

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

На правах рукописи

**Воронов Михаил Сергеевич**

**Модификация метиловых эфиров жирных кислот**

05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
профессор Сапунов В.Н.

**Москва – 2017**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Основные способы эпокси́дирования органических непредельных соединений.....	9
1.1.1 Эпокси́дирование с участием надкислот.....	9
1.1.1.1 Эпокси́дирование с помощью раствора надмуравьиной кислоты.....	9
1.1.1.2 Эпокси́дирование с помощью раствора надуксусной кислоты.....	16
1.1.2 Эпокси́дирование с участием гидропероксидов.....	22
1.1.3 Эпокси́дирование с участием пероксида водорода.....	25
1.1.4 Эпокси́дирование с участием ферментов.....	30
1.2 Закономерности образования надкислот в водных растворах низших карбоновых кислот и пероксида водорода.....	36
1.3 Физико-химические и кинетические особенности процесса с участием двух (трёх) несмешивающихся фаз.....	42
1.4 Выводы и цели.....	46
Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1 Характеристики исходных веществ и материалов.....	48
2.1.1 Характеристики исходных веществ.....	48
2.1.2 Характеристики использованных катализаторов.....	49
2.2 Методики проведения экспериментов.....	49
2.2.1 Синтез надмуравьиной кислоты в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида водорода.....	49
2.2.2 Синтез надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии гетерогенного катализатора в реакторе периодического действия.....	50

2.2.3 Синтез надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода в реакторе непрерывного действия со стационарным слоем катализатора.....	51
2.2.4 Эпоксидирование метиловых эфиров жирных кислот растительных масел с помощью надкислот.....	52
2.2.5 Выделение эпоксидированных эфиров жирных кислот из реакционной массы.....	52
2.3 Методики анализа реакционной массы.....	53
2.3.1 Аналитическое определение надкислот в присутствие муравьиной кислоты и пероксида водорода.....	53
2.3.1.1 Определение надкислот и соответствующих карбоновых кислот с помощью метода потенциометрического кислотно-основного титрования.....	53
2.3.1.2 Йодометрическое определение надкислот и пероксида водорода.....	54
2.3.2 Аналитическое определение содержания двойных связей в смеси метиловых эфиров жирных кислот.....	57
2.3.3 Аналитическое определение содержания эпоксидных групп в смеси метиловых эфиров жирных кислот.....	61
Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАДКИСЛОТНОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ.....	63
3.1 Закономерности эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью водных растворов надмуравьиной кислоты.....	63
3.1.1 Закономерности образования надмуравьиной кислоты в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида водорода.....	63
3.1.2 Анализ материальных балансов процесса эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью водного раствора надмуравьиной кислоты.....	74
3.2 Закономерности эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью водных растворов надуксусной кислоты.....	85

3.2.1 Закономерности образования надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода.....	85
3.2.2 Анализ материальных балансов процесса эпокси́дирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью водного раствора надуксусной кислоты.....	101
3.3 Сравнительный анализ процессов эпокси́дирования метиловых эфиров жирных кислот. Явление реактивной экстракции исходных реагентов эпоксидными группами.....	109
Глава 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАДКИСЛОТНОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ.....	119
4.1 Совершенствование кинетической модели эпокси́дирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью надмуравьиной кислоты, образованной <i>in situ</i> .....	119
4.2 Совершенствование кинетической модели стадии эпокси́дирования метиловых эфиров жирных кислот надуксусной кислотой при двухступенчатой организации процесса.....	127
ВЫВОДЫ.....	137
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	155
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	159

## ВВЕДЕНИЕ

В последние 30 лет в связи с ухудшающейся экологической обстановкой в мире появилась тенденция к замене ископаемых на возобновляемые источники сырья. Продукция нефте- и газохимического производства, несмотря на достаточное удовлетворение потребностей населения во многих отраслях народного хозяйства и различных сферах социально-экономического развития, обладает такими недостатками, как токсичность и неспособность к разложению, в связи с чем после использования она накапливается в земле в течение десятков лет.

В настоящее время активно осваиваются процессы т.н. «зелёной химии», задача которых – совершенствование химико-технологических процессов, благотворно влияющее на окружающую среду [1]. В основном, подобные технологии получают развитие в тех регионах, где отсутствуют или ограничены запасы углеводородного сырья, а также обладающих значительными запасами биомассы (страны Северной и Латинской Америки, Европейского Союза, Юго-Восточной Азии, некоторые страны Африки).

*Актуальность работы* заключается в том, что, ввиду установления правительством России курса на замещение импорта товаров и технологий, существует потребность в разработке и совершенствовании технологии получения биоразлагаемых экологически чистых материалов для удовлетворения потребностей фармацевтической, пищевой и других отраслей химической промышленности.

Одним из возобновляемых источников сырья (биомассы) являются растительные и животные жиры и их производные. Особый интерес привлекает использование алкиловых эфиров жирных кислот, широко используемых в качестве добавки к дизельному топливу – «биодизеля». Наличие двойных связей в углеводородной цепочке эфиров даёт возможность для их химической модификации, в частности, получения эпоксидированных метиловых эфиров жирных кислот (эпокси-МЭЖК). Некоторые области применения данного продукта представлены на рисунке 1.

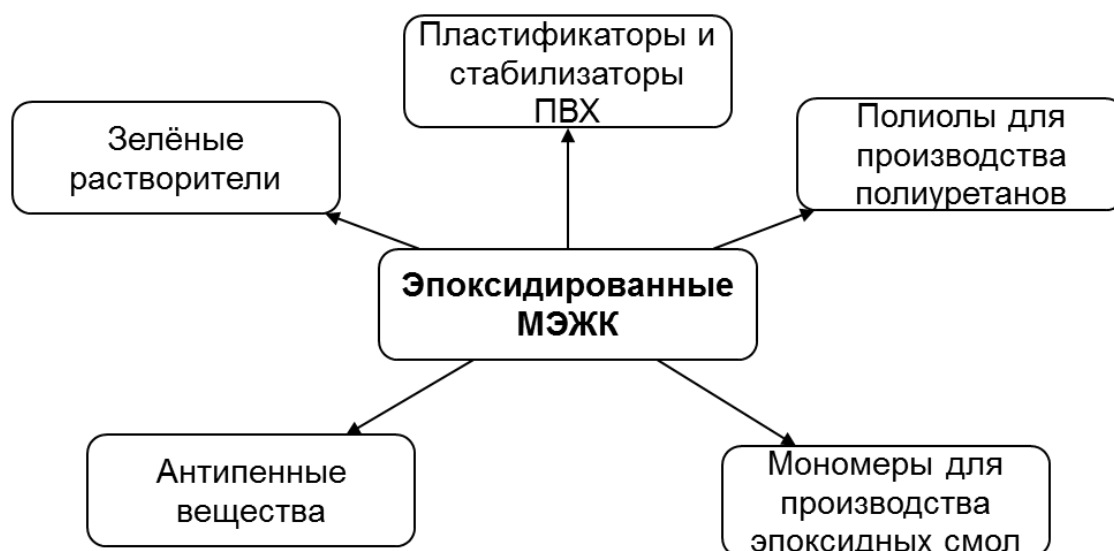


Рисунок 1 – Области применения эпоксидированных метиловых эфиров жирных кислот

Наибольшее практическое применение нашли эпоксидированные МЭЖК в качестве пластификаторов ПВХ (поливинилхлорида). Сегодня во всём мире происходит замена токсичных фталатных пластификаторов на биоразлагаемые аналоги [2]. Кроме того, эпоксидированные МЭЖК представляют огромный интерес для научной общественности в качестве полупродукта для получения новых товаров с высокой добавочной стоимостью (плёнообразующие материалы, адгезивы, полиолы и т.д.) [3–6]. В настоящее время реализованы процессы надкислотного эпоксидирования растительных масел и их производных, где в качестве эпоксидирующего агента выступают растворы надуксусной и надмуравьиной кислот. В частности, в России сегодня функционирует единственное крупное производство эпоксидированного соевого масла (ЭСМ) в г. Дзержинске, эпоксидирование проводят раствором надмуравьиной кислоты.

Однако, в литературе отсутствует детальное описание химизма процесса, нет единого мнения по поводу оценки кинетических и термодинамических параметров основных реакций. Поэтому *целями настоящей работы* являлось установление физико-химических закономерностей двухфазного эпоксидирования с участием надкислот, получаемых как *in situ*, так и *ex situ*.

*Научная новизна работы* заключается в том, что впервые установлены закономерности изменения объёмов реагирующих фаз в процессе двухфазного

надкислотного эпокси́дирования метиловых эфиров жирных кислот. Кроме того, впервые было подробно исследовано явление реактивной экстракции в реакциях эпокси́дирования и показана важная роль в ней образующихся эпоксидных соединений. А также было предложено математическое описание указанных в работе физико-химических закономерностей, которое позволило отказаться от традиционно применяемого эмпирического подхода в математическом моделировании процессов надкислотного эпокси́дирования.

**Теоретическая значимость** работы заключается в разработке теоретические основы процесса эпокси́дирования с использованием раствора синтезируемой *ex situ* надуксусной кислоты. Кроме того, по результатам работы были сформулированы особенности, накладываемые реактивной экстракцией, которые необходимо учитывать при технологическом оформлении процесса эпокси́дирования эфиров жирных кислот, а также разработаны. **Практическая значимость** работы состоит в том, что найдены условия процессов с применением раствора надуксусной кислоты, получаемой *ex situ*, обеспечивающие селективность эпокси́дирования двойных связей, близкую к 100%.

**Методы исследования** и обработка экспериментальных данных проводились с учётом данных материального баланса не только по реагентам, но и по всем компонентам системы, с применением данных всестороннего анализа реакционной массы. Комплекс физико-химических методов анализа включал как ручные, так и инструментальные методы, а также математическую обработку массива экспериментальных данных.

На защиту выносятся следующие положения:

- закономерности образования надмуравьиной и надуксусной кислот в водных растворах соответствующих кислот и пероксида водорода в реакторах различного типа;
- физико-химические закономерности изменения объёмов реагирующих фаз в процессе двухфазного эпокси́дирования с участием надкислот, образованных как *in situ*, так и *ex situ*;

- установление математической модели двухфазного эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот образованной ex situ надуксусной кислотой.

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



## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данной главе будут рассмотрены основные способы эпокси́дирования ненасыщенных соединений, проведён обзор наиболее эффективных эпокси́дирующих агентов. При сравнении технических показателей способов эпокси́дирования будет осуществлён выбор наиболее эффективной технологии, детально разобран механизм процесса эпокси́дирования, рассмотрены его основные физико-химические и кинетические закономерности.

### 1.1 Основные способы эпокси́дирования органических непредельных соединений

#### 1.1.1 Эпокси́дирование с участием надкислот

##### 1.1.1.1 Эпокси́дирование с помощью раствора надмуравьиной кислоты

Надмуравьиная кислота – один из самых распространённых эпокси́дирующих агентов, который используется в промышленности. Она получается непосредственно в процессе эпокси́дирования в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида водорода (*in situ* процесс).

В последние 20-25 лет был накоплен огромный материал по эпокси́дированию продуктов растительного и животного происхождения, а также их производных. Исследования носят аналогичный характер, объектом исследования, как правило, являются растительные масла, ненасыщенные жирные кислоты и их производные (алкиловые эфиры жирных кислот) [7].

Процесс проводят в двухфазной водно-органической системе. Сначала в водной фазе происходит кислотно-каталитическое образование надмуравьиной кислоты (НМК) из растворов муравьиной кислоты и пероксида водорода, как в присутствии катализатора [8], так и без него. Далее НМК, в силу структурных особенностей, образует стабильную циклическую форму, переходит в органическую фазу, где происходит электрофильная атака надкислоты на

двойную связь органического соединения [9, 10]. Обобщённая схема процесса представлена на рисунке 1.1.

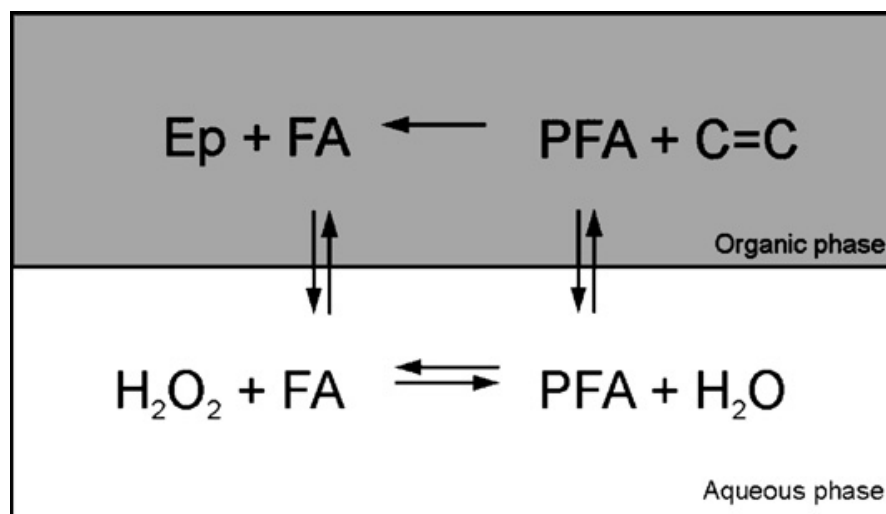


Рисунок 1.1 – Схема процесса эпексидирования ненасыщенных соединений с помощью раствора НМК [11]

Основными показателями процесса являются эпексидное число (или массовое содержание эпексидного кислорода в 100 г образца) и остаточное содержание двойных связей (в единицах йодного числа). На величину эпексидного числа масел и их производных влияют следующие параметры:

- мольное отношение эквивалентов двойных связей (ДС), муравьиной кислоты и пероксида водорода ( $[ДС]/[НСООН]/[H_2O_2]$ );
- интенсивность перемешивания;
- температура;
- время протекания процесса;
- количество катализатора;
- наличие и количество инертного растворителя.

Для наглядности в сводной таблице 1.1 приведены основные показатели процесса в оптимальных условиях, полученные разными исследователями.

Таблица 1.1 – Основные показатели процесса эпоксидирования растительных масел и их производных с помощью НМК, полученные разными исследователями

Источник	Сырьё	([ДС]/[НСООН]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ])	Температура, °С	Время реакции, мин	Катализатор	Растворитель	X(ДС), %	ЭЧ, %масс	$\Phi_{ДС}^{Эп}$ , %
[12]	Масло Jatropha	1/0.5/1.7	50	600	-	-	87.4	4.75	88
[13]	Пальмолеин	1/5/2	45	150	-	-	94.6	3.61	96.5
[10]	Пальмолеин	1/5/4	45	150	-	-	94.2	3.57	95.5
[14]	Соевое масло	1/1.7	50	600	-	-	-	6.1	82.4
[15]	Масло Jatropha Curcas	1/0.5/1.5	70	270	-	Толуол (41%масс. от органики)	85.6	4.7	76.4
[16]	Соевое масло	1/0.2/1.4	60	360	-	-	98.9	6.7	90.6
[17]	МЭЖК кулинарного жира	1/2/20	65	120	-	-	100		92
[18]	Олеиновая кислота								
[19]	Линолевая кислота	1/2/12	45	120	-	-	94.7	5.96	0.7
[20]	Рапсовое масло	1/0.5/3.5	60	240	-	-	82	3.4	82.9
[21]	Масло Канола	1/0.5/1.5	55	420	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2%масс)	-	81.5	4.23	60

Продолжение таблицы 1.1

[22]	Масло Camelina Sativa	1/0.66/1.7	50	300	-	-	-	-	76.3
	Соевое масло	1/0.66/1.5						-	80.2
	Метиолеат	1/0.66/3.93						4.8	93.8
	Метиллинолеат	1/0.66/1.15						7.18	73.3
	Метиллиноленоат	1/0.44/1.15						5.35	38
[8]	Соевое масло	1/0.36/1.1	55	180	Катионит Amberlite (16.5% масс. от массы масла)	-	98	6.0	83
[11]	МЭЖК соевого масла	1/0.5/2	40	720		Бензол	96.7	6.2	86
[23]	МЭЖК масла Jatropha Curcas	1/0.96/3.12	70	277	-	-	-	-	92.9
[24]	Соевое масло	1/1/8	75	Время пребывания – 6.7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3% масс)	-	-	7.3	98.6
[25]	Соевое масло	1/0.2/1.3	65-72	240	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.64% масс)	-	94	5.72	75.4

Процесс эпексидирования с помощью надмуравьиной кислоты не строго селективный, её значения (селективности эпексидов по двойным связям) находятся в диапазоне 75-98%. Среди возможных причин отклонения селективности можно выделить разложение самой НМК ввиду её нестабильности [18], а также протекающие в органической фазе реакции раскрытия эпексидного цикла компонентами водной фазы (МК, ПВ, НМК и вода) [20]. Наличие побочных продуктов фиксировалось различными физико-химическими методами анализа: ИК, ЯМР-спектроскопией, титриметрическими методами фиксировали наличие гликолей, а также оксиформилгидрокси-производных (см. главу 2).

Процесс эпексидирования – сильно экзотермический. Тепловой эффект реакции образования НМК оценивается в -4.8 кДж/моль [26], основной реакции эпексидирования – по разным данным -197 [16] и -116 [18] кДж/моль пероксида, а побочных реакций раскрытия цикла – (-50) кДж/моль пероксида [18]. Поэтому в промышленности уделено особое внимание контролю температуры, т.е. тепловому режиму процесса.

Ключевая характеристика конечного продукта, влияющая на показатели дальнейшей эксплуатации – эпексидное число. Согласно литературным данным, наиболее чувствительными параметрами, влияющими на конечное содержание эпексидного кислорода, являются температура и мольный избыток пероксида водорода. Конечное эпексидное число увеличивается с увеличением мольного отношения пероксида водорода к начальному содержанию двойных связей. Повышение температуры, а также увеличение содержания муравьиной кислоты, ускоряет процесс эпексидирования, но снижает селективность образования эпексидов за счёт протекания побочных реакций раскрытия цикла. Поэтому в патенте [27] при эпексидировании соевого масла надмуравьиной кислотой для повышения скорости процесса поддерживают постоянную кислотность реакционной массы путём добавления свежих порций муравьиной кислоты. Известно также, что процесс эпексидирования ускоряет добавление продукта реакции (эпексидата) в исходную смесь. При этом повышается выход эпексидов [28].

Почти все вышеперечисленные исследования проводились в периодических или полупериодических условиях. Однако непрерывный процесс имеет очевидные преимущества, такие как: стабильное качество продукта, удобство управления за счёт системы автоматического контроля, более низкие производственные затраты. Так, в работе [29] использовали непрерывную прямоточную систему движения водной и органической фаз с дробной подачей пероксида водорода. Принципиальная схема процесса приведена на рисунке 1.2.

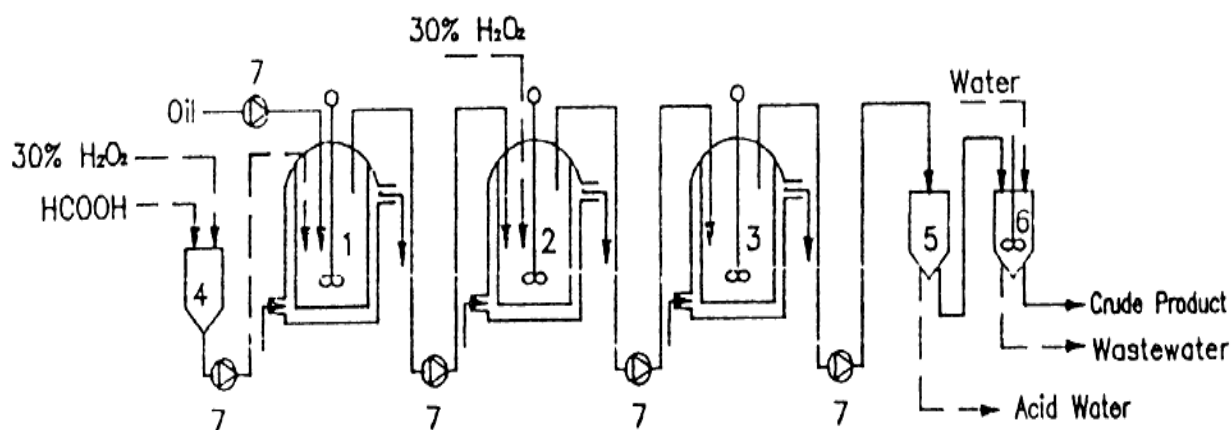


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема процесса эпоксирирования в каскаде реакторов смешения.

