	0,1928	0,1432	18,98	0,9808	43,52	0,1635	5,7370	0,1860	0,1431	0,1315	18,99	1,1060	52,76	0,2052	6,7504
60	0,1047	0,1272	0,1618	21,45	1,5610	68,61	0,3315	5,1569	0,0726	0,0872	0,1092	15,77	1,5463	73,76	0,3795	6,3100
120	0,0385	0,0560	0,0728	9,66	1,9892	87,39	0,5751	4,7286	0,0129	0,0264	0,0444	6,41	1,9046	90,85	0,5669	5,9518
180	0,0143	0,0286	0,0253	3,36	2,1627	95,02	0,6666	4,5551	0,0018	0,0119	0,0204	2,95	1,9923	95,03	0,6321	5,8641

Окончание приложения П18

Время, мин	Мольное соотношение масло:матанол															
	1:15								1:20							
	С <sub>тг</sub> , моль/ л	С <sub>дг</sub> , моль/ л	С <sub>мг</sub> , моль/ л	Выход МГ, %	С <sub>мэжк</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>гл</sub> , моль/ л	С <sub>мет</sub> , моль/л	С <sub>тг</sub> , моль/ л	С <sub>дг</sub> , моль/ л	С <sub>мг</sub> , моль/ л	Выход МГ, %	С <sub>мэжк</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>гл</sub> , моль/ л	С <sub>мет</sub> , моль/л
0	0,6261	0,0071	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	10,5627	0,5560	0,0105	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	12,6933
5	0,4772	0,1101	0,0288	4,50	0,2289	11,83	0,0161	10,3338	0,4185	0,0960	0,0279	4,91	0,2642	15,27	0,0207	12,4291
10	0,3706	0,1362	0,0664	10,38	0,4743	24,52	0,0581	10,0884	0,3170	0,1166	0,0510	8,98	0,4941	28,55	0,0521	12,1992
15	0,2924	0,1440	0,0837	13,08	0,6428	33,23	0,1038	9,9199	0,2482	0,1141	0,0747	13,14	0,6704	38,75	0,1292	12,0229
30	0,1473	0,1119	0,1015	15,86	1,1453	59,20	0,2230	9,4174	0,1155	0,0888	0,0928	16,32	1,1085	64,07	0,2602	11,5847
60	0,0425	0,0556	0,0808	12,62	1,5760	81,47	0,4217	8,9868	0,0210	0,0276	0,0601	10,57	1,5105	87,30	0,4552	11,1828
120	0,0034	0,0162	0,0299	4,66	1,8220	94,18	0,5714	8,7407	0,0031	0,0127	0,0231	4,06	1,6444	95,04	0,5028	11,0489
180	0,0010	0,0072	0,0207	3,24	1,8874	97,57	0,6117	8,6753	0,0005	0,0094	0,0233	4,10	1,6777	96,96	0,5108	11,0156

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, количество катализатора – 1,0 % масс. от массы масла.

**П19** Данные по преобразованию рапсового масла в МЭЖК, ди- и моноглицериды во время реакции переэтерификации

Конверсия ТГ, %	Выход МЭЖК, %	Выход ДГ, %	Выход МГ, %
0,00	0,00	1,85	0,00
20,41	9,00	17,49	3,97
32,97	18,09	22,51	8,07
43,64	24,42	24,86	11,45
64,16	43,09	25,55	18,98
85,96	68,58	16,86	21,45
94,84	87,39	7,43	9,66
98,09	95,02	3,79	3,36

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,0 % масс. от массы масла.