Обозначения: 1,2,3 – реактора с мешалкой, 4 – ёмкость, 5 – сепаратор «жидкость-жидкость», 6 – промывочная ёмкость, 7 – насос

Была разработана математическая модель процесса, адекватно описывающая экспериментальные данные, при этом подобная организация процесса позволила получать конечный продукт соответствующего качества без использования катализатора и растворителя за 3 часа.

Высокую эффективность показала также противоточная система движения потоков водной и органической фаз, реализованная в каскаде реакторов смешения в непрерывном режиме [30]. Принципиальная схема процесса представлена на рисунке 1.3.

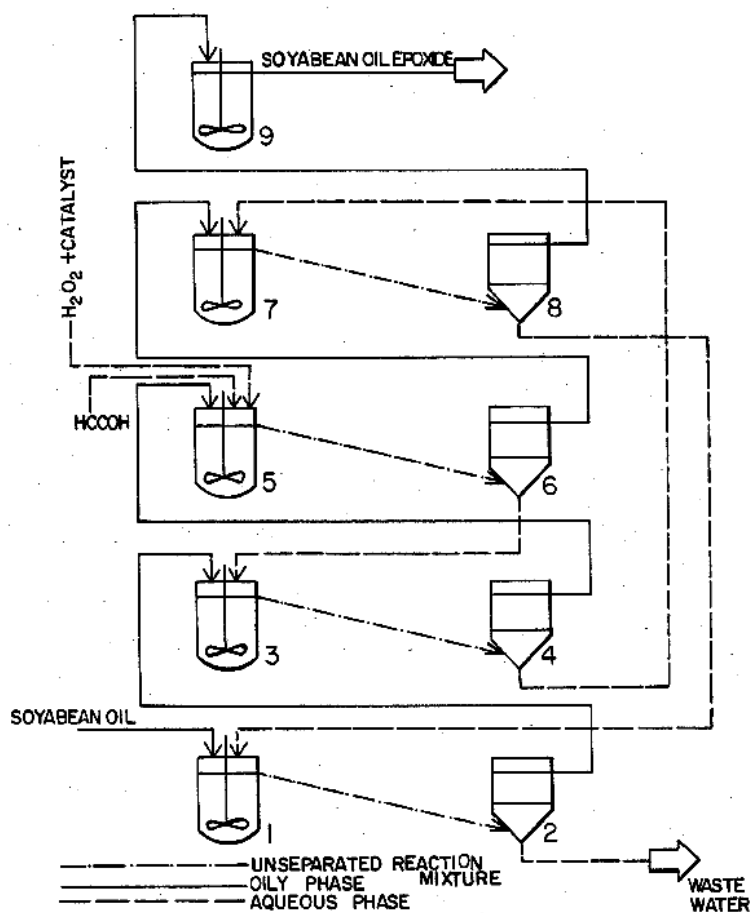


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема процесса эпексидирования в каскаде реакторов смешения при противоточном движении реагирующих фаз.

Обозначения: 1,3,5,7,9 – реактора с мешалкой, 2,4,6,8 – сепараторы «жидкость-жидкость»

Подобная организация процесса при эпексидировании того же соевого масла позволяет получать конечный продукт с выходом 81,7%, сравнимый с результатами, полученными в работах других исследователей [20, 22].

### 1.1.1.2 Эпоксидирование с помощью раствора надуксусной кислоты

Другим наиболее распространённым эпоксидирующим агентом является надуксусная кислота (НУК). По сравнению с НМК она более стабильная, но менее активная. Активность в данном случае подразумевает не реакционную способность в реакции эпоксидирования, а непосредственно процесс её образования из водных растворов уксусной кислоты и пероксида водорода.

В работе [31] указывается, что синтез НУК в водной фазе ускоряется в присутствии катализаторов кислотного типа. Более подробно закономерности образования НУК в водном растворе будут рассмотрены в разделе 1.3.

Поскольку механизм основной реакции аналогичен рассмотренному в предыдущем разделе, то эпоксидирование ненасыщенных соединений с помощью НУК отличается только типом используемых каталитических систем стадии образования надкислоты.

Согласно литературным данным, эпоксидирование с помощью растворов НУК проводят *in situ* из водных растворов уксусной кислоты и пероксида водорода как в присутствии гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Влияние типа катализатора на технологические параметры процесса эпоксидирования представлено в таблице 1.2.



Таблица 1.2 – Основные показатели процесса эпоксидирования растительных масел и их производных с помощью НУК с использованием различных катализаторов, приведённые разными исследователями

Источник	Сырьё	([ДС]/[RCOОН]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]), моль	Температура, °С	Время реакции, мин	Катализатор	Растворитель	X(ДС), %	ЭЧ, %масс	$\Phi_{ДС}^{Эп}$
[32]	Соевое масло	1 / 0.37 / 1.2	90	200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.83%масс.	-	-	4.5	66
[33]	Масло Каганџа ( <i>Pongamia glabra</i> )	1 / 0.5 / 1.5	85	300	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2%масс.	-	85	3.7	70
[34]	Хлопковое масло	1 / 0.5 / 2	60	240	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2%масс.	-			78
				600	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 1.5%масс.	-			67.5
				600	HNO <sub>3</sub> , 1.5%масс.	-			41
				600	HCl, 5% масс.	-			38
[35]	Рапсовое масло	1 / 1.12 / 9.5	60	240	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1.6%масс.	-	60.8	2.5	82.2
[36]	Касторовое масло	1 / 0.5 / 1.5	50	720	Катионит, Amberlite IR-120, 15%масс.	Бензол	96.3	3.9	78.3
[37]	Олеиновая кислота	1 / 0.4 / 1.5	50-55	300	Серная кислота, 3.5% масс.	Гексан	95	3.2	55
[38]	Соевое масло	1 / 0.5 / 1.5	80	180	Amberlite IR-120, 25% от общей массы	Толуол	96	6.8	92
[39]	Масло семян <i>Ximenia americana</i>	1 / 0.5 / 1.5	60	240	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 3%масс. от массы водной фазы	-	80	3.6	40.4

Продолжение таблицы 1.2

[40]	Масло караија ( <i>Pongamia glabra</i> )	1 / 0.5 / 1.5	70	600	Amberlite IR-120, 16% от массы масла	-	-	4	72
[41]	Касторовое масло	1 / 0.5 / 1.5	50	480	Amberlite IR-120, 15% от массы масла	Бензол	92.8	3.8	85
[42]	Масло канолы	1 / 0.5 / 1.5	65	300	Amberlite IR- 120H, 22% от массы масла	-	88.4	6.4	90
[43]	Льняное масло	1 / 2 / 2	60	210	Катионообменная смола КУ-2×8, 10% от массы УК и ПВ		99,7	9.8	98
[44]	Масло Jojoba	1 / 0.4 / 1.44	66.5	480	-	-	-	-	66

Как видно из таблицы, чтобы получить технологические параметры процесса, схожие с аналогичными показателями для НМК, в случае НУК требуется более высокая температура. Серная кислота более эффективный катализатор образования НУК, однако, в реакции двухфазного эпоксицирования она снижает селективность образования эпоксидов ввиду протекания побочных реакций раскрытия циклов, а также реакций олигомеризации и осмоления.

В присутствии гетерогенных кислотных катализаторов – катионитов – реакция протекает более селективно (см. таблицу 1.2), однако ряд авторов [38, 41] указывают на то, что и здесь присутствуют побочные реакции раскрытия эпоксидного цикла, а также продукты взаимодействия полученных диолов с эпоксидными группами. Возможное протекание подобных процессов подтверждается увеличением вязкости образцов с ростом степени конверсии двойных связей [38].

Основной проблемой при эпоксицировании с помощью НУК является извлечение катализатора или (в случае гетерогенных катализаторов) возможность его повторного использования. Другой технологической проблемой является относительно низкая концентрация НУК в растворе в ходе процесса, при этом для приготовления раствора НУК более высокой концентрации необходимо увеличивать концентрацию раствора пероксида водорода, что может привести к взрывоопасной ситуации при её эксплуатации.

Для решения задачи повышения концентрации НУК в работе [45] был предложен способ эпоксицирования соевого масла с помощью раствора надуксусной кислоты, предварительно полученного из растворов уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии катализатора – серной кислоты. Далее полученный раствор НУК приливали в реактор эпоксицирования. Стоит отметить, подобная организация процесса позволила получить продукт качества, сравнимого с теми, которые приведены в таблице 1.2 (температура – 75°C, время синтеза – 4 часа, относительная конверсия в оксираны – 73.7%, конверсия двойных связей – 89.8%). Однако остаётся проблема удаления катализатора из реакционной массы после проведения синтеза.

В патенте [46], по аналогии с процессом, описанным в работе [30], предлагается раздельное получение надуксусной кислоты и проведение реакции эпексидирования, осуществляемое в каскаде проточных реакторов со стационарным слоем катализатора – катионообменной смолы (процесс получения НУК) и периодических реакторов с мешалкой (процесс эпексидирования), где организовано модифицированное противоточное движение масляной (органической) и водной фаз. Схема процесса представлена на рисунке 1.4.

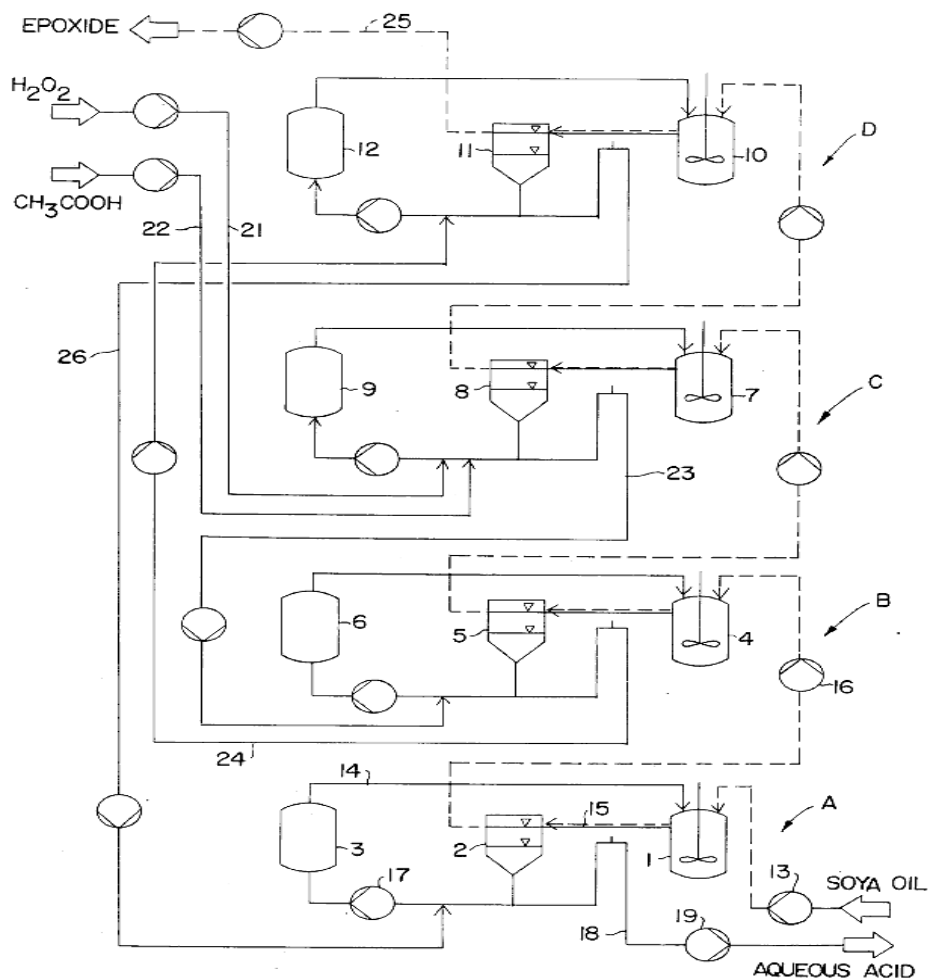


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема процесса эпексидирования с помощью раствора НУК в каскаде реакторов при противоточном движении реагирующих фаз.

Обозначения: 1,4,7,10 – периодические реактора с мешалкой; 2,5,8,11 – сепараторы «жидкость-жидкость»; 3,6,9,12 – проточные реактора со стационарным слоем катализатора (катионита); 13,16, 17, 19 – насос; 14 – линия подачи полученного раствора НУК; 15 - линия подачи двухфазной смеси после

реакции эпексидирования в сепаратор; 18 – линия отвода кислых стоков после реакции; 21 – линия подачи свежего раствора пероксида водорода; 22 – линия подачи свежей уксусной кислоты; 23 – линия подачи отработанной водной фазы в реактор образования НУК на стадию В; 24 - линия подачи отработанной водной фазы в реактор образования НУК на стадию D; 25 – линия отвода готового продукта (эпексидата); 26 - линия подачи отработанной водной фазы в реактор образования НУК на стадию А.

В каскаде реакторов при эпексидировании соевого масла удаётся получить выход эпексидов 87,2% при степени конверсии двойных связей 96%.

С технологической точки зрения предпочтительно использовать гетерогенный катализатор (тип катионообменной смолы) ввиду относительной простоты его извлечения и повторного использования в процессе эпексидирования. В работах [40, 42] указывается на то, что кратность использования таких катализаторов может доходить до 4 без заметного снижения технологических параметров (селективности эпексидов по двойным связям, выхода эпексидов).

Для повышения удельной производительности предпочтительно проводить реакции в реакторах непрерывного действия. В патенте [46] рассмотрен вариант с проточно-циркуляционной системой, где вся водно-органическая реакционная масса проходит через проточный реактор со стационарным слоем катализатора. Кроме того, в работе [47] предлагается при катализе ионообменными смолами использовать плёночный реактор. Данный шаг позволяет существенно сократить время контакта образованной уксусной кислоты и воды с эпексидным циклом, что в конечном итоге приведёт к увеличению селективности образования эпексидов. Процесс проводят при температурах 38-55°C и пониженном давлении (20–400 мм рт. ст.). Устройство плёночного реактора позволяет сразу в процессе эпексидирования отгонять воду, образующуюся по реакции и вносимую вместе с пероксидом водорода. Подобная организация процесса эпексидирования была описана в патенте [48].

### 1.1.2 Эпоксирирование с участием гидропероксидов

Использование в качестве эпоксирирующих агентов органических гидропероксидов (ГПК, ГПТБ, ГПЭБ и др.) известно достаточно давно и хорошо изучено [49]. Эпоксирирование олефиновых соединений протекает как в присутствии гомогенных катализаторов – комплексов металлов переменной валентности, а также в высших степенях окисления (комплексы Mo, V, W, Ti) – так и гетерогенных катализаторов, нанесённых на полимерный носитель.

Наиболее активными катализаторами гидропероксидного эпоксирирования олефинов являются гомогенные комплексы Mo и W. Ключевой стадией механизма эпоксирирования является внешняя нуклеофильная атака олефинового фрагмента молекулы на комплекс  $\{M^{n+}(L)_m-ROOH\}$  по представленной схеме (рисунок 1.5):

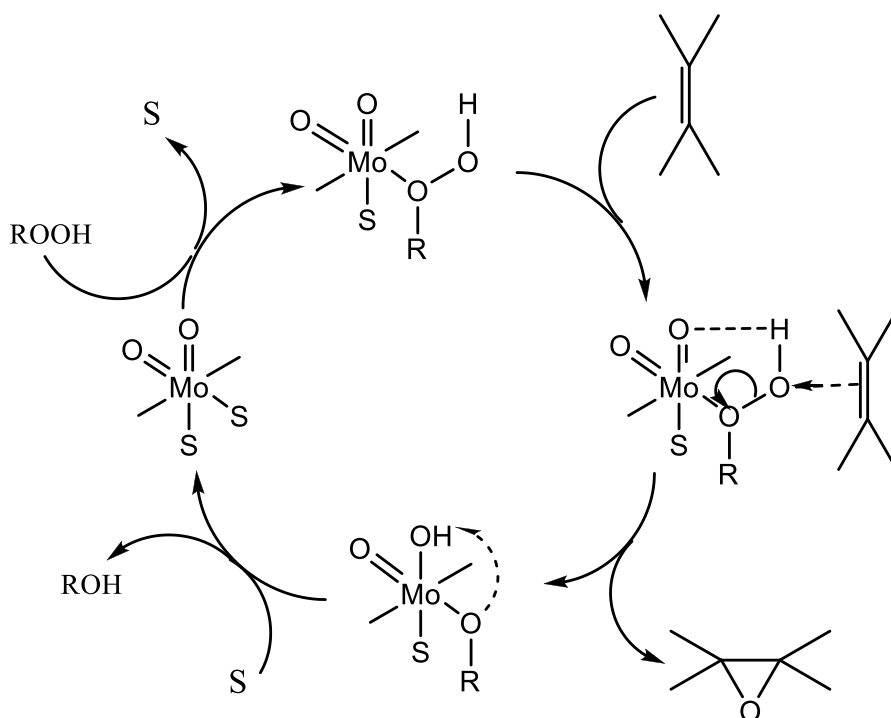


Рисунок 1.5 – Каталитический цикл эпоксирирования олефинов с помощью гидропероксидов в присутствии комплекса молибдена [50]

Предложенная схема учитывает образование циклического интермедиата комплекса молибдена с гидропероксидом.

В работе [51] при эпексидировании ненасыщенных метиловых эфиров жирных кислот предлагался механизм *Mimoun*, состоящий в образовании циклического комплекса {Mo-O-O} между гидропероксидом и оксидом молибдена. Далее при нуклеофильной атаке олефина образуется промежуточный нестабильный 5-членный комплекс с участием олефина, который быстро разрушается с образованием эпексиды (рисунок 1.6).

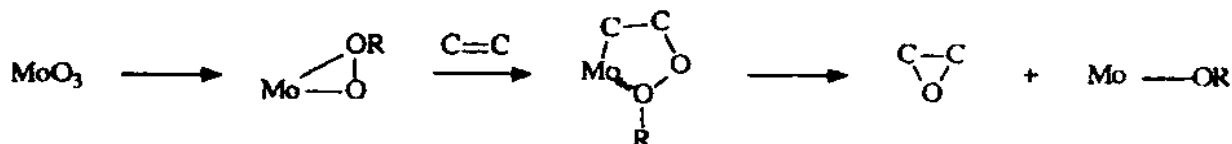


Рисунок 1.6 – Механизм гидропероксидного эпексидирования, предложенный *Mimoun* [51]

Как отмечают исследователи [52], использование гомогенных молибденовых катализаторов при эпексидировании олефинов с внутренней двойной связью (циклогексен, циклооктен) позволяет получать эпексидированный продукт с выходом до 92-99% с помощью ГПТБ. Однако использование гомогенных катализаторов сопряжено со сложностями их выделения из реакционной массы и повторного использования. Поэтому большое число работ посвящено исследованию гетерогенно-каталитических систем в процессах эпексидирования. Например, при эпексидировании метилолеата с помощью ГПК и ГПТБ на каталитической системе  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  за 3 и 4,5 ч при температуре 115°C удалось добиться выхода эпексидов 97,7 и 99%, соответственно, при практически полной конверсии двойных связей [51].

Исследованиям гидропероксидного эпексидирования с помощью нанесённых гетерогенных титансодержащих катализаторов посвящена работа [53]. При использовании катализаторов Ti-MCM-41 и Ti-SiO<sub>2</sub> получили практически полностью эпексидированный метиллинолеат с выходом до 95%, где в качестве эпексидирующего агента использовался ГПТБ.

Стремительно развивается направление использования цеолитных катализаторов. При исследовании катализаторов на основе титана и марганца (тип

Ti-HMS и Mn-HMS) для гидропероксидного эпексидирования растительных масел оказалось, что на их активность влияет удельная поверхность и её гидрофобность, а также диаметр пор в зерне катализатора. При большом диаметре пор молекулы растительного масла способны проникать внутрь и реагируют с большим числом активных центров. Наибольшая селективность (до 80%) наблюдалась при эпексидировании соевого масла в присутствии Mn-HMS ввиду большей гидрофобности поверхности, поскольку уменьшается вероятность взаимодействия молекул воды с субстратом в порах катализатора [54].



### 1.1.3 Эпоксидирование с участием пероксида водорода

Ещё одним способом получения эпоксидных соединений из растительного сырья является каталитическое эпоксидирование с помощью пероксида водорода. На сегодняшний день разработаны каталитические системы (гомогенные и гетерогенные) для высокоселективного окисления двойных связей в эпоксиды. Среди гомогенных катализаторов стоит отметить процессы в присутствии растворимых пероксокомплексов металлов VI-VIII группы, а также ионных жидкостей.

Механизм катализа пероксокомплексами молибдена был предложен Б. Шарплессом, который заключается в образовании комплекса типа «бабочки» для переноса кислорода от пероксида водорода на двойную связь (рисунок 1.7) [55]:

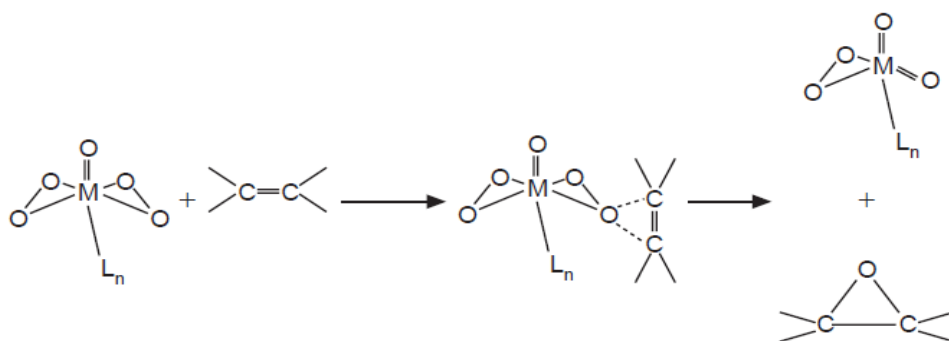


Рисунок 1.7 – Механизм катализа пероксокомплексами молибдена процесса эпоксидирования пероксидом водорода, предложенный Б. Шарплессом [55]

В работе [56] показано, что в среде ионной жидкости ( $[\text{Hydemim}]\text{BF}_4$ ) при эпоксидировании МЭЖК пероксидом водорода при катализе пероксокомплексом молибдена  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{QOH}$  (QOH = 8-хинолинол) удаётся добиться высокой селективности (95%) образования эпоксидов при средней степени конверсии в 92%. А в среде другой ионной жидкости ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  – гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия) с пероксомолибденовым катализатором при эпоксидировании олефинов гидроперитом удаётся получить продукт с выходом выше 90% [57]. Особенностью данных каталитических систем является

возможность их регенерации из раствора путём экстракции эфиром и повторного использования без существенных потерь в активности.

По данным источника [58], эпокси́дирование метилолеата пероксидом водорода при катализе системой « $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{O}_3](\text{PF}_6)_2$  (L=1,4,7-триметил-1,4,7-триаза́циклоно́нан)/оксали́новая кислота» в среде ацетонитрила даёт 100% селективность и выход эпоксидов. Показано, что ключевой окислительной частицей в процессе эпокси́дирования является оксо-комплекс  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ .

Другим эффективным катализатором эпокси́дирования метиловых эфиров жирных кислот является бис[3,5-бис(трифторметил)дифенил]-диселенид [59]. В среде фторированного растворителя при комнатной температуре на данном катализаторе МЭЖК эффективно эпокси́дируются пероксидом водорода. При двукратном мольном избытке пероксида водорода по отношению к двойным связям выход эпоксидов составляет выше 99%. Кроме того, авторы отмечают роль фторированного растворителя в данном процессе: во-первых, в его присутствии ускоряется реакция эпокси́дирования по сравнению с использованием нефторированных растворителей, во-вторых, их использование позволяет повторно использовать катализатор (до 7 циклов).

Также активно используются пероксовольфраматы́нные комплексы при эпокси́дировании растительных масел и их производных. Вольфрамосодержащий катализатор, т.н. «Tetrakis» ( $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3]_3^+ [\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4]^{3-}$ ), полученный при взаимодействии вольфрамовой кислоты, 35%-ного раствора пероксида водорода и метилтриоктиламмоний хлорида, оказался эффективным при эпокси́дировании метилолеата раствором пероксида водорода [60]. Максимальный выход эпоксидов (94%) наблюдался при мольном отношении  $[\text{DB}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:3$ , температуре 40°C за 30 минут. Стоит отметить, что при барботировании кислорода через реакционную массу удалось увеличить эффективность использования пероксида водорода (до 100%) и выход эпоксидов до 100% при практически полной конверсии двойных связей. С помощью экспериментов с мечеными атомами кислорода удалось установить возможный механизм протекания каталитической реакции [61]. Доказано, что кислород из

газовой фазы участвует не в процессе эпексидирования, а в процессе радикального превращения метилолеата в продукт через образование промежуточных моноспиртов и диолов по предложенной схеме на рисунке 1.8 (определены с помощью ГХ-МС и жидкостной хроматографии):

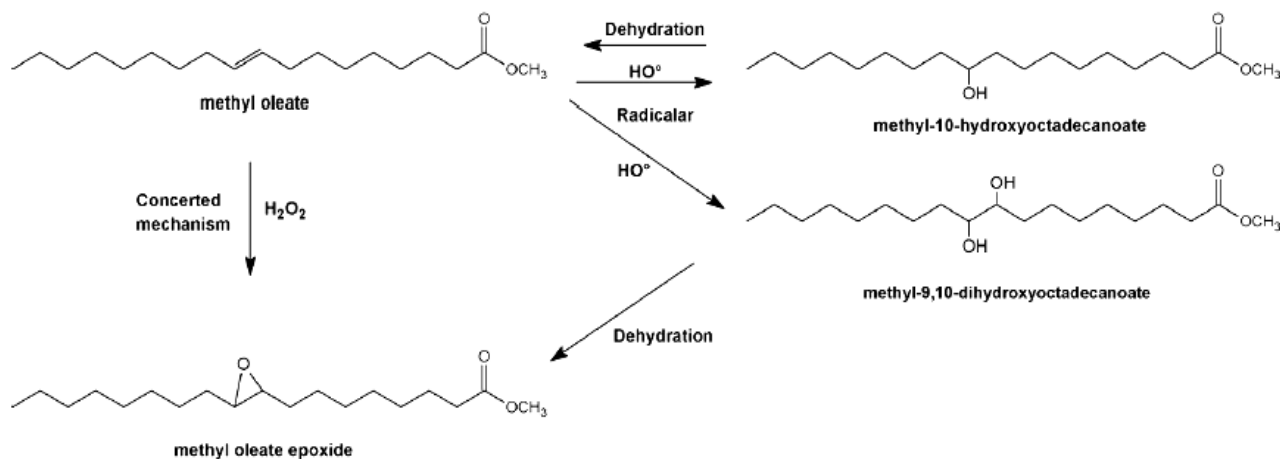


Рисунок 1.8. Схема эпексидирования метилолеата пероксидом водорода при барботировании реакционной массы кислородом в присутствии катализатора «Tetrakis» [61]

Наличие различных функциональных групп рядом с двойной связью не оказывает влияние на селективность процесса эпексидирования с участием данного межфазного катализатора: при  $60^\circ\text{C}$  конверсия и селективность по эпексидам были 95 и 96%, соответственно, мольное отношение  $[\text{DB}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:2$ , концентрация катализатора – 0.1% мольн [62]. Авторы отмечают, что на качество продукта влияет повышение температуры, увеличение концентрации катализатора и увеличение мольного избытка пероксида водорода по отношению к двойным связям.

Для повторного использования катализатора ряд исследователей иммобилизировали пероксвольфраматный ион на полимерный носитель. При использовании в качестве носителя полистирольной смолы, стабилизированной посредством ковалентной связи замещёнными имидазолами, пероксвольфраматная каталитическая система при эпексидировании ненасыщенных МЭЖК пероксидом водорода позволила за цикл достичь конверсии двойных связей 50% при селективности по эпексидам в 60% [63]. В

работе [64] предлагается углеродные нанотрубки модифицировать пероксвольфраматным ионом для каталитического эпокси́дирования соевого масла пероксидом водорода. Комбинация механического и ультразвукового перемешивания позволяет получать эпокси́дированный продукт с выходом 99% при конверсии двойных связей 99%; мольном отношении  $[DB]:[H_2O_2] = 1:5$ , температуре 40°C за 160 минут. Кроме того, возможен рецикл катализатора без потери активности.

По данным источника [65] эффективным катализатором эпокси́дирования олефинов является мезопористый композитный катализатор, состоящий из наночастиц оксида галлия, нанесённых на диоксид кремния. Отмечается, что при эпокси́дировании циклооктена пероксидом водорода при 80°C удаётся получить целевой продукт с выходом 34% при почти 100% селективности по эпоксидам. После прокаливании катализатора также возможно его повторное использование. Использование в качестве носителя гидротальцита состава  $Mg_{10}Al_2(OH)_{24}CO_3$  при эпокси́дировании пероксидом водорода в смеси с изобутирамидом даёт выход эпокси́дов 99% при полной конверсии двойных связей [66]. После трёх регенераций катализатора выход эпокси́дов снижается до 94%.

Среди гетерогенных катализаторов эпокси́дирования пероксидом водорода можно отметить также оксид олова (II). Как отмечают исследователи [67], оксид олова (II) с кристаллической решёткой типа ромарцита (romarchite) является эффективным катализатором эпокси́дирования метилрицинолеата, содержащегося в МЭЖК касторового масла. В зависимости от температуры прокаливании катализатора перед синтезом селективность образования эпокси́дов варьируется от 85 до 100%. Максимальный выход эпокси́дов 69,5% при степени конверсии двойных связей 76,8% наблюдался при температуре прокаливании 600°C. Температура процесса - 110°C, время синтеза – 7 часов, в качестве окислителя использовался 6% раствор перокси́да водорода в феноксиэтанолу.

Ещё одним эффективным катализатором эпокси́дирования являются комплексы рения. Исследователи отмечают, что при двухфазном эпокси́дировании метиллинолеата пероксидом водорода в присутствии метилтриоксорения

(4%мольн.) при мольном отношении  $[DB]:[H_2O_2] = 1:3.4$  за 4 часа удаётся полностью избавиться от двойных связей и получить выход эпоксидов 81% [68]. В случае эпоксидирования соевого масла системой метилтриоксорений / хлористый метилен / пероксид водорода при комнатной температуре за 2 часа удаётся достичь полной конверсии двойных связей с выходом эпоксидов в 95% [69]. Полученный продукт при катализе комплексом рения проявляет окислительную стабильность в течение как минимум 30 дней.

### 1.1.4 Эпоксидирование с участием ферментов

Начиная с 1990-х годов, активно развивается направление ферментативного катализа процессов с участием сырья растительного и животного происхождения. На сегодняшний день исследовано множество процессов эпоксидирования растительных масел и их производных с участием ферментов. В качестве катализатора используются пероксигеназы, а также специальные виды ферментов (энзимов), способствующие селективному образованию эпоксидных производных (например, *Cytochrome P450* или *Novozym 435*). В качестве эпоксидирующего агента чаще всего выступает водный раствор пероксида водорода. Стоимость ферментов, на сегодняшний день, основополагающий фактор экономики всего процесса эпоксидирования.

Для коммерческого использования ферменты должны обладать высокой стабильностью и возможностью рециркулирования. Ключевым фактором, влияющим на стабильность и каталитическую активность ферментов, является концентрация пероксида водорода. При этом в среде эпоксидированных продуктов и пероксидов жирных кислот ферменты стабильны и сохраняют свою активность.

Механизм ферментативного эпоксидирования на примере метиловых эфиров жирных кислот состоит из двух стадий (рисунок 1.9). На первой стадии каталитически присоединяется пероксид водорода к МЭЖК с образованием надкислоты. На второй стадии происходит спонтанный процесс окисления двойной связи образовавшейся надкислотой с получением эпоксида.

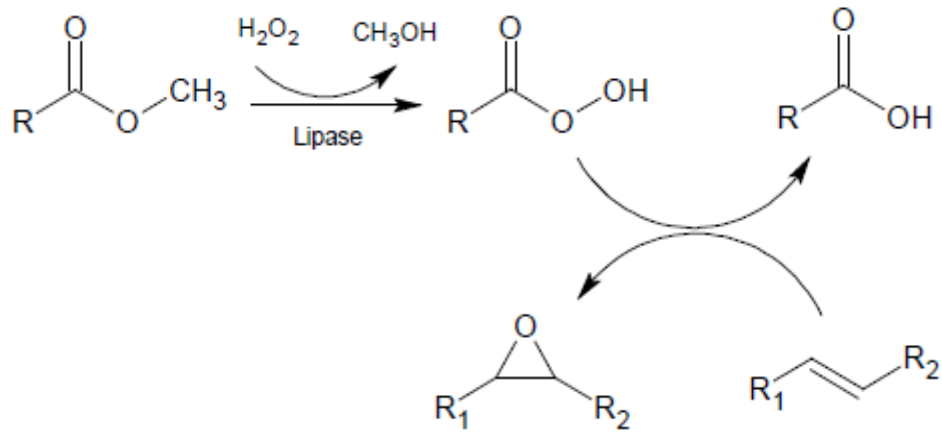


Рисунок 1.9 – Механизм ферментативного эпоксицирования МЭЖК рапсового масла [70]

Существует альтернативный механизм эпоксицирования жирных кислот растительных масел, в котором на первой стадии фермент катализирует гидролиз эфиров с образованием свободных жирных кислот и их последующее окисление до надкислот (рисунок 1.10).

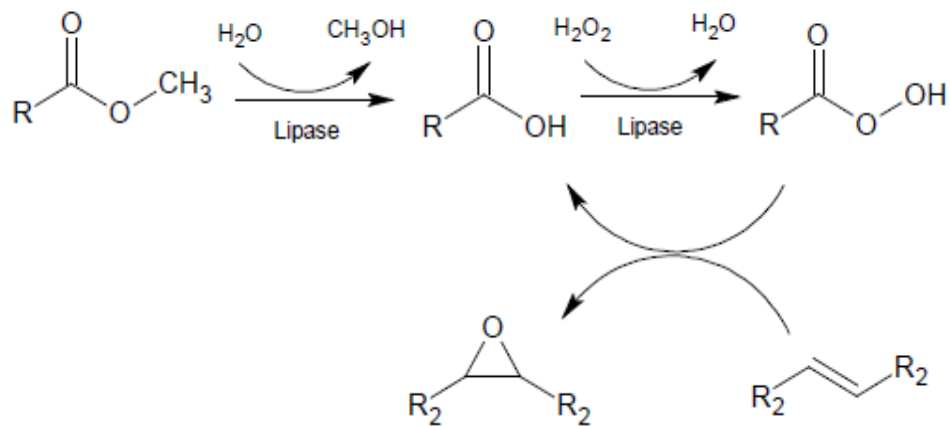


Рисунок 1.10 – Альтернативный механизм ферментативного эпоксицирования МЭЖК рапсового масла, протекающий через стадию гидролиза МЭЖК [70]

Процесс проводят как с использованием растворителя, так и без него. С точки зрения экологии предпочтительно процесс проводить без инертного органического растворителя.

В работе [71] предлагается использовать в качестве катализатора эпоксицирования олеиновой кислоты фермента пероксигеназу, выделенного из семян овса (*Avena Sativa*). Далее фермент иммобилизовали на гидрофобную

мембрану. Ферментативную активность исследовали в течение определённого времени при эпексидировании олеата натрия. При сравнении эпексидирующих агентов (пероксид водорода и трет-бутилгидропероксид) авторы отмечают, что оптимальный рН для реакции с участием ГПТБ (7,5) выше, чем в случае пероксида водорода (5,5). Рост ферментативной активности в среде обоих эпексидирующих агентов наблюдался в интервале температур 25-65°C. Максимальный выход эпексидов при 25°C за 24 часа наблюдался при использовании ГПТБ в качестве эпексидирующего агента (80%), в случае пероксида водорода выход эпексидов составил всего 33%. Эффективность использования ГПТБ составила 55.4%, а пероксида водорода – 45.8%.

Использование фторированной пористой мембраны в качестве носителя для пероксигеназы, выделенной из семян овса (*Avena Sativa*), позволяет повторно использовать ферменты при эпексидировании производных растительных масел [72]. Авторы отмечают, что цис-олеиновая кислота эпексидируется эффективнее (выход до 82% при эпексидировании ГПТБ), чем её транс-изомер – элаидиновая кислота. Кроме того, в рамках данного исследования предлагает два типа механизмов эпексидирования олефинов (рисунок 1.11).

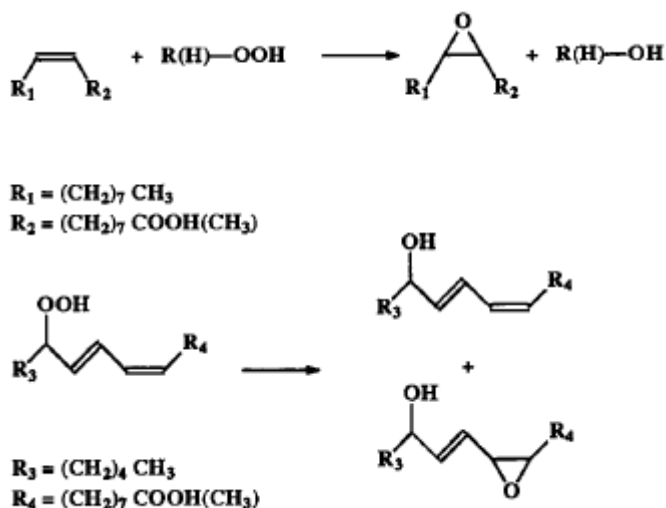


Рисунок 1.11 – Два механизма гидропероксидного эпексидирования жирных кислот: сверху – традиционное эпексидирование с участием органического гидропероксида; внизу – внутримолекулярное «селф-эпексидирование» гидропероксидом жирной кислоты



Механизм селф-эпокси́дирования описан также в работе [73]. Протекание селф-эпокси́дирования гидропероксидом жирной кислоты подтверждается данными по анализу продуктов реакции: данные ГХ-МС анализа говорят о наличии эпокси́дированных гидроксикислот и жирных кислот.

Ещё один способ эпокси́дирования с участием ферментов заключается в использовании в качестве переносчика кислорода жирной кислоты. Например, в источнике [74] использовали стеариновую кислоту при эпокси́дировании кукурузного масла пероксидом водорода в присутствии липазы (*Candida antarctica*), иммобилизованной на полиакриловой смоле, известной под торговым названием *Novozym 435™*. При мольном отношении  $[H_2O_2]:[DB] = 2.7:1$ , содержании стеариновой кислоты 28%масс., температуре 35°C за 10 ч реакции достигается эпокси́дное число кукурузного масла 5.8%, селективность эпокси́дов по двойным связям составляет 85.3%. Авторы отмечают, что наибольшее влияние на эффективность катализа оказывает содержание стеариновой кислоты в общей реакционной массе.