**П20** Влияние температуры на выход МЭЖК в реакции переэтерификации

Время, мин	Температура, °С													
	35							45						
	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л
0	0,7360	0,0132	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,3296	0,7398	0,0177	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,4970
5	0,7214	0,0191	0,0009	0,0125	0,55	0,0041	6,3172	0,6786	0,0492	0,0088	0,0809	3,54	0,0087	6,4161
10	0,6834	0,0581	0,0013	0,0326	1,44	0,0055	6,2970	0,6464	0,0594	0,0252	0,1474	6,45	0,0108	6,3496
15	0,6654	0,0722	0,0030	0,0750	3,31	0,0077	6,2547	0,6158	0,0708	0,0410	0,2222	9,72	0,0301	6,2749
30	0,6076	0,1115	0,0134	0,1495	6,61	0,0145	6,1802	0,5307	0,0854	0,0797	0,4016	17,58	0,0531	6,0954
60	0,5459	0,1413	0,0293	0,2923	12,92	0,0401	6,0373	0,3974	0,0975	0,1368	0,7192	31,48	0,1288	5,7778
120	0,4407	0,1681	0,0506	0,5543	24,50	0,0837	5,7753	0,2372	0,0944	0,1899	1,1707	51,24	0,2295	5,3263
180	0,3438	0,1865	0,0715	0,7966	35,21	0,1676	5,5330	0,1346	0,0732	0,1826	1,5086	66,03	0,3836	4,9884
240	0,2702	0,1777	0,0870	1,0388	45,92	0,2335	5,2908	0,0815	0,0554	0,1460	1,7636	77,19	0,4658	4,7334
300	0,1828	0,1793	0,0980	1,2633	55,84	0,2855	5,0664	0,0537	0,0411	0,1124	1,9243	84,22	0,5646	4,5727
360	0,1431	0,1589	0,0965	1,4151	62,55	0,3541	4,9145	0,0337	0,0301	0,0763	2,0279	88,76	0,6044	4,4691
420	0,1235	0,1323	0,0864	1,5792	69,80	0,4034	4,7504	0,0213	0,0181	0,0547	2,1139	92,52	0,6564	4,3832
480	0,0922	0,1117	0,0754	1,7054	75,38	0,4741	4,6242	0,0097	0,0133	0,0489	2,1767	95,27	0,6682	4,3203
540	0,0737	0,0931	0,0665	1,8099	80,00	0,5225	4,5197	–	–	–	–	–	–	–
600	0,0430	0,0788	0,0572	1,9281	85,22	0,5787	4,4015	–	–	–	–	–	–	–
720	0,0056	0,0240	0,0182	2,1673	95,79	0,6640	4,1623	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение приложения П20

Время, мин	Температура, °С													
	50							55						
	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л	С <sub>ТГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л
0	0,7427	0,0135	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,5992	0,7426	0,0145	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,4726
5	0,6325	0,1052	0,0103	0,1073	4,67	0,0091	6,4919	0,6054	0,1228	0,0195	0,1610	7,04	0,0137	6,3116
10	0,5768	0,1400	0,0271	0,2223	9,67	0,0164	6,3769	0,5451	0,1545	0,0408	0,3029	13,25	0,0252	6,1697
15	0,5284	0,1606	0,0471	0,3050	13,26	0,0298	6,2942	0,4759	0,1814	0,0606	0,4404	19,27	0,0394	6,0322
30	0,4249	0,1857	0,0844	0,5612	24,41	0,0698	6,0380	0,3597	0,1946	0,1162	0,7314	32,00	0,0867	5,7412
60	0,2771	0,1933	0,1273	0,9446	41,08	0,1712	5,6546	0,2039	0,1736	0,1552	1,1919	52,62	0,2036	5,2807
120	0,1336	0,1428	0,1377	1,4965	65,09	0,3221	5,1027	0,0753	0,1015	0,1187	1,7487	76,52	0,4363	4,7239
180	0,0702	0,0957	0,1022	1,7957	78,10	0,4675	4,8035	0,0340	0,0580	0,0679	1,9984	87,45	0,5851	4,4742
240	0,0382	0,0614	0,0645	1,9772	85,99	0,5814	4,6220	0,0146	0,0280	0,0341	2,1299	93,20	0,6716	4,3427
300	0,0199	0,0382	0,0463	2,0976	91,23	0,6414	4,5016	0,0110	0,0259	0,0278	2,1881	95,75	0,6750	4,2844
360	0,0118	0,0276	0,0277	2,1760	94,64	0,6704	4,4232	–	–	–	–	–	–	–
420	0,0083	0,0248	0,0263	2,1891	95,21	0,6760	4,4101	–	–	–	–	–	–	–
480	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
540	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
600	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
720	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Окончание приложения П20