В другом исследовании [75] при эпокси́дировании подсолнечного масла в качестве переносчика кислорода использовали масляную кислоту. В роли катализатора – липаза *Novozym 435™*. Эпокси́дное число в случае использование масляной кислоты увеличилось до 6.84% против 6.41% при использовании стеариновой кислоты, селективность эпокси́дов по двойным связям 96.4%. Такой выход достигается при эпокси́дировании пероксидом водорода в среде бензола, загрузка энзима 3%масс. по отношению к загрузке масла, мольное отношение  $[H_2O_2]:[DB] = 3.7:1$ , температура 50°C, время синтеза – 6 ч, содержание масляной кислоты – 1 моль/кг. Стоит отметить, что низкая концентрация свободных жирных кислот в конечной реакционной массе способствуют выделению эпокси́дата из реакционной массы.

При эпокси́дировании соевого масла с помощью иммобилизованной липазы *Novozym 435™* пероксидом водорода селективность эпокси́дов по двойным связям превышает 90% при добавлении в качестве растворителя толуола [76]. Инертный растворитель способствует стабилизации пероксида водорода, снижая

вероятность протекания реакции гидролиза триглицеридов и эпоксидов. Максимальное эпоксидное число 6,98% было получено при загрузке энзима 4%масс. по отношению к загрузке масла, мольном отношении  $[H_2O_2]:[DB] = 2:1$ , температуре 50°C, содержании олеиновой кислоты – до 8%масс по отношению к массе масла.

В работе [77] предлагается эпоксидирование рапсового масла липазой *Novozym 435<sup>TM</sup>*, где сообщается, что наджирная кислота может образоваться не только непосредственно из жирной кислоты и пероксида водорода. Пероксид водорода в присутствии ферментов способен взаимодействовать с триглицеридом с образованием диглицеридов и наджирных кислот. Чтобы подавить гидролиз жиров перед синтезом вводят небольшие количества свободных жирных кислот. Механизм эпоксидирования заключается в эпоксидировании растительных масел с помощью наджирных кислот тех же масел, полученных при пергидролизе свободных жирных кислот и пероксида водорода, катализируемых липазой. При такой организации процесса возможно получение эпоксидов рапсового масла с выходом 91% при 99% конверсии двойных связей. При этом не наблюдалось наличие гидрокси-производных в реакционной массе.

Окисление мононенасыщенных жирных кислот пероксидом водорода в присутствии термостабильного энзима *Cytochrome P450* описано в работе [78]. Сообщается, что региоселективность продуктов окисления зависит от конфигурации двойных связей: в случае цис-моноеновой жирной кислоты преобладающим продуктом является эпоксид, в случае транс-моноеновой кислоты – гидрокси-производное в аллильном положении. Кроме того, специфичность и эффективность катализа энзимом зависит от положения двойной связи и длины углеводородной цепи жирной кислоты: на практике окисление пальмитолеиновой кислоты (C16C9) показало наилучший выход эпоксидов 64%.

Технологии эпоксидирования алкиловых эфиров соевого дистиллята без дополнительного участия свободных жирных кислот посвящена работа [79]. В качестве катализатора используется иммобилизованный фермент *Ferfase CalB*. Сообщается, что строение эфиров жирной кислоты не влияет на эпоксидирование

двойных связей, выход эпоксидов составил 92-95%. При этом катализатор прост в эксплуатации, легко отделяется от реакционной массы, также возможно до 4 циклов его использования без значительных изменений технологических показателей.

## 1.2 Закономерности образования надкислот в водных растворах низших карбоновых кислот и пероксида водорода

Наибольшее промышленное применение в процессах эпоксицирования нашли надмуравьиная и надуксусная кислота. Для дальнейшего изучения процессов двух-(трёх)фазного эпоксицирования необходимо сначала установить основные закономерности образования данных надкислот в водной среде без участия органической фазы, содержащей двойные связи.

В настоящее время надкислоты получают при равновесном взаимодействии водных растворов соответствующих кислот (муравьиной или уксусной) и пероксида водорода. Синтез ведут как некаталитически, так и в присутствии гомогенных (минеральных кислот или ионных жидкостей) или гетерогенных катализаторов (например, катионообменных смол). Надкислоты, как правило, получают в реакторах периодического или непрерывного действия в присутствии указанных типов катализаторов [80]. Привлекает внимание использование микрореакторов, что упрощает технологическое оформление реакционного узла [81–83].

Кислотно-каталитический механизм образования надкислот предполагает образование устойчивого карбокатиона с последующей на него атакой молекулы пероксида водорода (путь Б, рисунок 1.12) [84, 85]. В то же время в работе [84] предлагается альтернативный вариант механизма (путь А, рисунок 1.12) с прямым взаимодействием пероксида водорода и муравьиной кислоты, далее происходит элиминирование воды от образовавшегося субстрата – цветтер-иона (рисунок 1.12).

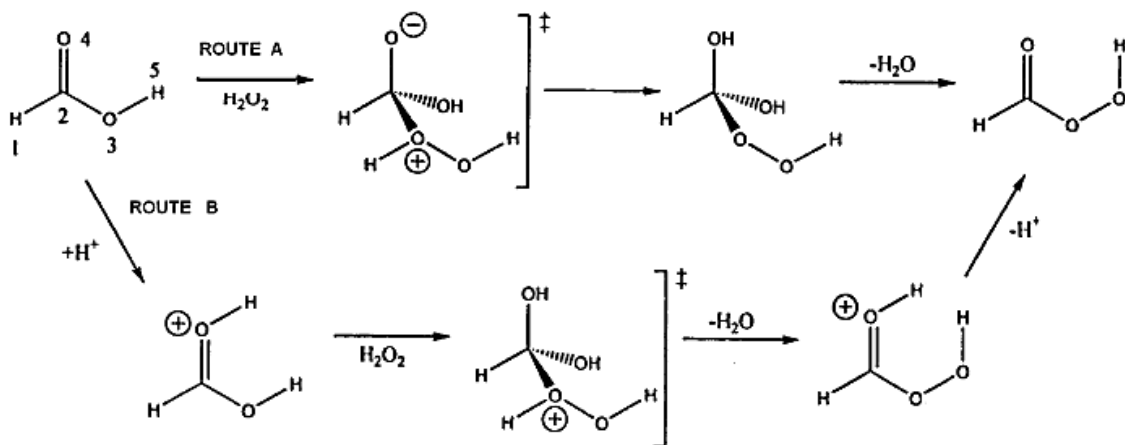


Рисунок 1.12 – Возможные механизмы образования надмуравьиной кислоты из водных растворов пероксида водорода и муравьиной кислоты [84]

В обоих случаях лимитирующая стадия процесса – образование нейтрального тетраэдрического интермедиата. Упрощённые теоретические расчёты (DFT-анализ) показывают, что путь А на 9,8 ккал/моль более энергозатратный, чем путь Б. Однако, некаталитический синтез НМК условен, поскольку имеет место автокаталитическая реакция, где в качестве катализатора используется протон, образующийся в результате автопротолиза муравьиной кислоты [85, 86].

Из литературных данных [85–87] известно, что константа равновесия образования НМК варьируется в интервале 0,8–1,07 при 40–45°С. При этом с ростом температуры константа равновесия увеличивается.

На сегодняшний день нет единого мнения у исследователей по поводу энергетических параметров процесса получения НМК. В таблице 1.3 представлены энергетические параметры автокаталитического синтеза надкислоты, полученные разными авторами.

Таблица 1.3 – Энергетические параметры равновесного процесса получения НМК в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида водорода

Источник	$E_a$ прямой реакции, кДж/моль	$E_a$ обратной реакции, кДж/моль
[87]	41,5	43,6
[85]	75,2	40,4

*Продолжение таблицы 1.3*

[86]	43,5	-
[88]	89,3	-
[89]	20,0	-

При введении в систему гетерогенного катализатора появляются новые каталитические центры, а значит и дополнительный путь образования надкислоты, энергия активации при этом снижается с 20 кДж/моль до 1,7кДж/моль [89].

Существенная разница в энергиях активации стадий синтеза НМК, вероятно, объясняется тем, что большинство исследований проводилось с учётом процессов разложения НМК и пероксида водорода. Кроме того, введение дополнительного количества кислотного катализатора снижает константу скорости разложения надкислоты – с 0,0212 л/(моль\*мин) до 0,0128 л/(моль\*мин) при 55°С [85, 86]. При этом в подобных условиях фиксируется только разложение пероксида водорода [81, 90].

Экспериментально установлено, что НМК разлагается во время синтеза до углекислого газа и воды [86]. В свою очередь, в работе [85] приводятся различные механизмы разложения НМК с образованием молекулярного кислорода, СО<sub>2</sub> и воды. Подобный учёт вариантов разложения сказывается на их энергиях активации: 72,6 кДж/моль в работе [86] против 95,4 кДж/моль в источнике [85]. Наиболее вероятная причина подобных расхождений кроется в аналитических методиках определения основных реагентов. В частности, в ряде работ [81, 90] НМК определяют иодометрически, в источниках [85, 86] – цериметрически, а в работе [89] – потенциометрически.

Так как уксусная кислота слабее (рКа = 4,76 при 20°С), чем муравьиная (рКа = 3,75 при 20°С), то без дополнительного введения кислотного катализатора реакция образования надуксусной кислоты будет идти крайне медленно. Механизм образования надуксусной кислоты представлен на рисунке 1.13.

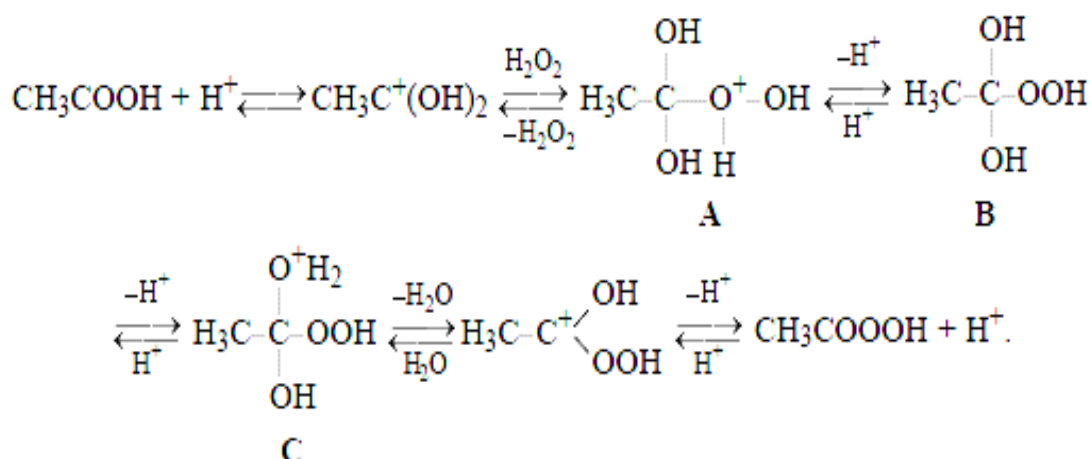


Рисунок 1.13 – Механизм образования надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода (А, В и С – интермедиаты) [91]

В данном случае лимитирующая стадия процесса – элиминирование воды от интермедиата С. С увеличением концентрации катализатора в системе (в интервале 0–5% масс) равновесие  $\text{B} \leftrightarrow \text{C}$  полностью смещается в сторону образования С; дальнейшее увеличение концентрации протона не влияет на скорость образования надуксусной кислоты. Схожие выводы из механизма подтверждались в других работах вне зависимости от типа катализатора и типа реакторов [80, 81]. С другой стороны, в работе [92] на основании кинетических данных доказано, что лимитирующая стадия процесса образования НУК – взаимодействие пероксида водорода и карбокатиона с образованием интермедиата А, лимитирующая стадия обратной реакции – взаимодействие воды с карбокатионом.

В основном, при получении НУК в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода применяются гомогенные кислотные катализаторы (чаще других серная кислота). При этом открытым остаётся вопрос регенерации отработанного катализатора. С практической же точки зрения перспективными считаются технологические схемы, включающие реактора со стационарным слоем гетерогенного катализатора (например, катионообменных смол). В проточных реакторах снижается механический износ катализатора, что приводит к увеличению срока его службы. Ниже представлен ряд каталитической активности основных используемых типов катионообменных смол:

Dowex 50Wx2 > Smopex-101 > Dowex 50Wx8 ≈ Amberlite IR-120 > Amberlyst 15

Снижение активности связано с увеличением доли шивки в полимерной матрице катализатора [93].

При переходе к гетерогенному катализу процесса образования надкислот механизм осложняется равновесными процессами, проходящими на поверхности ионообменных смол [89]. В реакторах с механическим перемешиванием внешнедиффузионное сопротивление снимается за счёт увеличения числа оборотов мешалки. Внутридиффузионные процессы проявляются при размерах зёрен катализатора более 0,3 мм и при степени шивки носителя 8% [80, 94]. Оба типа диффузионного торможения значительно уменьшаются при применении ультразвукового облучения реакционной среды [83]. Влияние ультразвука связано, по-видимому, с интенсификацией массообмена у поверхности и в порах катализатора. Упрощённый механизм синтеза надкислот на гетерогенных катализаторах (на примере ионообменных смол) представлен на рисунке 1.14.

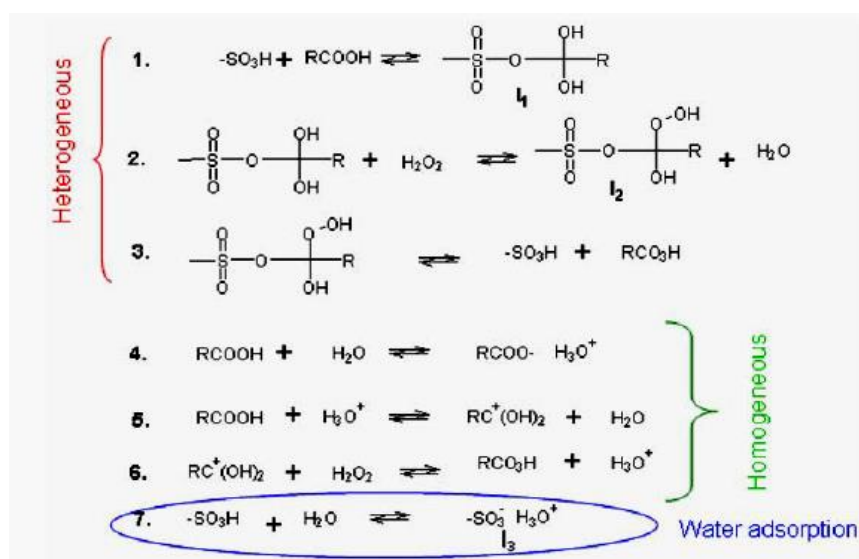


Рисунок 1.14 – Упрощённая схема получения надкислот на гетерогенном катализаторе кислотного типа [93]

Отличительной особенностью данного механизма является учёт дополнительной хемосорбции воды, которая будет влиять на процесс равновесного образования НУК.



При исследовании кинетики образования НУК в водных растворах пероксида водорода и уксусной кислоты оказалось, что константа равновесия образования НУК не зависит от соотношения реагентов и количества добавляемого катализатора [91].

В процессе установления равновесия при образовании НУК протекают параллельные реакции с выделением  $O_2$  и  $CO_2$ . Имеющиеся в литературе данные не дают чёткого ответа на вопрос о путях разложения надкислоты или пероксида водорода [95]. В одной из первых работ по исследованию кинетики разложения НУК было установлено, что оно протекает по второму порядку по надкислоте. Изотопный метод исследования позволил определить, что молекулярный кислород на 83% образуется из гидропероксидного фрагмента надкислоты ( $-^{18}O^{18}OH$ ), а максимальная скорость разложения надкислоты достигается при кислотности среды, соответствующей  $pK_a$  надуксусной кислоты. Но в рамках исследования использовалась НУК, выделенная при перегонке из равновесного раствора [96, 97]. Первоначально, экстремальная зависимость константы скорости разложения надкислоты описывалась как взаимодействие недиссоциированной формы НУК с её анионом. С другой стороны, в источнике [98] предлагается сложная зависимость скорости разложения надуксусной кислоты от кислотности раствора, но лимитирующей стадией, по мнению автора, является взаимодействие недиссоциированной формы надкислоты с её протонированной формой. В свою очередь, в работе [80] авторы вообще не рассматривают реакции разложения надуксусной кислоты при её гомогенно- и гетерогенно-каталитическом синтезе.

Предложенные механизмы разложения, вероятно, не совсем точно описывают суть процесса, поскольку добавление небольших количеств ортофосфорной кислоты или хелатных фосфатных комплексов подавляет реакции разложения надуксусной кислоты [91].

### 1.3 Физико-химические и кинетические особенности процесса с участием двух (трёх) несмешивающихся фаз

Традиционно эпексидирование растительных масел и их производных протекает в присутствии надкислот, получаемых *in situ*, в двухфазной системе (трёхфазной системе – в случае использования гетерогенного катализатора): водные растворы карбоновой кислоты и пероксида водорода и органическая фаза, содержащая внутренние двойные связи [99, 100].

Отличительной особенностью подобной системы является то, что по мере образования эпексидных групп увеличивается растворимость в органической фазе всех исходных компонентов водного раствора. Последнее приводит к изменению объёмов реагирующих фаз. Данный факт оказывает существенное влияние на кинетику образования надкислоты и на весь процесс в целом.

Снижение гидрофобности органической фазы в процессе эпексидирования можно охарактеризовать таким понятием как «реактивная экстракция» [101, 102]. Одна из наиболее вероятных причин такого эффекта – образование устойчивых кластеров, имеющих сильное межмолекулярное взаимодействие в виде водородных связей [103, 104]. Образованный стабильный комплекс эпексида становится новым активным центром, который способен агрегировать другие полярные соединения (воду, муравьиную кислоту, уксусную кислоту и пероксид водорода), изменяя их концентрации в обеих фазах.

Предложенные ранее математические модели процессов эпексидирования с помощью НМК с приемлемой точностью описывают основные экспериментальные зависимости [15, 16]. Для упрощения расчетов, реакцию систему рассматривают как псевдо-гомогенную, допуская, что лимитирующая стадия процесса – образование надкислоты в водной фазе. Концентрация её постоянна в течение всего процесса. Допущение основано на результатах работы [105], где указывается, что скорость реакции эпексидирования в 40000 раз медленнее реакции образования надкислоты.

На смену псевдогомогенной пришла равновесная двухфазная модель эпексидирования, учитывающая коэффициенты распределения реагентов между фазами, рассчитанные с помощью специализированных компьютерных программ (UNIFAC, UNIQUAC) [25, 106]. При расчетах скорость массообмена реагентов (ПВ, МК, УК, НМК и НУК) между фазами и изменение соотношения фаз учитываются константой массообмена. Ряд авторов [11, 18, 25, 107], в целях упрощения модели процесса, предположил, что коэффициенты распределения реагентов условно постоянны в течение всего процесса и объёмы фаз не изменяются.

Кроме основной реакции образования эпексидных циклов модель предполагает кислотно-каталитические реакции их раскрытия полярными реагентами (вода, МК, УК, НМК, НУК и ПВ). Полученное кинетическое описание побочных процессов основано на предположении, что образование комплекса катализатора с эпексидом происходит на границе раздела фаз [25, 107].