Время, мин	Температура, °С						
	60						
	С <sub>ГГ</sub> , моль/л	С <sub>ДГ</sub> , моль/л	С <sub>МГ</sub> , моль/л	С <sub>МЭЖК</sub> , моль/л	Выход МЭЖК, %	С <sub>Гл</sub> , моль/л	С <sub>Мет</sub> , моль/л
0	0,7457	0,0139	0,0000	0,0000	0,00	0,0000	6,7179
5	0,5935	0,1319	0,0300	0,2048	9,88	0,0114	6,5131
10	0,4998	0,1698	0,0609	0,4117	19,38	0,0372	6,3061
15	0,4203	0,1876	0,0864	0,5557	26,62	0,0593	6,1621
30	0,2673	0,1928	0,1432	0,9808	43,52	0,1635	5,7370
60	0,1047	0,1272	0,1618	1,5610	68,61	0,3315	5,1569
120	0,0385	0,0560	0,0728	1,9892	87,39	0,5751	4,7286
180	0,0143	0,0286	0,0253	2,1627	95,02	0,6666	4,5551
240	–	–	–	–	–	–	–
300	–	–	–	–	–	–	–
360	–	–	–	–	–	–	–
420	–	–	–	–	–	–	–
480	–	–	–	–	–	–	–
540	–	–	–	–	–	–	–
600	–	–	–	–	–	–	–
720	–	–	–	–	–	–	–

Условия проведения процесса: мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1% масс. от массы масла.

**П21** Программа расчета кинетических констант в программном продукте MATLAB R2009a.

```
t = mas(: , 1);
x = mas(: , 2);
y = mas(: , 3);
z = mas(: , 4);
data = [t x y z];
k1 = 0.001;
k2 = 0.0001;
k3 = 0.001;
k4 = 0.0001;
k5 = 0.001;
k6 = 0.0001;
teta = [k1 k2 k3 k4 k5 k6];
s0 = mas(1, 2:7);
teta_opt = fminsearch(@mygllsq, teta, [], s0, data);
k1 = teta_opt(1);
k2 = teta_opt(2);
k3 = teta_opt(3);
k4 = teta_opt(4);
k5 = teta_opt(5);
k6 = teta_opt(6);
[t, s] = ode23(@myfirsprrib, t, s0, [], k1, k2, k3, k4, k5,
k6);
plot(t, y, 'o', t, s)
y = s(:, 3);

function ds = myfirsprrib(t, s, k1, k2, k3, k4, k5, k6);
A = s(1);
B = s(2);
C = s(3);
D = s(4);
E = s(5);
I = s(6);
dA = - k1 * A * I + k2 * B * D ;
dB = k1 * A * I - k2 * B * D - k3 * B * I + k4 * C * D ;
dC = k3 * B * I - k4 * C * D - k5 * C * I + k6 * E * D ;
dD = k1 * A * I - k2 * B * D + k3 * B * I - k4 * C * D + k5
* C * I - k6 * E * D ;
dE = k5 * C * I - k6 * D * E ;
dI = - k1 * A * I + k2 * B * D - k3 * B * I + k4 * C * D -
k5 * C * I + k6 * E * D ;
ds = [dA; dB; dC; dD; dE; dI];
```



```

function lsq = mygllsq( teta , s0 , data );
t = data(:, 1);
x_obs = data(:, 2);
y_obs = data(:, 3);
z_obs = data(:, 4);
k1 = teta(1); k2 = teta(2); k3 = teta(3); k4 = teta(4); k5
= teta(5); k6 = teta(6);
[t , s] = ode23(@myfirsprb, t, s0, [], k1, k2, k3, k4, k5,
k6);
x_cal = s(:, 1);
y_cal = s(:, 2);
z_cal = s(:, 3);
lsq = sum((x_obs - x_cal).^2 + (y_obs - y_cal).^2 + (z_obs
- z_cal).^2);

```

**П22** Влияние различных катализаторов на скорость реакции переэтерификации рапсового масла метанолом

Время, мин	Выход МЭЖК, %		
	Гидроксид натрия	Оксид кальция	Глицероксид кальция
0	0,0	0,0	0,0
30	76,1	0,9	43,7
60	87,1	3,2	69,7
120	87,0	24,5	87,7
180	87,2	89,2	95,6
240	87,2	95,5	95,8

Условия проведения процесса: температура – 60 °С, мольное соотношение метанол:масло – 9:1, количество катализатора – 1,3 % масс. от массы масла.