Принятые упрощения математического описания процесса эпексидирования являются причиной существенного расхождения полученных при этом кинетических и термодинамических параметров. Например, константы равновесия процесса образования НМК, вычисленные различными авторами при температурах 20°C, 40°C и 70°C, равны 0,8 [86], 0,73 [11] и 5,17 [25], соответственно. Существенно различаются и константы скоростей реакции эпексидирования (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Сравнение результатов кинетических исследований реакции эпексидирования с помощью раствора НМК, представленные разными авторами

Источник	$k_{эп}$	Температура, °C	Примечание
[38]	0.264 ч <sup>-1</sup>	40	Псевдогомогенная модель
[11]	$3.9 \cdot 10^{-2}$ $L_{орг}^* (\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$	40	Сырьё – соевые МЭЖК
[105]	$1.4 - 1.9 \cdot 10^{-2}$ $L^* (\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$	19	Сырьё – растительные масла

## Продолжение таблицы 1.4

[105]	$2.7 \cdot 10^{-2}$ $\text{л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$ $4.3 \cdot 10^{-2}$ $\text{л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$  $7.1 \cdot 10^{-2}$ $\text{л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$	19	МЭЖК олеиновой кислоты МЭЖК линолевой кислоты  МЭЖК линоленовой кислоты
[25]	$133,9 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$ $2-2,72 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$	-	Соевое масло (триены) Соевое масло (моноены)
[18]	$0,84 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$	67	Сырьё – олеиновая кислота, полупериодические условия

Несомненно, указанные расхождения в кинетических константах связаны с принятыми допущениями в моделях, а также с дополнительным эффектом реактивной экстракции, которая изменяет равновесные концентрации реагентов в обеих фазах.

При эпоксирировании с помощью надуксусной кислоты особый интерес вызывает процесс трёхфазного эпоксирирования с использованием ионообменных смол. Разработана кинетическая модель трёхфазного эпоксирирования. По литературным данным [41, 108] известно, что процесс протекает в три стадии:

- 1) гетерогенно-каталитическое образование надуксусной кислоты *in situ* на поверхности катализатора по модели Ленгмюра-Хиншельвуда (лимитирующая стадия). При этом указывается, что в процессе синтеза происходит адсорбция только молекул уксусной кислоты и надуксусной кислоты на поверхности катализатора,
- 2) непосредственно некаталитическое эпоксирирование двойных связей, происходящее в органической фазе с помощью надуксусной кислоты,
- 3) протекание побочных реакций (в основном, раскрытия цикла).

Ввиду сложности математической обработки трёхфазной системы, её представляли как псевдодвухфазную, проводя процесс при интенсивном перемешивании [36, 109]. Однако, углубленное изучение и анализ различных моделей эпоксирирования (псевдогомогенной однофазной и псевдодвухфазной)

показал, что ни одна из них не даёт адекватного описания экспериментальных данных [110]. Данное заключение отражается в сводной таблице 1.5, где представлены результаты математической обработки процесса эпоксицирования растительных масел и их производных с помощью НУК, полученных разными авторами.

Таблица 1.5 – Сравнение результатов кинетических исследований реакции эпоксицирования с помощью раствора НУК, представленные разными авторами\*

Источник	$k_{эп}$	Температура, °С	Примечание
[36]	0,25 $100 \text{ г}^*(\text{моль}^*\text{мин})^{-1}$	50	Сырьё – касторовое масло
[38]	$0,45 \text{ ч}^{-1}$	60	Сырьё – соевое масло, псевдогомогенная модель
[41]	0,24 $100 \text{ г}^*(\text{моль}^*\text{мин})^{-1}$	50	Сырьё – касторовое масло
[45]**	$4.4 \cdot 10^{-4}$ $\text{л}^*(\text{моль}^*\text{мин})^{-1}$	45	Сырьё – соевое масло, псевдогомогенная модель
[108]	90 $100 \text{ г}^*(\text{моль}^*\text{мин})^{-1}$	50	Сырьё – масло <i>Jatropha</i>
[109]	165,9 $100 \text{ г}^*(\text{моль}^*\text{мин})^{-1}$	75	Сырьё – соевое масло

\*- представлены результаты кинетических исследований процесса эпоксицирования в присутствии катализатора – катионообменных смол;

\*\* - катализатор – серная кислота.

В свою очередь, в литературе [45] был описан способ эпоксицирования соевого масла с помощью раствора надуксусной кислоты, предварительно полученного из растворов уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствие катализатора – серной кислоты. В целях упрощения математического описания рассматривается псевдогомогенная система, лимитирующая стадия – образование надуксусной кислоты. Однако, присутствие в общей массе раствора серной кислоты

(оставшейся со стадии синтеза НУК) будет способствовать протеканию побочной реакции осмоления продукта.

#### 1.4 Выводы и цели

Проанализировав литературные данные по способам эпоксицирования ненасыщенных соединений, отметим, что наиболее распространённым на сегодняшний день является надкислотное эпоксицирование. Гетерогенно - каталитическое эпоксицирование с помощью пероксида водорода осложнено проблемой отделения гетерогенного катализатора, а ферментативный катализ имеет низкую удельную производительность, а также требует точного соблюдения определённых параметров процесса, таких как температура, рН, наличие примесей.

Несмотря на то, что двухфазное эпоксицирование с участием надкислот достаточно хорошо изучено, предложены математические модели процесса, адекватность подобных моделей в целом оценивалась только по двум параметрам – эпоксидному и йодному числу. Данное описание в полной мере не отражает поведение остальных компонентов системы, что делает данную модель ограниченно применимой. Кроме того, в ходе обзора обнаружилось, что нет единого мнения по поводу путей расходования «активного кислорода» в процессе получения надкислот в водных растворах, что существенно усложняет математическое описание надкислотного эпоксицирования.

В связи с выявленными недостатками были поставлены следующие цели настоящего диссертационного исследования:

- 1) установление пути разложения «активного кислорода» в процессе получения надкислот в водных растворах соответствующих кислот и пероксида водорода в реакторах различного типа;
- 2) построение математической модели процесса получения надмуравьиной кислоты в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида водорода;

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

## Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Характеристики исходных веществ и материалов

#### 2.1.1 Характеристики исходных веществ

В ходе исследования использовали МЭЖК различных растительных масел, жирнокислотный состав которых представлен в Приложении А. МЭЖК растительных масел были предоставлены компанией ООО «АВК-Хим», а также были синтезированы в лаборатории кафедры Химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Кроме того, в работе использовались следующие реактивы:

- пероксид водорода (37% масс, мед., ГОСТ 177–88, ООО «Химмед»),
- муравьиная кислота (85% масс, Ч, ГОСТ 5848–73, ООО «Химмед»),
- уксусная кислота (ледяная, ХЧ, ГОСТ 61–65, ООО «Химмед»),
- тиосульфат натрия (фиксанал),
- иодид калия (ХЧ, ГОСТ 4232–77, ООО «Химмед»),
- гидроксид калия (ЧДА, ГОСТ 24363–80, ООО «Химмед»),
- молибденовокислый аммоний (ЧДА, ГОСТ 3765–72, «Реахим»),
- иод кристаллический (Ч, ГОСТ 4159–79, ООО «Химмед»),
- соляная кислота (36,5% масс, ХЧ, ГОСТ 3118–77, ООО «Химмед»),
- этиловый спирт абсолютированный,
- изопропанол (пропанол-2) (ОСЧ 13–5, ТУ 2632–001–29483781–09, ООО «Химмед»),
- ацетон (ОСЧ, ТУ 2633–012–29483781–09, ООО «Химмед»),
- сульфит натрия (ЧДА, ГОСТ 195–77, ООО «Химмед»),
- гидрокарбонат натрия,
- дистиллированная вода.



## 2.1.2 Характеристики использованных катализаторов

В качестве катализатора использовали ионообменную смолу Amberlyst 15Dry™, предоставленную компанией Rohm & Haas (Франция). Катализатор представляет собой сферические частицы диаметром 0,425 мм; концентрация кислотных центров (сухой катализатор) – 4,7 экв/кг, насыпная плотность – 610 г/л; набухаемость – 38%; диаметр пор – 30 нм (данные получены в соответствии с ISO 9001).

## 2.2 Методики проведения экспериментов

### 2.2.1 Синтез надмуравьиной кислоты из водных растворов муравьиной кислоты и пероксида водорода

Некаталитический синтез надмуравьиной (надуксусной) кислоты проводили на установке, схема которой приведена на рисунке 2.1.

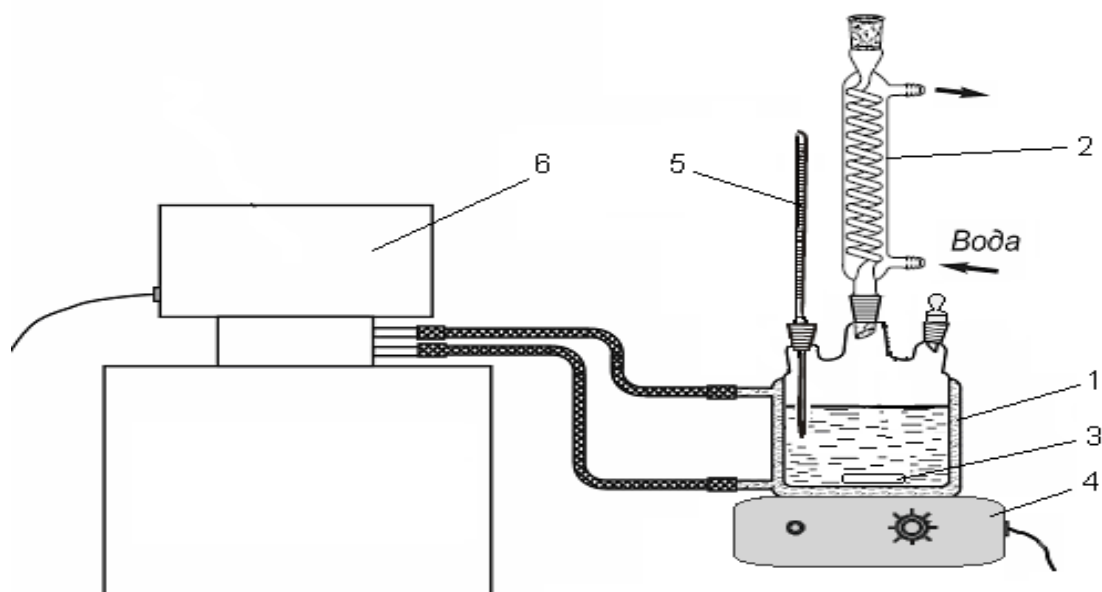


Рисунок 2.1 – Лабораторная установка синтеза водного раствора надмуравьиной кислоты.

Обозначения: 1– стеклянный реактор с рубашкой, 2 – обратный холодильник, 3 – мешатель, 4 – магнитная мешалка с подогревом, 5 – термометр, 6 – водный термостат

Реакцию проводили в трёхгорлом стеклянном цилиндрическом реакторе (50 мл) с рубашкой (1), снабжённом обратным холодильником (2), термометром (5) и пробоотборником. Необходимую температуру поддерживали с помощью водного термостата (6). Сначала в реактор загружали муравьиную кислоту (уксусную кислоту), затем при достижении определённой температуры добавляли раствор пероксида водорода. За начало реакции принимали момент ввода в реактор рассчитанного количества пероксида водорода. Через определённые промежутки времени проводился отбор проб для анализа на содержание муравьиной (уксусной) и надмуравьиной (надуксусной) кислот, а также пероксида водорода.

### **2.2.2 Синтез надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии гетерогенного катализатора в реакторе периодического действия**

Исследование процесса получения надуксусной кислоты в периодических условиях проводили в стеклянном цилиндрическом реакторе объемом 150 мл, снабженным механической мешалкой, рубашкой для термостатирования реакционной массы, обратным холодильником и термометром. Схема установки аналогична изображённой на рисунке 2.1. Для увеличения интенсивности перемешивания в реактор вмонтированы отражатели в виде стеклянных пластинок.

В реактор загружали катализатор, заливали его уксусной кислотой и после достижения заданной температуры при перемешивании добавляли в реактор определённое количество пероксида водорода, разогретого до заданной температуры. Общий объем жидкой фазы составлял 45 мл. Скорость перемешивания составляла  $\approx 600$  об/мин. Через определённые промежутки времени проводился отбор проб на анализ продуктов реакции.

### 2.2.3 Синтез надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода в реакторе непрерывного действия со стационарным слоем катализатора

Для проведения исследования в условиях непрерывного процесса использовали проточный реактор, представляющий собой стеклянную трубку (диаметр трубки – 16 мм, длина – 200 мм). Трубка-реактор снабжена рубашкой для термостатирования реакционной массы. В нижней и верхней части термостатированной трубки помещали слои стекловаты, между которыми размещали катализатор – катионообменные смолы. Длина заполнения стекловатой верхней части трубки составляла  $\approx 25\text{-}30$  мм, для прогрева исходной реакционной массы до заданной температуры и равномерного распределения потока реакционной массы по сечению реактора. Перед началом реакции через слой катализатора (диапазон загрузки катализатора: 3-10 г) пропускали 50 мл дистиллированной воды при температуре, соответствующей проведению эксперимента. Далее смешивали расчетные количества растворов уксусной кислоты и пероксида водорода и с заданной скоростью смесь подавали в реактор. Для получения зависимости изменения концентрации во времени, смесь повторно пропускали через стационарный слой катализатора, повторяя процедуру несколько раз. Продукты анализировали аналогично периодическому процессу. Расчет гидродинамики процесса (критерия Рейнольдса) для жидкости, проходящей через слой сферических гранул катализатора, проводили по известной формуле (2.1):

$$\text{Re} = \frac{R_p G}{\mu} \quad (2.1)$$

где  $R_p$  – радиус гранулы катализатора, м,

$G$  – массовый расход реакционной массы, отнесённый к единице площади сечения реактора,  $\text{кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$ ,

$\mu$  - динамическая вязкость среды (Па·сек).

#### **2.2.4 Эпоксидирование метиловых эфиров жирных кислот растительных масел с помощью растворов надкислот**

Эпоксидирование проводили в стеклянном цилиндрическом реакторе с рубашкой объёмом 250 мл, снабжённом обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, а также магнитным перемешиванием. Температура поддерживалась постоянной в ходе реакции с помощью водного термостата, погрешность температуры была  $\pm 0,5$  град. Сначала в реактор загружались метиловые эфиры жирных кислот, далее при перемешивании загружалась муравьиная кислота, и смесь выдерживалась до достижения заданной температуры. Далее через капельную воронку в течение 2 минут приливали ПВ. Затем через определённые промежутки времени процесс останавливали, смесь выгружали в делительную воронку, где она расслаивалась и охлаждалась в течение 15-20 минут. Отмечается, что расслоение прекращали до появления чёткой границы раздела фаз, и органическая фаза представляла стойкую эмульсию. Время полного разрушения эмульсии в зависимости от степени эпоксидирования составляла от 4-5 часов до нескольких дней.

Далее фазы разделяли и определяли концентрации реагентов (ПВ, МК и НМК) в обеих фазах.

#### **2.2.5 Выделение эпоксидированных эфиров жирных кислот из реакционной массы**

Выделение чистого продукта проводили следующим образом:

- 1) После сепарации слоёв (органической и водной фаз) органическую фазу промывали водными растворами сульфита и гидрокарбоната натрия для нейтрализации пероксида водорода (надкислоты) и органической кислоты, соответственно;
- 2) Затем промывали несколько раз органическую фазу дистиллированной водой для удаления образовавшихся солей;

3) Далее удаляли остаточную воду с помощью ротационного испарителя Heidolph Laborota 4000 Efficient.

После осушки эпоксидат анализировали на содержание двойных связей и эпоксидных групп.

## 2.3 Методики анализа

### 2.3.1 Аналитическое определение надкислот в присутствии низших карбоновых кислот и пероксида водорода

#### 2.3.1.1 Определение надкислот и соответствующих карбоновых кислот с помощью метода потенциометрического кислотно-основного титрования

Анализ проводился на автоматическом потенциометрическом титраторе Аквилон АТП-02 (Россия). В химический стакан добавляют пробу массой 0,1 – 0,2 г и разбавляют 50 мл дистиллированной воды (в случае органической фазы – изопропиловым спиртом). Далее смесь титруют 0,2 н. раствором КОН. Первой оттитровывается муравьиная кислота (интервал перехода 50-80 мВ, для уксусной кислоты – интервал 0-50 мВ), затем второй переход (интервал -100 ... -150 мВ) фиксирует суммарное содержание муравьиной и надмуравьиной кислот [111]. Типичный вид кривой титрования представлен на рисунке 2.2.

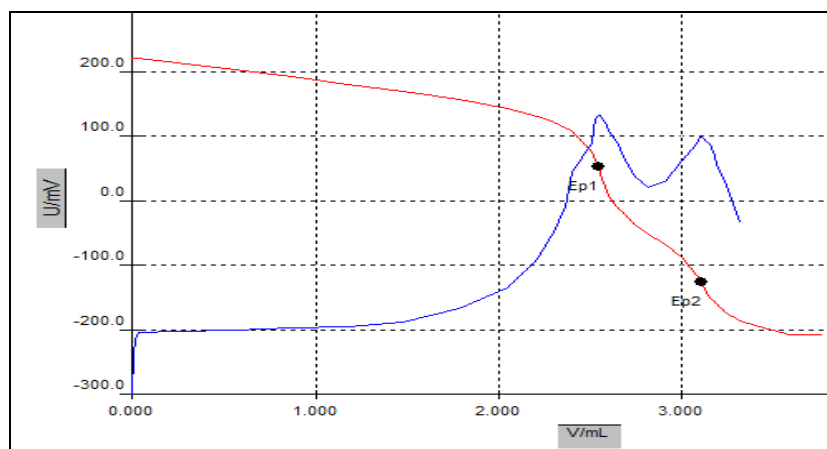


Рисунок 2.2 – Типичный график кривой титрования надкислот в присутствии соответствующих карбоновых кислот

Расчёт концентрации (моль/л) муравьиной (уксусной) кислоты:

$$C(\text{кислоты}) = \frac{V_1 \cdot N(\text{KOH}) \cdot \rho}{g_{\text{нав}}} \quad (2.2),$$

расчёт концентрации (моль/л) надкислоты:

$$C(\text{надкислоты}) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N(\text{KOH}) \cdot \rho}{g_{\text{нав}}} \quad (2.3),$$

где

$N(\text{KOH})$  – нормальность водного раствора гидроксида калия, моль/л,

$V_1$  – объём титранта, пошедшего на титрование муравьиной (уксусной) кислоты, мл,

$V_2$  – объём титранта, пошедшего на титрование муравьиной (уксусной) и надмуравьиной (надуксусной) кислот, мл,

$g_{\text{нав}}$  – масса навески анализируемой пробы, г,

$\rho$  – плотность раствора, г/мл.

### 2.3.1.2 Иодометрическое определение надкислот и пероксида водорода

Суть метода одновременного определения надкислот и пероксида водорода подробно описана в работе [112]. Он заключается в раздельном титровании надкислоты и пероксида водорода из-за значительных различий в скоростях их реакций с иодидом калия в кислой среде. В рамках данной работы методика проведения анализа была модифицирована, чтобы упростить процедуру проведения анализа.

В 100 мл коническую колбу помещают 10 мл уксусной кислоты и 60 мл дистиллированной воды. Затем в полученную смесь прикапывают навеску анализируемой пробы и 2 мл раствора KI и включают секундомер. Титруют выделяющийся йод раствором тиосульфата натрия до исчезновения окраски раствора. Как только вновь появляется окраска раствора - записывают время  $t_1$  и количество пошедшего титранта  $x_1$ . В таком темпе («появление – исчезновение» окраски) титрование ведётся в течение 2-4 минут. Затем добавляют 2-3 капли насыщенного раствора молибдата аммония и титруют до полного исчезновения

окраски, записывают конечный объём титранта  $x_t$ . Расчёт значения  $x_0$  производится графически экстраполяцией на нулевое значение зависимости объёма добавляемого титранта от времени.