Разработка технологии синтеза, выделения и очистки товарных МЭЖК и глицерина-сырца

**П23** Данные по распределению фаз в трехкомпонентной системе МЭЖК(1)-кальциевые соли жирных кислот(2)-глицерин(3)

Фазовая область								
Область расслаивания 1			Область расслаивания 2			Область устойчивой эмульсии		
1, %	2, %	3, %	1, %	2, %	3, %	1, %	2, %	3, %
48,90	1,39	49,71	20,65	11,48	67,87	41,06	17,20	41,74
47,01	5,22	47,78	19,52	16,31	64,16	68,19	20,61	11,19
44,05	11,17	44,78	17,94	23,09	58,96	76,40	15,29	8,30
85,89	9,14	4,96	16,63	28,71	54,66	55,93	20,66	23,41
10,61	3,92	85,47	15,30	34,41	50,29	47,34	17,48	35,18
4,15	1,53	94,32	13,18	43,49	43,33	39,94	14,75	45,31
13,90	2,82	83,28	0,00	50,96	49,04	31,34	11,58	57,08
13,52	5,46	81,02	7,90	46,93	45,16	25,17	9,30	65,54
69,98	1,68	28,34	21,20	40,16	38,64	16,53	6,11	77,37
66,51	6,56	26,93	13,17	7,95	78,88	71,57	28,43	0,00
61,94	12,98	25,08	20,13	44,76	35,11	58,05	18,45	23,50
36,02	1,55	62,44	18,42	49,44	32,14	32,63	10,79	56,57
34,32	6,19	59,49	21,56	26,21	52,23	21,87	6,27	71,86
22,99	1,47	75,55	25,64	29,10	45,26	45,85	27,60	26,56
80,12	1,53	18,36	27,53	35,13	37,34	50,71	25,12	24,17
77,06	5,28	17,66	25,67	39,52	34,81	24,71	15,42	59,87
74,25	8,74	17,01	6,50	6,00	87,50	66,33	18,47	15,20
70,98	12,76	16,26	–	–	–	61,14	24,86	14,01
0,17	0,00	99,83	–	–	–	–	–	–
99,86	0,00	0,14	–	–	–	–	–	–

Окончание приложения П23

Фазовая область					
Область образования геля			Твердая фаза		
1, %	2, %	3, %	1, %	2, %	3, %
38,51	22,35	39,14	33,25	66,75	0,00
56,63	28,11	15,26	42,85	39,79	17,35
57,73	42,27	0,00	0,00	87,49	12,51
48,58	43,68	7,73	0,00	68,36	31,64
50,93	28,45	20,62	12,29	49,15	38,56
34,53	36,82	28,65	16,88	53,68	29,45
63,90	36,10	0,00	25,32	48,22	26,45
30,79	15,83	53,38	35,68	41,54	22,78
29,16	20,30	50,55	8,48	46,93	44,59
27,50	24,84	47,67	49,12	50,88	0,00
23,21	20,56	56,23	38,52	48,95	12,53
33,29	32,88	33,83	0,00	53,27	46,73
–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–