Расчёт концентрации (в моль/л) надкислоты:

$$C = \frac{x_0 \cdot N \cdot \rho}{2 \cdot g_{\text{нав}}} \quad (2.4),$$

расчёт концентрации (в ммоль/г) пероксида водорода:

$$C = \frac{(x_t - x_0) \cdot N \cdot \rho}{2 \cdot g_{\text{нав}}} \quad (2.5),$$

где

$N$  – нормальность раствора тиосульфата натрия, моль/л,

$g_{\text{нав}}$  – масса анализируемой пробы, г,

$\rho$  – плотность раствора, г/мл.

Типичная зависимость объёма добавляемого титранта от времени представлена на рисунке 2.3.

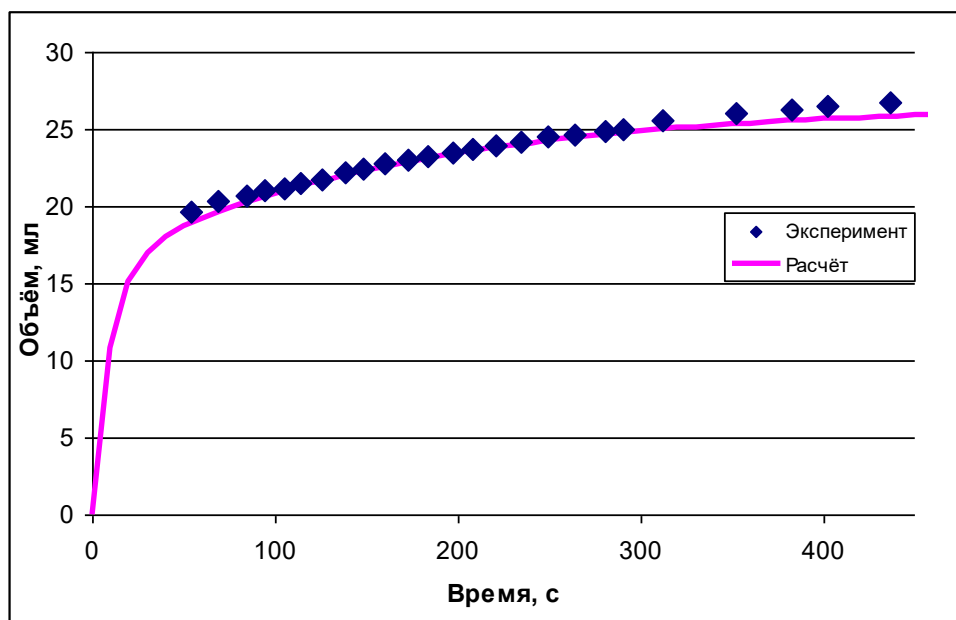


Рисунок 2.3 – График характерной зависимости объёма добавляемого титранта от времени согласно описанной методике

Для определения теоретических объёмов, пошедших на титрование надуксусной кислоты и пероксида водорода, было использовано следующее уравнение:

$$V_{ОБЩ} = V_1 \cdot (1 - EXP(-k_1 \cdot t)) + V_2 \cdot (1 - EXP(-k_2 \cdot t)) \quad (2.6),$$

где  $V_1$  – объем титранта, пошедшего на титрование надкислоты, мл

$V_2$  – объем титранта, пошедшего на титрование пероксида водорода, мл

$k_1, k_2$  – константы скоростей реакций с участием надкислоты и пероксида водорода, соответственно,  $\text{мин}^{-1}$ .

Сравнение расчётных и экспериментальных данных (рисунок 2.4, таблица 2.1) показало, что экспериментально полученные значения несколько завышены, однако относительная погрешность определения концентрации надкислоты не превышает 5%, что позволяет считать описанную выше методику пригодной для определения надкислот в смеси с пероксидом водорода. В качестве образцов взяты предварительно приготовленные растворы надуксусной кислоты различной концентрации.

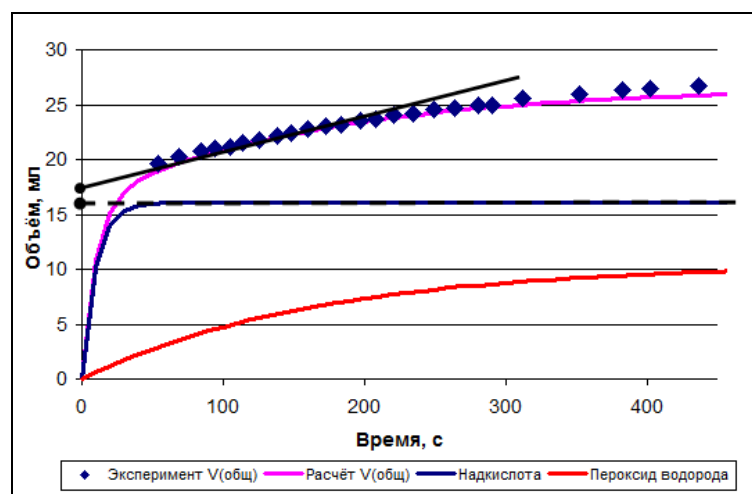


Рисунок 2.4 – Сравнение экспериментальных и расчётных данных для определения объёмов, пошедших на титрование надкислоты и пероксида водорода

Таблица 2.1 – Сравнение расчётных и экспериментальных значений определения объёма титранта, пошедшего на титрование надкислоты

№ образца	$V_1$ (эксп), мл	$V_1$ (теор), мл	$\Delta$ , %
1	6,8	6,6	2,9
2	13,63	13	4,6
3	14,19	13,5	4,9



### 2.3.2 Аналитическое определение содержания двойных связей в смеси метиловых эфиров жирных кислот

Традиционным методом количественного определения содержания двойных связей в органических соединениях является анализ на иодное (или бромное) число. Недостатками данного метода являются органолептический способ определения конечной точки титрования, использование стандартных растворов, длительность анализа.

Чтобы упростить анализ на содержание двойных связей, в рамках данного исследования предлагается использовать метод газо-жидкостной хроматографии, подробно описанный в работе [113]. В результате исследования была получена корреляция (рисунок 2.5) между хроматографическими данными и иодным числом для 18 смесей метиловых эфиров жирных кислот различных растительных масел, а также частично эпоксидированных эфиров (представлены в приложении А).

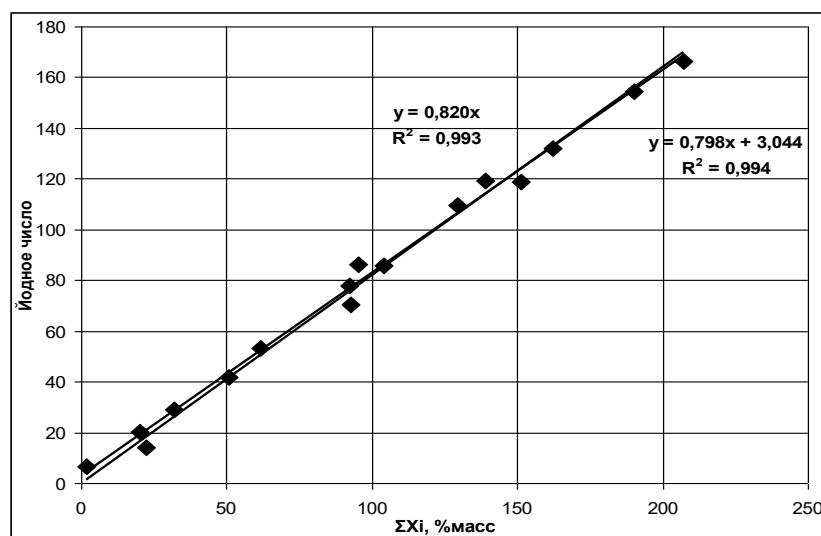


Рисунок 2.5 – Корреляция степени ненасыщенности согласно хроматографических данных и определения йодного числа для различных метиловых эфиров жирных кислот [113]

Кроме того, метод газо-жидкостной хроматографии, в отличие от метода йодного числа, позволяет количественно определять состав различных

полиненасыщенных компонентов смеси эфиров (метиловых эфиров олеиновой, линолевой и леноленовой кислот и др.).

Помимо метода ГЖХ в работе был использован метод  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии для оценки степени превращения двойных связей в реакциях эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот. ЯМР спектры регистрировались на приборе Bruker AVANCE III 400 при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ фирмы Bruker. Образцы были приготовлены в стандартных 7" 5-мм ЯМР ампулах в растворе дейтерированного хлороформа (чистота не менее 99,9%), с концентрацией 5-6% масс. В качестве внутреннего стандарта использовался остаточный сигнал  $\text{CHCl}_3$  в  $\text{CDCl}_3$  на 7,24 м.д. На рисунке 2.6 приведен протонный спектр исходного и эпоксидированного образца метиловых эфиров жирных кислот.

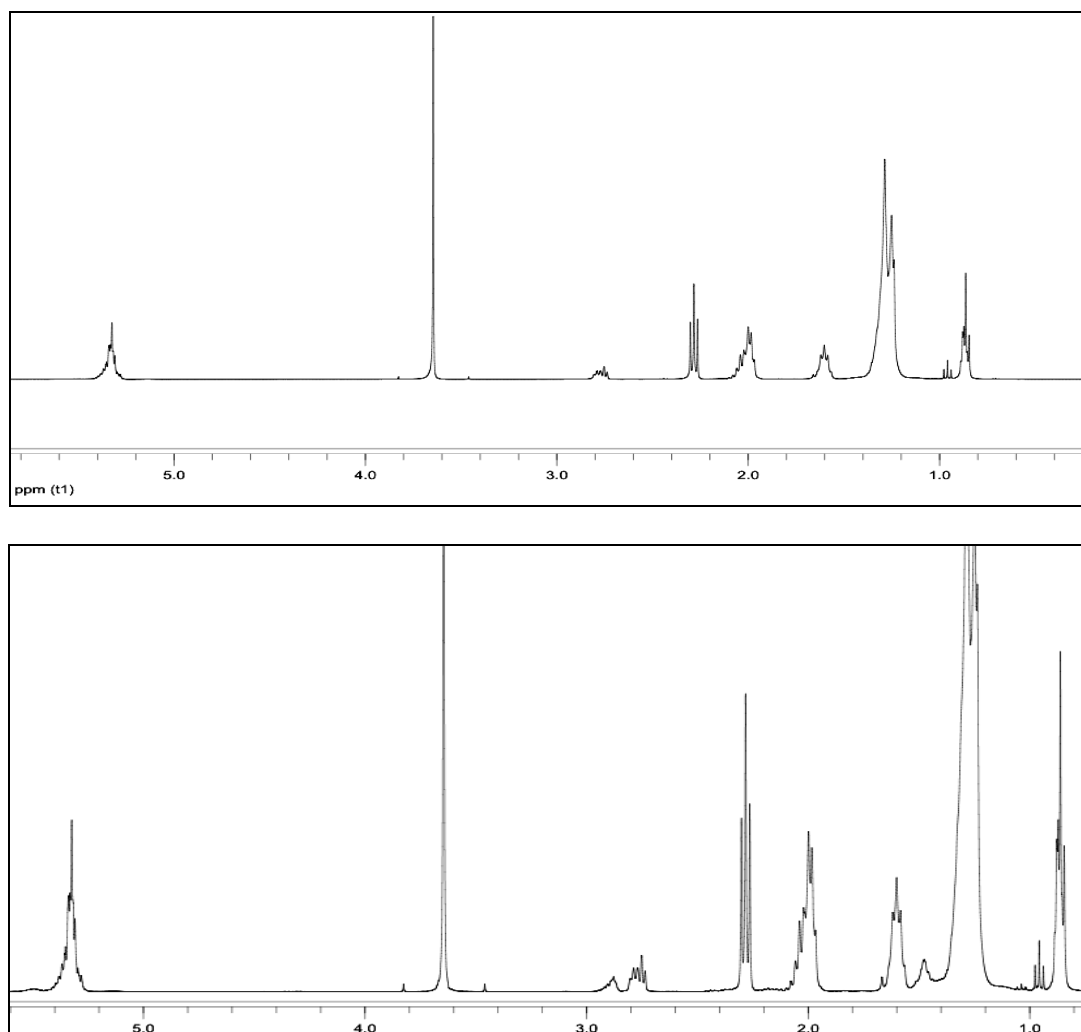


Рисунок 2.6 – Типичные протонные спектры исходных (вверху) и эпоксидированных (внизу) метиловых эфиров жирных кислот

Ниже приведена таблица сигналов химических сдвигов протонов соответствующих функциональных групп в составе метиловых эфиров жирных кислот. В качестве примеров соединений выбраны метилолеат, метиллинолеат и метиллиноленоат, как наиболее распространённые в составе исследуемых масел (рисунок 2.7).

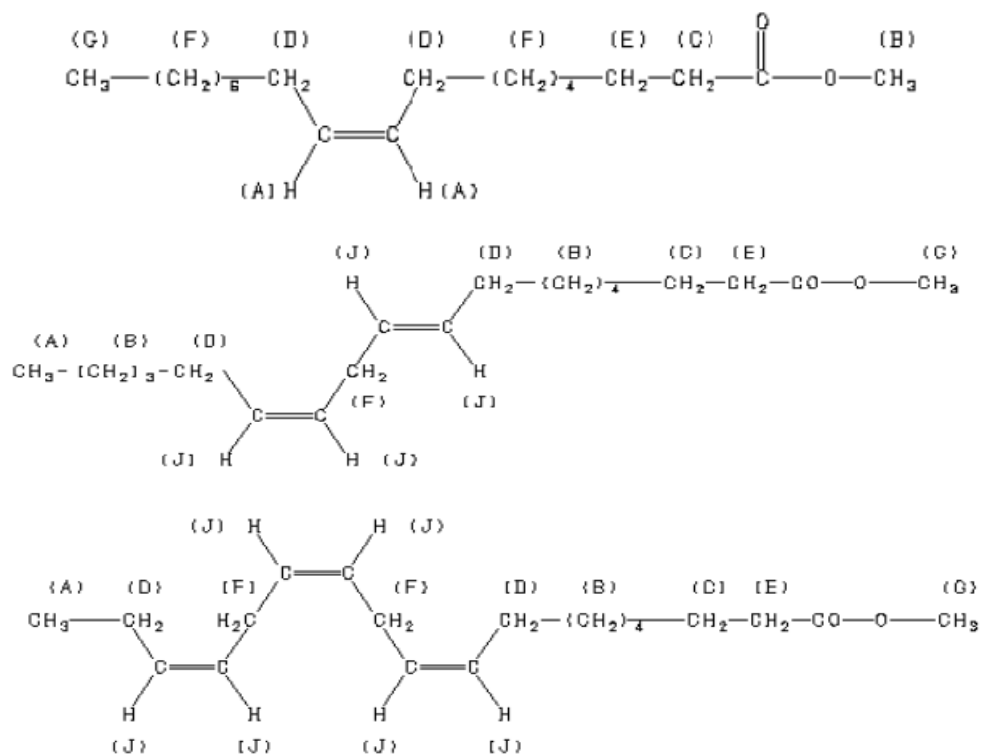
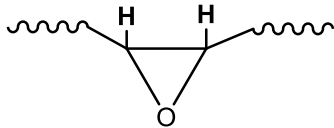
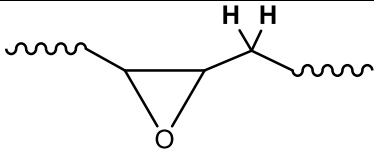
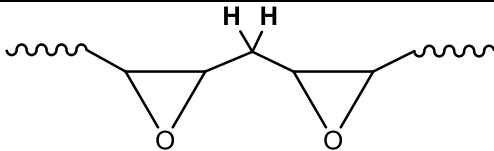
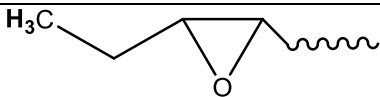
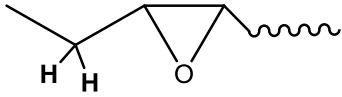


Рисунок 2.7 – Химические формулы метилолеата (вверху), метиллинолеата (середина) и метиллиноленоата (внизу) с обозначением химических сдвигов протонов

Таблица 2.2 – Химические сдвиги протонов МЭЖК (для метилолеата одинаковые типы протонов приводятся в скобках) [114]

Тип протона	Химический сдвиг $\delta$ , ppm (эксп.)
A(G)	0,86; 0,96*
B(F)	1,06 – 1,49

## Продолжение таблицы 2.2

C(E)	1,62
D	1,89 – 2,2
E(C)	2,28
F	2,77
G(B)	3,65
J(A)	5,2 – 5,45** ([60, 115])
	2,9-3,1
	1,4 – 1,54
	1,53; 1,46
	1,05***
	1,46***

\*– пик концевой метильной группы метиллинолената;

\*\*– приведён интервал, в котором укладываются все пики олефиновых протонов;

\*\*\*– пики приведены для протонов эпоксицированного метиллинолената.

Количественная оценка степени превращения двойных связей как отношение разности интегралов (А) сигналов на 5,2–5,45 м.д. к интегралу сигнала в исходном образце:

$$X(\text{двойные\_связи}) = \frac{A_{5,2-5,45} - A_{(5,2-5,45),0}}{A_{(5,2-5,45),0}} \quad (2.7).$$

В качестве стандарта использовался интеграл пика метильной сложноэфирной группы (3,67 м.д.).

При этом количественная оценка содержания эпоксидных групп (выход) в образце может быть определена как отношение интегралов сигнала на 2,90 – 3,1 м.д. к интегралу сигналов на 5,2 – 5,45 м.д. в исходных МЭЖК [116, 117]:

$$\text{Выход(эпоксидов)} = \frac{A_{(2,9-3,1)}}{A_{(5,2-5,45),0}} \quad (2.8).$$

### **2.3.3 Аналитическое определение содержания эпоксидных групп в смеси метиловых эфиров жирных кислот**

Способы количественного определения эпоксидного кислорода в органических соединениях, как правило, основаны на взаимодействии галогеноводорода (НСI или НВr) с эпоксидным циклом с образованием галогенгидрина [118–120]. Основным недостатком методики является чувствительность к влаге в анализируемом образце. В частности, при надкислотном эпоксидировании метиловых эфиров жирных кислот наличие водной фазы сильно затрудняет процесс определения степени эпоксидирования эфиров, так как необходима стадия промывки и обезвоживания пробы.

Возможности хроматографического разделения жирных кислот и их производных хорошо известны [121, 122]. Но, в целом, о количественном хроматографическом определении эпоксидного кислорода информации мало.

В рамках данного исследования предложен способ хроматографического количественного определения степени эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот, подробно описанный в работе [123]. В результате была получена линейная корреляция между значениями эпоксидного числа и степенью

эпокси́дирования эфиров, полученной с помощью газо-жидкостной хроматографии с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0,98$  (рисунок 2.7).