Температура 333 К

**П24** Данные по распределению фаз в трехкомпонентной системе МЭЖК(1)-кальциевые соли жирных кислот(2)-метанол(3)

Фазовая область								
Область расслаивания			Область расслаивания			Область взаимного растворения		
1, %	2, %	3, %	1, %	2, %	3, %	1, %	2, %	3, %
0,00	3,29	96,71	32,91	17,87	49,22	71,57	28,43	0,00
0,00	26,63	73,37	31,34	21,78	46,88	48,64	2,62	48,74
0,00	40,94	59,06	27,49	8,69	63,82	45,19	9,52	45,28
0,00	50,59	49,41	25,71	14,59	59,70	58,75	2,16	39,09
0,00	62,72	37,28	20,56	49,58	29,86	55,49	7,59	36,92
0,00	70,07	29,93	18,48	2,26	79,26	52,28	12,94	34,78
40,27	19,39	40,35	17,41	7,94	74,66	49,57	17,45	32,98
36,54	26,85	36,61	9,37	65,82	24,82	68,32	2,27	29,41
33,49	32,96	33,55	47,71	27,05	25,24	63,82	8,71	27,47
30,88	38,18	30,94	41,69	36,24	22,06	60,01	14,16	25,83
28,64	42,66	28,70	37,03	43,37	19,60	77,15	3,07	19,78
26,73	46,48	26,79	72,77	20,70	6,53	72,37	9,07	18,55
24,97	50,01	25,02	67,38	26,57	6,04	67,70	14,95	17,35
23,50	52,95	23,55	62,45	31,95	5,60	88,99	1,25	9,75
22,17	55,62	22,21	56,02	29,79	14,19	85,79	4,80	9,40
20,98	58,01	21,02	49,70	37,71	12,59	82,93	7,99	9,09
18,99	61,98	19,03	–	–	–	80,01	11,22	8,77
45,79	23,75	30,46	–	–	–	38,90	2,91	58,19
56,32	19,44	24,24	–	–	–	36,60	8,66	54,74
63,91	19,71	16,38	–	–	–	34,64	13,54	51,81
58,08	27,03	14,89	–	–	–	29,39	2,37	68,24
53,63	32,62	13,75	–	–	–	58,18	36,61	5,22
75,95	15,73	8,32	–	–	–	54,71	40,38	4,91
72,17	19,92	7,91	–	–	–	51,63	43,74	4,63

Окончание приложения П24

Фазовая область					
Область образования геля			Твердая фаза		
1, %	2, %	3, %	1, %	2, %	3, %
57,73	42,27	0,00	33,25	66,75	0,00
50,10	44,83	5,07	28,47	68,65	2,88
39,99	55,95	4,05	14,64	79,01	6,35
33,16	63,48	3,36	2,85	89,60	7,55
27,10	65,35	7,55	–	–	–
25,92	62,52	11,56	–	–	–
24,30	58,61	17,09	–	–	–
36,08	48,27	15,65	–	–	–
30,46	56,32	13,22	–	–	–
26,41	62,14	11,46	–	–	–
23,23	66,69	10,08	–	–	–
20,84	70,12	9,04	–	–	–
18,81	73,03	8,16	–	–	–
17,18	75,37	7,45	–	–	–
15,79	77,35	6,85	–	–	–
7,04	74,30	18,66	–	–	–
4,73	82,73	12,54	–	–	–
3,57	86,97	9,46	–	–	–
0,00	72,75	27,25	–	–	–
33,09	49,40	17,51	–	–	–
28,22	56,84	14,94	–	–	–
48,86	46,76	4,38	–	–	–
46,35	49,50	4,16	–	–	–
36,82	53,86	9,32	–	–	–