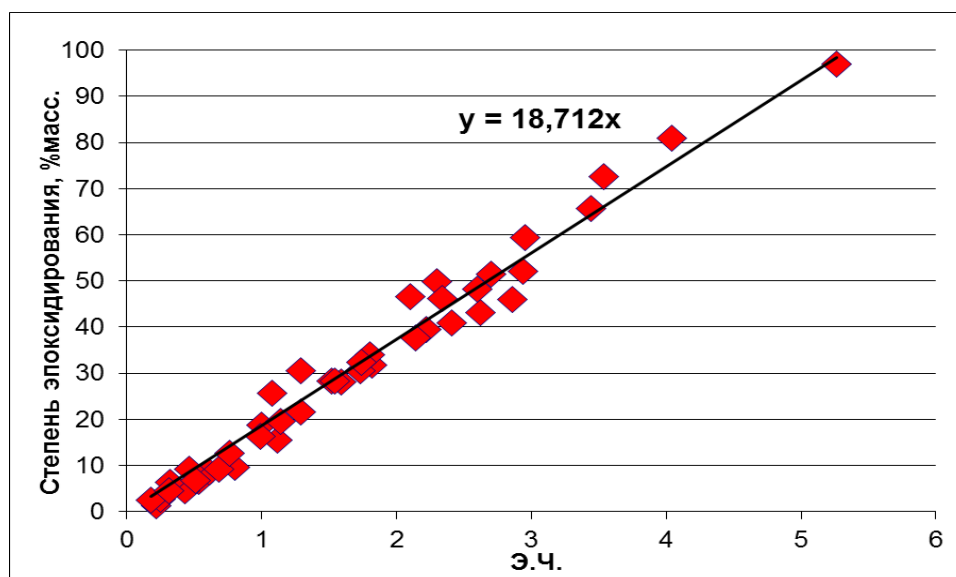


Рисунок 2.8 – Зависимость степени эпокси́дирования от эпокси́дного числа для различных типов метиловых эфиров жирных кислот растительных масел [123]

### **Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАДКИСЛОТНОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ**

Для того чтобы провести математическое описание системы двухфазного эпоксидирования ненасыщенных метиловых эфиров жирных кислот, необходимо уточнить физико-химические закономерности двухфазного эпоксидирования с помощью водных растворов надкислот.

Далее изучались закономерности двухфазного эпоксидирования с участием водных растворов надмуравьиной кислоты, поскольку в данной системе отсутствует катализатор (в роли катализатора – сама муравьиная кислота). В качестве образцов МЭЖК выбраны эфиры рапсового, подсолнечного и льняного масел, чтобы параллельно учесть влияние на процесс качества (моноеновых и полиеновых фрагментов) и количества эквивалентов двойных связей. Полученные закономерности в дальнейшем использовались в системе двухфазного эпоксидирования МЭЖК с помощью предварительно приготовленного водного раствора надуксусной кислоты.

#### **3.1 Закономерности эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью водных растворов надмуравьиной кислоты**

##### **3.1.1 Закономерности образования надмуравьиной кислоты водных растворов муравьиной кислоты и пероксида водорода**

###### *Предварительные эксперименты*

На первом этапе проводили анализ материальных балансов реакционной массы, исключая время реакции как параметр процесса. В результате была предложена схема наиболее вероятных реакций синтеза надмуравьиной кислоты и их последовательность. Далее, на основании предложенной схемы процесса, были определены параметры кинетических уравнений традиционным методом по временным зависимостям концентраций исходных веществ и продуктов реакции.

Для выявления закономерностей синтеза надмуравьиной кислоты была проведена серия экспериментов в интервале температур 20 – 50°C с начальными концентрациями муравьиной кислоты  $[\text{НСООН}]_0$  (1,3–7,3 М) и пероксида водорода  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  (7,3–10,6 М).

Анализ исходных веществ и продуктов реакции во время синтеза показал, что сумма текущих концентраций муравьиной и надмуравьиной кислот  $\{[\text{НСООН}]_i + [\text{НСООН}]_i\}$  (или общая кислотность  $[\text{H}^+]^\Sigma$ ), а также сумма текущих концентраций пероксида водорода и надмуравьиной кислоты  $\{[\text{НСООН}]_i + [\text{H}_2\text{O}_2]_i\}$  (т.е. концентрация «активного кислорода»,  $[\text{O}]^\Sigma$ ) уменьшается. Наглядно закономерности представлены на рисунке 3.1, где вместо временного параметра выбрали изменение молярной концентрации муравьиной кислоты ( $[\text{НСООН}]_0 - [\text{НСООН}]_i$ ) и пероксида водорода ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]_i$ ).

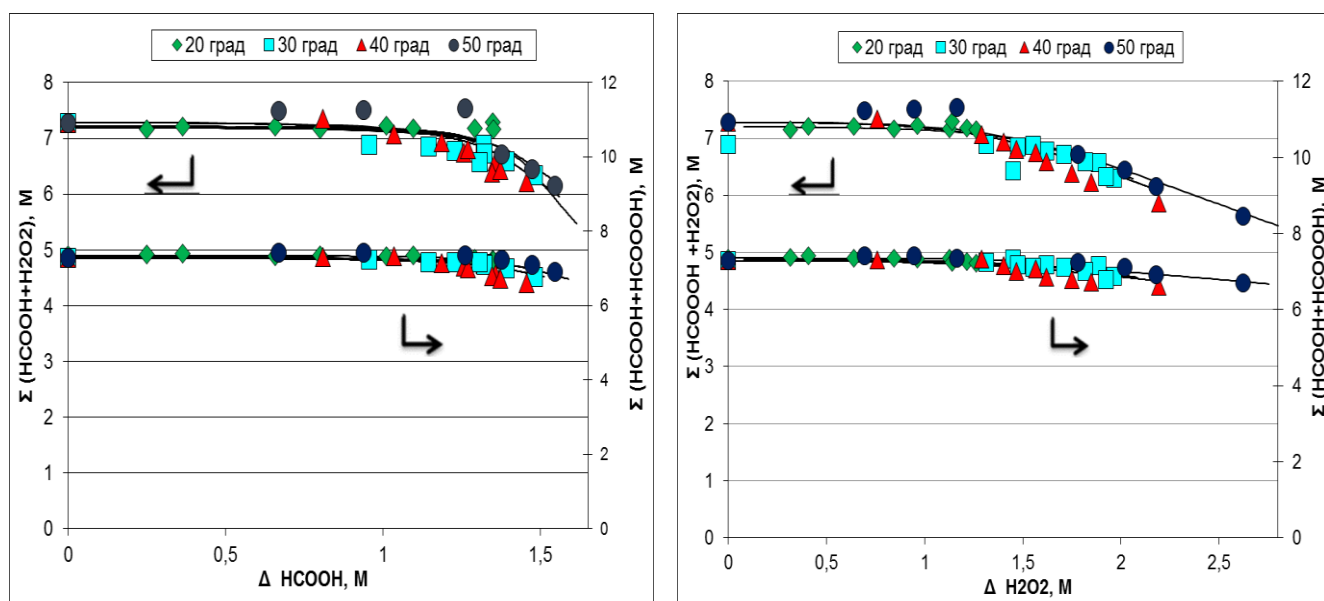


Рисунок 3.1 – Корреляционная зависимость концентрации активного кислорода  $[\text{O}]^\Sigma$  и общей кислотности среды  $[\text{H}^+]^\Sigma$  и изменения концентрации пероксида водорода ( $\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$ ) и муравьиной кислоты ( $\Delta[\text{НСООН}]$ ), произошедшее к этому времени, в интервале температур 20–50°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели процесса (уравнения (3.7) – (3.10))

Статистическая погрешность начального наклона представленных выше корреляций не позволяет сделать вывод о возможности разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , поскольку



$$\left( \frac{d[O]^\Sigma}{d[H_2O_2]} \right)_{t \rightarrow 0} \approx 0 \quad (3.1)$$

$$\left( \frac{d[H^+]^\Sigma}{d[H_2O_2]} \right)_{t \rightarrow 0} \approx 0 \quad (3.2).$$

Факт уменьшения суммарных значений активного кислорода  $[O]^\Sigma$  и общей кислотности среды  $[H^+]^\Sigma$  по мере расходования пероксида водорода и муравьиной кислоты указывает на процессы, связанные с уменьшением в реакционном растворе кислотных и пероксидных групп. Такими процессами могут быть одновременно протекающие реакции разложения пероксида водорода и надкислоты в образовании кислорода, углекислого газа и воды. Отклонение от селективного расходования пероксида водорода на образование надмуравьиной кислоты, вероятно, указывает на большой вклад реакции разложения надкислоты, которое увеличивается с ростом температуры. Стоит отметить, что уменьшение концентрации активного кислорода  $[O]^\Sigma$  превышает соответствующее изменение общей кислотности раствора  $[H^+]^\Sigma$ , что свидетельствует о разложении пероксидных групп (-ООН) с выделением кислорода.

Анализ корреляций между концентрациями образованной надкислоты и изменением концентраций пероксида водорода и муравьиной кислоты (рисунок 3.2) показал, что в начальный период времени синтез НМК протекает строго селективно, а при достижении определённой концентрации надкислоты происходит уменьшение её концентрации при дальнейшем расходовании исходных реагентов. Однако представленные зависимости не дают однозначного ответа на вопрос о путях разложения пероксидных групп (-ООН).

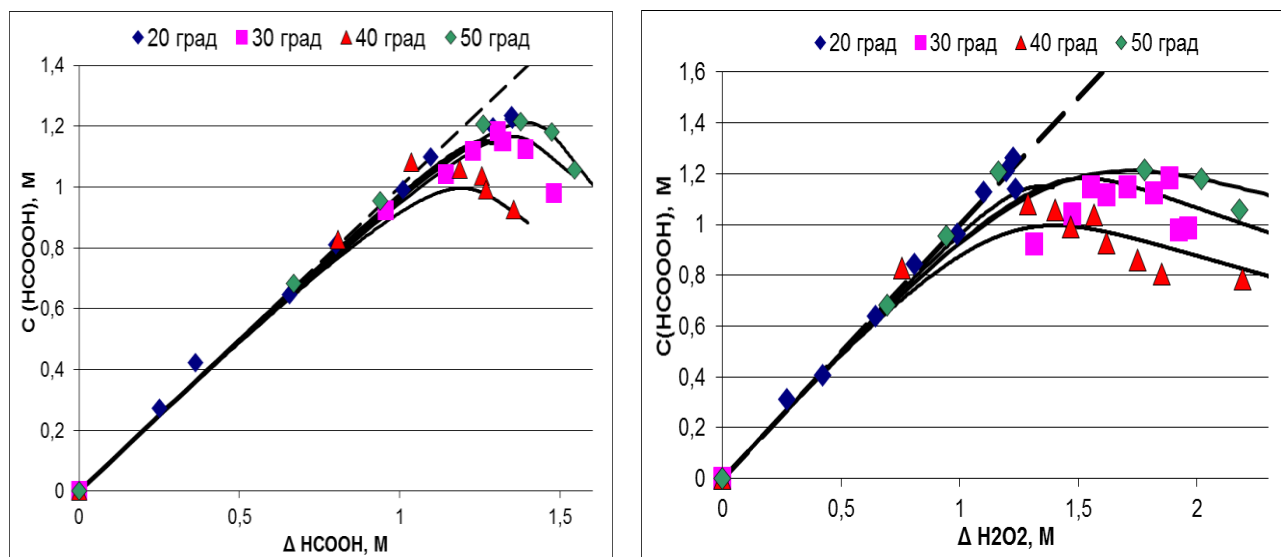


Рисунок 3.2 – Корреляция текущей концентрации надмуравьиной кислоты  $[\text{НСООН}]_i$  и изменившейся концентрации пероксида водорода ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]_i$ ) (справа) и муравьиной кислоты ( $[\text{НСООН}]_0 - [\text{НСООН}]_i$ ) (слева) для реакций, проведенных в интервале температур 20 - 50°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели процесса (уравнения (3.7) - (3.10))

Рассмотренные корреляции на рисунке 3.1 и 3.2 согласуются с обобщенной схемой синтеза надмуравьиной кислоты с учётом сопровождающих реакций (реакции (3.3) – (3.6)):

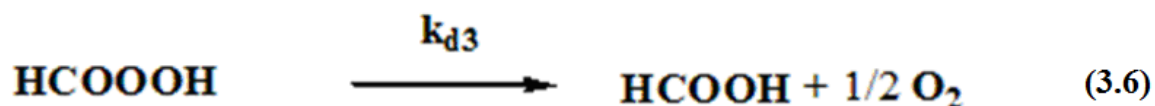
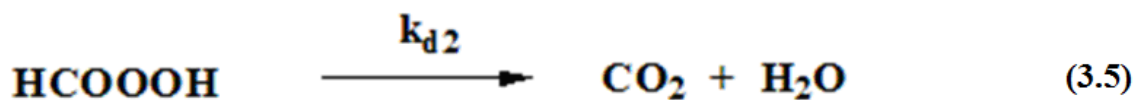
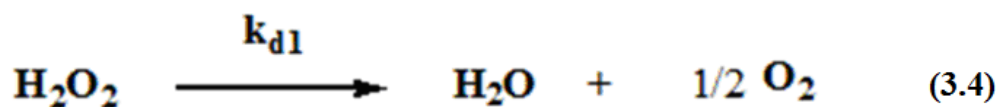
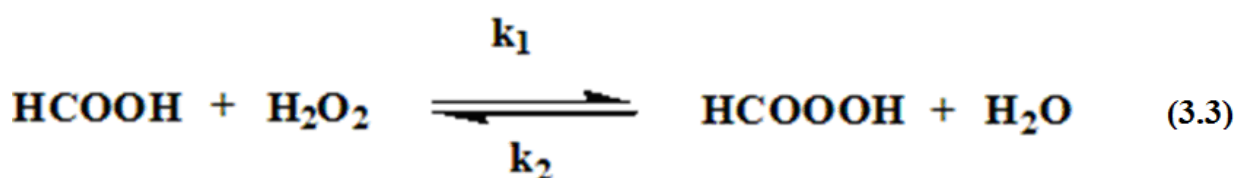


Рисунок 3.3 – Схема синтеза надмуравьиной кислоты в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида водорода

Данной схеме соответствует система дифференциальных уравнений:

$$-\left(\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right) = k_1 \cdot [HCOOH] \cdot [H_2O_2] - k_2 \cdot [HCOOH] \cdot [H_2O] - k_{d1} \cdot [H_2O_2]^{n_1} \quad (3.7)$$

$$-\left(\frac{d[HCOOH]}{dt}\right) = k_1 \cdot [HCOOH] \cdot [H_2O_2] - k_2 \cdot [HCOOH] \cdot [H_2O] - k_{d3} \cdot [HCOOH]^{n_2} \quad (3.8)$$

$$\left(\frac{d[HCOOH]}{dt}\right) = k_1 \cdot [HCOOH] \cdot [H_2O_2] - k_2 \cdot [HCOOH] \cdot [H_2O] - k_{d3} \cdot [HCOOH]^{n_2} - k_{d2} \cdot [HCOOH]^{n_3} \quad (3.9)$$

$$\left(\frac{d[H_2O]}{dt}\right) = k_1 \cdot [HCOOH] \cdot [H_2O_2] - k_2 \cdot [HCOOH] \cdot [H_2O] + k_{d2} \cdot [HCOOH]^{n_3} + k_{d1} \cdot [H_2O_2]^{n_1} \quad (3.10).$$

Согласно литературным данным [85, 89, 90], показатели степени  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  в уравнениях разложения пероксидных компонентов могут принимать значения 1 или 2. Уточнение схемы и получение численных значений параметров дифференциальных уравнений ((3.7) – (3.10)) проводили методом наименьших квадратов (метод НМК). Достоверность аппроксимации для линейной регрессии экспериментальных и расчетных значений концентраций  $[HCOOH]_i$ ,  $[H_2O_2]_i$  и  $[HCOOH]_i$  составляла  $R^2 = 0,97 - 0,99$ .

Наилучшее описание экспериментальных значений концентраций реагентов и продуктов реакций получается в случае:

- первого порядка реакции разложения НМК по реакции (3.5),  $n_3 = 1$ ;
- второго порядка реакции (3.6),  $n_2 = 2$ .

Константа скорости реакции разложения  $H_2O_2$  ( $k_{d1}$ ) и соответствующий ей порядок реакции ( $n_1$ ) оказались статистически незначимыми.

Соотношение путей расходования надмуравьиной кислоты (реакции (3.5) и (3.6)) наглядно представлено на рисунке 3.4.

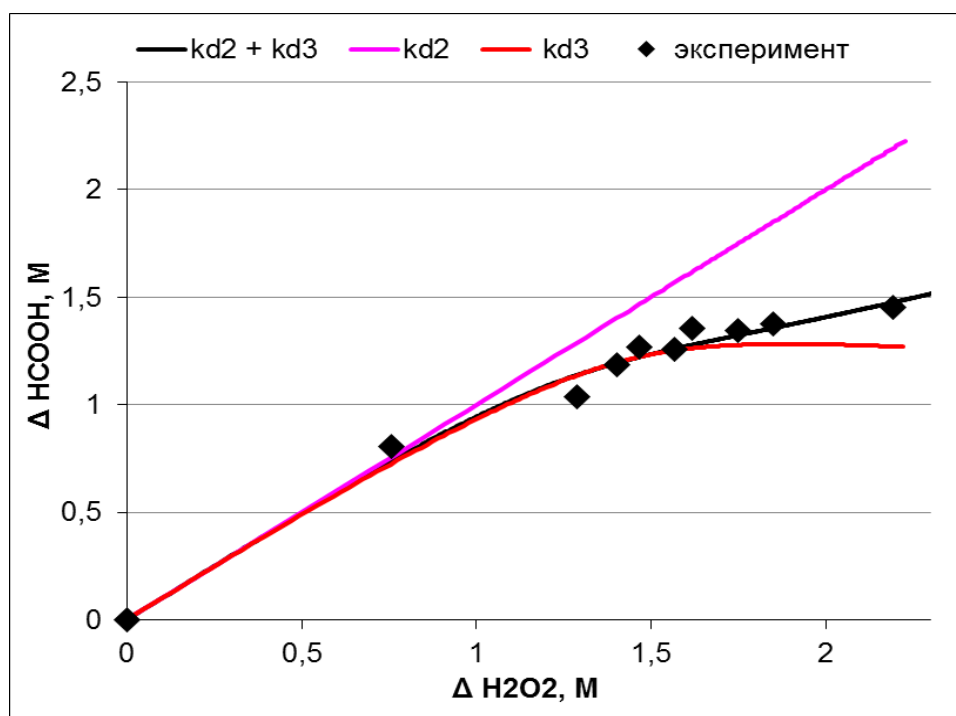


Рисунок 3.4 – Сравнение корреляции экспериментальных и расчётных данных зависимости изменения концентрации муравьиной кислоты и пероксида водорода (начальные концентрации  $C(\text{МК}) = C(\text{ПВ}) = 7.3 \text{ M}$ , температура -  $50^\circ\text{C}$ ). Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели процесса (уравнения (3.7) – (3.10))

При небольших степенях превращения исходных реагентов их расходование происходит эквимолярно, что свидетельствует об отсутствии разложения пероксида водорода (реакция (3.4)). Далее, по мере образования надкислоты, происходит заметное превышение расхода пероксидного кислорода над кислотными группами, что свидетельствует о протекании реакций (3.5) и (3.6). Экспериментальные данные лучше описываются кинетической моделью, учитывающей оба пути разложения надмуравьиной кислоты. Достоверность аппроксимации ( $R^2$ ) расчётных и экспериментальных данных оказалась выше для предложенного нами выбора констант разложения надмуравьиной кислоты (0,96 против 0,92 для варианта только с константой  $k_{d3}$ ).

Константы скорости прямой и обратной реакции ( $k_1$  и  $k_2$ ), так же как и константы скорости процессов разложения надкислоты ( $k_{d2}$  и  $k_{d3}$ ) являются

функциями кислотности среды и/или катализатора (протона кислоты) с достоверностью аппроксимации  $R^2 > 0,99$ :

$$k_1 = 2 \cdot 10^{-5} + (11 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \cdot [H^+] \quad (3.11),$$

$$k_2 = 2 \cdot 10^{-5} + (11 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \cdot [H^+] \quad (3.12),$$

$$k_{d2} = 5 \cdot 10^{-6} + (14 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \cdot [H^+] \quad (3.13),$$

$$k_{d3} = 1 \cdot 10^{-5} + (10 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \cdot [H^+] \quad (3.14),$$

где концентрация протона, согласно источнику [124], вычисляется следующим образом:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0(\text{HCOOH})} \quad (3.15),$$

$$\lg K_a = -\frac{1342,85}{T} + 5,2743 - 0,0152 \cdot T \quad (3.16),$$

где  $K_a$  – константа диссоциации муравьиной кислоты.