Температура 333 К

**П25** Бинодальные точки для системы МЭЖК(1)-метанол(2)-глицерин(3) при различных температурах

Т, К	Концентрации компонентов, % масс					
	без добавления глицероксида кальция			с добавлением глицероксида кальция		
	1	2	3	1	2	3
293	0,40	30,05	69,55	–	–	–
	0,49	39,76	59,75	–	–	–
	0,68	49,59	49,73	–	–	–
	1,38	59,03	39,60	–	–	–
	3,19	68,29	28,52	–	–	–
	6,06	75,17	18,77	–	–	–
	8,61	77,43	13,96	–	–	–
	18,84	75,75	5,40	–	–	–
	29,37	67,82	2,80	–	–	–
	37,82	60,18	1,99	–	–	–
	49,49	49,10	1,42	–	–	–
	59,27	39,57	1,17	–	–	–
	69,41	29,96	0,63	–	–	–
	77,81	21,34	0,85	–	–	–
88,52	10,74	0,74	–	–	–	
313	89,17	10,17	0,66	–	–	–
	77,51	20,98	1,51	–	–	–
	68,16	29,71	2,13	–	–	–
	57,80	39,12	3,08	–	–	–
	47,94	47,94	4,12	–	–	–
	36,44	57,96	5,60	–	–	–
	27,79	65,11	7,11	–	–	–
	9,43	72,41	18,17	–	–	–
	4,38	66,90	28,72	–	–	–
	2,22	58,68	39,10	–	–	–
	0,96	49,67	49,37	–	–	–
	0,67	39,57	59,77	–	–	–
	0,44	29,96	69,61	–	–	–
	0,48	19,86	79,66	–	–	–
17,82	71,37	10,80	–	–	–	
333	0,51	29,87	69,62	0,34	29,97	69,69
	0,60	39,82	59,58	0,89	39,74	59,36
	1,39	49,23	49,38	1,36	49,13	49,51
	3,17	58,09	38,74	3,05	58,08	38,88
	6,40	65,39	28,21	7,06	65,03	27,91
	16,38	66,95	16,67	16,81	66,58	16,61
	16,60	66,40	17,00	0,57	19,86	79,58
	26,18	62,09	11,73	27,14	63,35	9,51
	36,10	54,65	9,25	36,18	54,40	9,43
	46,65	46,64	6,71	46,15	46,74	7,12
	57,46	37,61	4,94	56,06	37,36	6,58
	78,45	19,64	1,91	78,11	20,22	1,68
	89,11	9,94	0,94	89,15	9,93	0,93
	66,62	28,70	4,69	67,62	29,00	3,38

**П26** Данные по кривым равновесия для трехкомпонентной системы МЭЖК(1)-метанол(2)-глицерин(3)

Т, К	Концентрации компонентов, % масс														
	Экспериментальные данные									Расчетные данные					
	Исходная смесь			Верхняя фаза			Нижняя фаза			Верхняя фаза			Нижняя фаза		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
293	44,88	10,09	45,03	99,08	1,21	0,02	0,28	17,03	83,46	99,28	0,71	0,01	0,24	16,61	83,16
	39,93	20,01	40,06	97,68	3,74	0,16	0,82	31,72	68,72	97,60	2,38	0,02	0,68	30,86	68,46
	35,00	29,86	35,14	95,08	4,02	0,07	1,25	43,44	55,44	94,66	5,28	0,06	1,55	42,66	55,79
	30,00	39,94	30,06	93,35	6,28	0,44	1,31	54,92	44,07	91,75	8,14	0,11	2,57	50,30	47,13
	25,09	49,74	25,17	91,11	7,87	0,18	2,86	63,85	35,45	87,67	12,14	0,19	4,35	58,37	37,29
313	44,96	10,11	44,93	98,92	2,47	0,03	0,23	16,61	84,71	99,20	0,78	0,01	0,31	16,59	83,10
	40,36	19,62	40,03	96,20	4,24	0,17	0,24	30,56	70,80	97,58	2,40	0,03	0,83	29,95	69,22
	34,90	30,10	35,01	94,43	5,28	0,16	0,92	42,80	55,43	94,42	5,51	0,07	1,95	42,51	55,54
	29,98	40,01	30,01	92,18	8,26	0,43	1,72	54,14	44,89	90,75	9,10	0,15	3,55	51,71	44,74
	24,94	49,89	25,16	89,92	10,93	0,42	3,85	63,01	35,22	86,70	13,06	0,24	5,78	59,15	35,07
333	44,97	10,07	44,95	98,88	1,91	0,12	0,24	14,64	85,98	99,11	0,87	0,02	0,49	15,95	83,57
	39,95	19,95	40,09	96,56	4,60	0,22	0,32	30,34	70,53	97,55	2,41	0,04	1,17	28,16	70,67
	34,92	29,91	35,16	92,95	7,19	0,25	1,07	42,73	57,91	94,38	5,51	0,10	2,72	40,93	56,34
	29,97	39,90	30,13	89,98	9,42	0,43	2,20	52,99	45,03	90,69	9,11	0,20	4,94	50,25	44,81
	24,99	49,97	25,03	86,02	13,21	0,97	4,39	60,90	33,75	86,09	13,56	0,35	8,44	58,20	33,36