Начальные термы уравнений (3.11–3.14), указывающие на вклад некаталитической реакции, находятся в пределах статистической погрешности, поэтому при дальнейшей кинетической обработке производился учёт только кислотно-каталитической реакции.

Обобщенные данные моделирования серии экспериментов с различным количеством муравьиной кислоты и пероксида водорода и серии экспериментов, проведенных при различных температурах, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты математической обработки синтеза надмуравьиной кислоты в водных растворах муравьиной кислоты и пероксида водорода

T, °C	HCOOH, M	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , M	[H <sup>+</sup> ], M <sup>a</sup>	k <sub>1</sub> *10 <sup>3</sup> , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> *мин)	k <sub>2</sub> *10 <sup>3</sup> , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> *мин)	k <sub>d2</sub> *10 <sup>3</sup> , л/(моль*мин)	k <sub>d3</sub> *10 <sup>3</sup> , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> *мин)	K <sub>p</sub>
20	1,33	10,6	0,015	10,9	11,5	13,2	9,9	0,94
20	1,7	10,2	0,017	10,8	11,4	14,6	10,5	0,95
20	2,5	10	0,021	10,6	11,8	14,4	10,6	0,90
20	4,36	8,72	0,028	11,5	11,5	14,6	10,2	1,0
20	7,28	7,28	0,036	11,3	10,7	14,1	9,9	1,05
30	7,28	7,28	0,035	21,2	16,9	48,0	39,5	1,25
40	7,28	7,28	0,035	40,0	30,0	128,5	157,1	1,33
50	7,28	7,28	0,034	84,7	52,6	379,7	219	1,61
20-50				2,5·10 <sup>7</sup> · exp(-6322/T)	3,1·10 <sup>5</sup> · exp(-5053/T)	1,6·10 <sup>11</sup> · exp(-8767/T)	2,3·10 <sup>15</sup> · exp(-11705/T)	80,1· exp(-1269/T)

а) – рассчитаны по формулам (3.15) и (3.16).

Среднее численное значение константы равновесия реакции образования надмуравьиной кислоты, ( $K_p = 0,97$ ) хорошо согласуется с результатами, полученными в работах [88] ( $K_p = 0,8$  при  $25^\circ\text{C}$ ) и [87] ( $K_p = 0,85$  при  $20^\circ\text{C}$ ).

Стоит отметить, что константы скоростей прямой и обратной реакции сопоставимы со значениями констант скоростей разложения НМК при низких температурах, при увеличении температуры выше  $40^\circ\text{C}$  скорость разложения НМК становится в 3-4 раза превосходить скорость её образования. Это объясняет тот факт, что эпоксидирование надмуравьиной кислотой эффективнее протекает при умеренных температурах (до  $50^\circ\text{C}$ ).

Результаты математической обработки процесса синтеза надмуравьиной кислоты существенно отличаются у разных авторов (таблица 3.2). Стоит отметить, что нет единого мнения по поводу возможных путей разложения НМК. Но наиболее близкие к значениям настоящей работы значения кинетических параметров были в источнике, где производился учёт разложения НМК до углекислого газа и воды.

Таблица 3.2 – Сравнение данных математической обработки синтеза надмуравьиной кислоты, приведённых разными авторами

Источник	T, °C	$k_1 \cdot 10^4$ л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> *мин)	$k_2 \cdot 10^4$ л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> *мин)	$k_{d1} \cdot 10^3$ л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> *мин)	$k_{d2} \cdot 10^3$ л/(моль*мин)	$k_{d3} \cdot 10^3$ л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> *мин)	Kp	Примечание
[87]	40	5,5	6,5	-	-	-	0,88	Нет разложения НМК
[90]	45	167	447	4,83	-	-	0,32	Проточный реактор
[86]	45	560,4	-	-	454,8	-	0,8	Разложение НМК до CO <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> O
[89]	45	52,2	-	-	7,62 <sup>a</sup>	-	-	Разложение НМК до CO <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> O
[85]	45	275	257		98 <sup>a</sup>		1,07	Учёт реакций разложения НМК, а также взаимодействие НМК с исходными реагентами
Наша работа	40	400	300		128,5	157,1	1,33	Разложение НМК до CO <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> O, а также до O <sub>2</sub>

a – размерность константы разложения НМК – мин<sup>-1</sup>.



Полученное значение энергии активации реакции образования надмуравьиной кислоты  $E_a = 52,6$  кДж/моль несколько выше соответствующих значений, полученных у других авторов, а энергии активации обратной реакции практически совпадают с нашим результатом 42,0 кДж/моль (см. главу 1, таблица 1.3). Энергии активации процессов разложения НМК до углекислого газа (72,9 кДж/моль) и кислорода (97,3 кДж/моль) находятся в хорошем соответствии с данными источников (72,6 кДж/моль у [86] и 95,4 кДж/моль у [85], соответственно).

Таким образом, видно, что составленная на основе представленных выше зависимостей кинетическая модель процесса (уравнения (3.7) – (3.10)) адекватно описывает экспериментальные данные. Предложенная кинетическая модель далее будет применена при составлении математической модели процесса эпоксидирования смеси ненасыщенных метиловых эфиров жирных кислот надмуравьиной кислотой.

### 3.1.2 Анализ материальных балансов процесса эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью водного раствора надмуравьиной кислоты

Исследование проводили в интервале температур 30–50°C. Интервал выбран таким образом, чтобы максимально снизить влияние продуктов раскрытия эпоксидных циклов на процесс эпоксидирования.

Серия по температуре эпоксидирования МЭЖК рапсового масла надмуравьиной кислотой (таблица 3.3) показала, что при температурах выше 50°C селективность эпокси-производных существенно снижается.

Таблица 3.3 – Характеристики процесса эпоксидирования МЭЖК рапсового масла в интервале температур 40–80°C

Температура, °C	Конверсия двойных связей, %*	Выход эпокси-продуктов, %*
40	81	74
50	98	70,7
60	93	66,9
80	89	48,6

\*- расчётные формулы приведены в разделе 2.3.2.

Для иллюстрации зависимости селективности образования эпокси-групп от температуры приведём ПМР-спектры МЭЖК рапсового масла при 40°C и 80°C (рисунок 3.5). Спектры эпоксидированных МЭЖК при других температурах приведены в Приложении А.

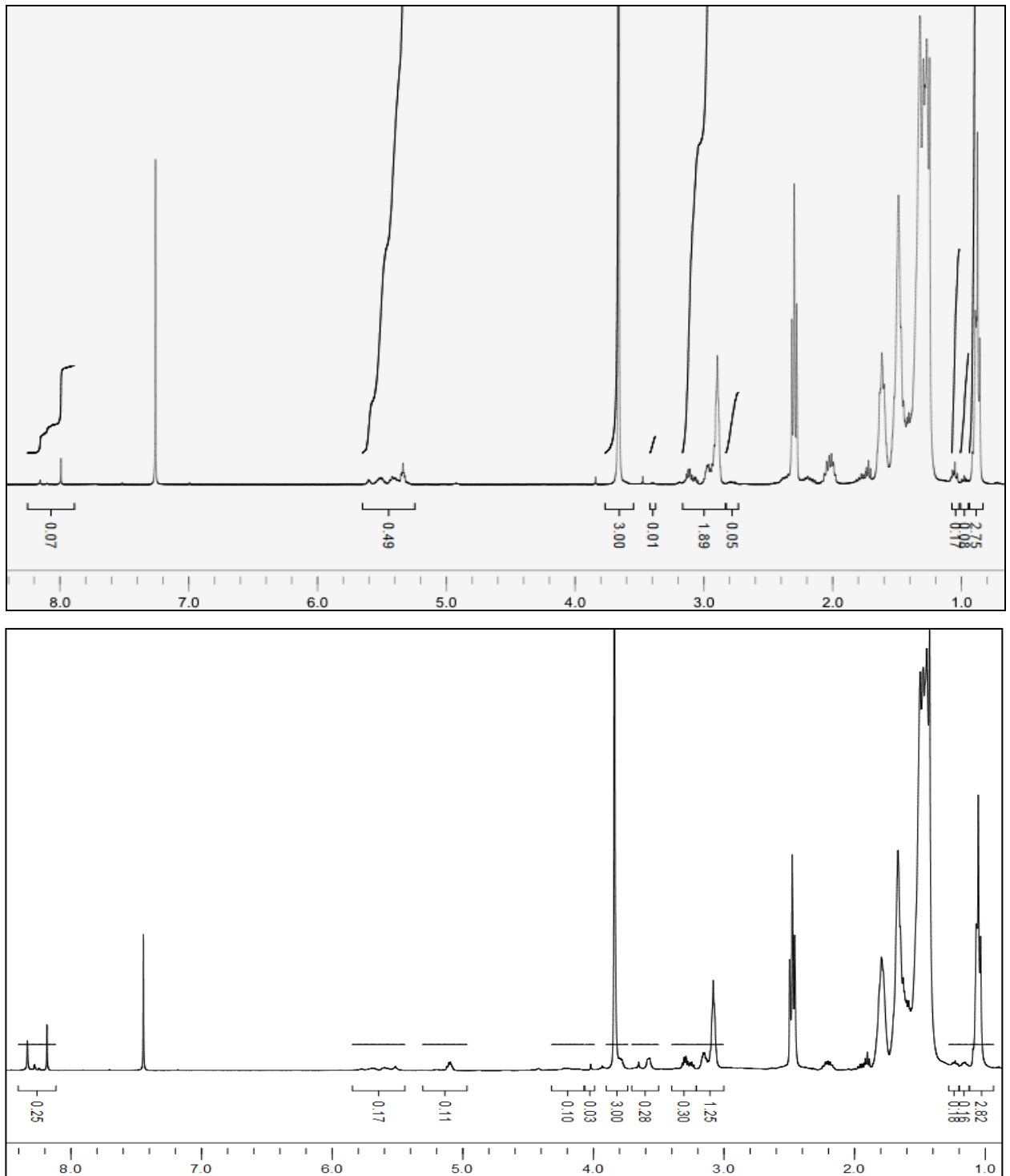


Рисунок 3.5 – ПМР-спектр эпоксирированного МЭЖК рапсового масла при температуре 40°С (вверху) и 80°С (внизу) (время синтеза - 8 ч)

Отметим, что температурная зависимость степени конверсии двойных связей проходит через максимум, при этом селективность образования эпокси-групп падает. Это говорит об увеличении конверсии эпоксидных циклов с ростом температуры. О протекании побочных реакций можно судить по увеличению

площади пиков на 8 – 8,3 м.д. и 4 – 4,1 м.д., принадлежащих оксиформилоксипроизводным, а также по пикам на 3,4 и 3,6 м.д., принадлежащим продуктам гидролиза эпоксидных групп [125].

#### *Предварительные эксперименты*

На первом этапе исследований была проведена проверка сохранения различных материальных балансов:

- баланса общего количества протонов  $[H^+]^\Sigma$  (кислоты и надкислоты);
- баланса по кислороду, содержащемуся в  $H_2O_2$ ,  $HCOOOH$  и эпоксидной группе  $[O]^\Sigma$ ;
- баланса по двойным связям ( $[>=<]_0^\Sigma$ ), как суммы их текущих количеств эквивалентов и израсходованных на образование эпоксидных групп.

Их рассчитывали по формулам:

$$[H^+]^\Sigma = ([HCOOH]_w + [HCOOOH]_w) \cdot V_w + ([HCOOH]_{org} + [HCOOOH]_{org}) \cdot V_{org} \quad (3.17),$$

$$[O]^\Sigma = ([H_2O_2]_w + [HCOOOH]_w) \cdot V_w + ([H_2O_2]_{org} + [HCOOOH]_{org} + [epoxy]) \cdot V_{org} \quad (3.18),$$

$$[>=<]_0^\Sigma = [>=<]_i + [epoxy] \cdot V_{org} \quad (3.19),$$

где

$[H^+]^\Sigma$  – суммарное количество эквивалентов протонов, ммоль;

$[O]^\Sigma$  – суммарное количество эквивалентов  $H_2O_2$ , надмуравьиной кислоты и эпоксидных групп, ммоль;

$[>=<]_0^\Sigma$  – суммарное количество эквивалентов двойных связей и эпоксидов, ммоль;

$[>=<]_i$  – текущее количество эквивалентов двойных связей, ммоль;

$V_w, V_{org}$  – объемы водной и органической фаз, соответственно, мл;

$[epoxy]$  – концентрация эпоксидных групп в органической фазе, моль/л;

$[H_2O_2]_w, [H_2O_2]_{org}$  – концентрация пероксида водорода в водной и органической фазе соответственно, моль/л;

$[HCOOOH]_w, [HCOOOH]_{org}$  – концентрация надкислоты в водной и органической фазе, соответственно, моль/л;

$[\text{НСООН}]_w$ ,  $[\text{НСООН}]_{org}$  – концентрация муравьиной кислоты в водной и органической фазе, соответственно, моль/л.

В ходе исследований было установлено, что при проведении процесса до конверсии пероксида водорода порядка 85% суммарная концентрация протона ( $[\text{H}^+]^{\Sigma}$ ) в обеих фазах во время реакции сохраняется для всех серий экспериментов. В течение реакции остается постоянным общее количество эквивалентов двойных связей и эпоксидов  $[\text{>=<}]^{\Sigma}$  (таблица 3.4). Сохранение этого баланса указывает на высокую селективность исследуемой реакции по двойным связям ( $S_{>=<}^{epoxy}$ ):

$$S_{>=<}^{epoxy} = \frac{[epoxy] \cdot V_{org}}{([\text{>=<}]_0^{\Sigma} - [\text{>=<}]_i^{\Sigma})} \quad (3.20).$$

Более наглядно данная зависимость представлена на рисунке 3.6.

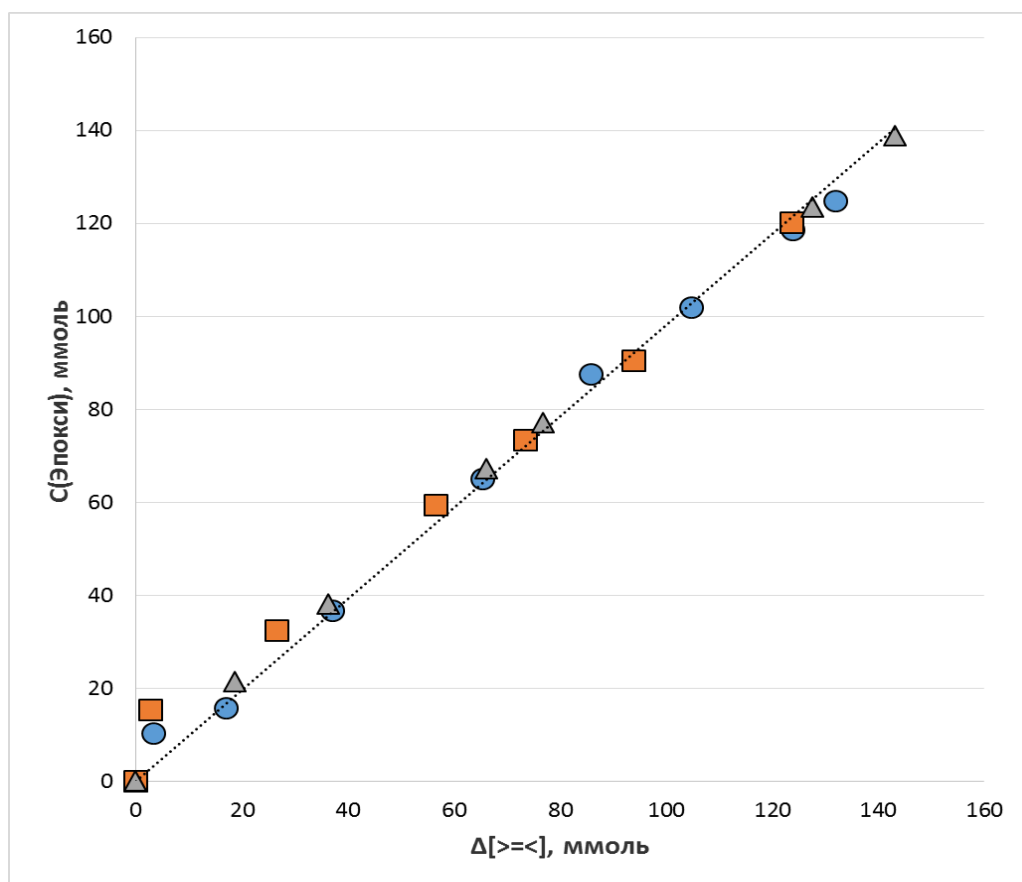


Рисунок 3.6 – Зависимость количества образовавшихся эпоксидов от количества эквивалентов израсходованных двойных связей ( $[\text{>=<}]_0^{\Sigma} - [\text{>=<}]_i^{\Sigma}$ ) МЭЖК рапсового (◆), подсолнечного (■) и льняного (▲) масла

Численные значения селективности образования эпоксидных соединений по двойным связям МЭЖК льняного, подсолнечного и рапсового масла составляли 98 – 99%. Однако, концентрация кислорода ( $[O]^2$ ) уменьшается во время реакции на 25 - 30% в зависимости от природы эфиров (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Материальный баланс процесса эпоксидирования МЭЖК растительных масел при температуре 50°C

Время, мин	$[>=<]$ , ммоль	$[epoxy] \cdot V_{org}$ , ммоль	$([>=<] + [epoxy] \cdot V_{org})$ , ммоль	Общая кислотность ( $[H^+]^2$ ), ммоль	$[H_2O_2]_i^*$ , ммоль	Общий кислород ( $[O]^2$ ), ммоль
МЭЖК рапсового масла						
0	433.0	0	433.0	184.8	217.6	217.6
40	388.8	65.1	422.7	176.6	113.2	191.8
60	379.7	87.5	424.9	175.4	109.3	208.8
80	369.3	101.9	422.7	166.4	62.1	169.9
120	360.2	118.6	422.5	174.3	54.5	179.3
150	347.2	124.9	413.3	169.0	37.1	162.0
МЭЖК подсолнечного масла						
0	512.2	0	512.2	184.9	217.6	217.6
20	479.8	32.4	512.2	184.6	147.7	193.3
35	449.9	59.5	509.3	186.6	143.2	193.3
60	433	73.5	506.5	175.6	96.2	176.1
80	412.5	90.5	503.0	184.7	79.4	175.3
130	382.6	120.2	502.8	167.1	41.0	165.2
МЭЖК льняного масла						
0	648.5	0	648.5	186.2	217.6	217.6
20	596.8	38.1	634.9	181.6	187.6	220.0
40	566.9	67.1	634.0	181.4	116.3	191.7
60	556.2	77.2	633.3	178.5	116.2	199.8
100	505.5	123.6	629.1	182.1	66.5	195.5
150	489.9	138.9	628.8	173.8	43.5	184.0

\*)  $[H_2O_2]_i = [H_2O_2]_{org} \cdot V_{org} + [H_2O_2]_w \cdot V_w$

Уменьшение общего кислорода ( $[O]^2$ ) во время реакции связано с протеканием параллельно с эпоксидированием дополнительного процесса расходования активного кислорода. Более информативной является корреляция эквивалентов образовавшихся эпоксидных фрагментов и израсходованного пероксида водорода (как суммы эквивалентов пероксида водорода и надмуравьиной кислоты в обеих

фазах). Их соотношение соответствуют селективности образования эпоксидных фрагментов по пероксиду водорода ( $S_{H_2O_2}^{Эпокси}$ ):

$$S_{H_2O_2}^{эпоxy} = [эпоxy] \cdot V_{org} / ([H_2O_2]_0 - [H_2O_2]_i) \quad (3.21).$$

Наглядно данная корреляция приведена на рисунке 3.7 для процессов эпоксидирования МЭЖК рапсового, подсолнечного и льняного масел.

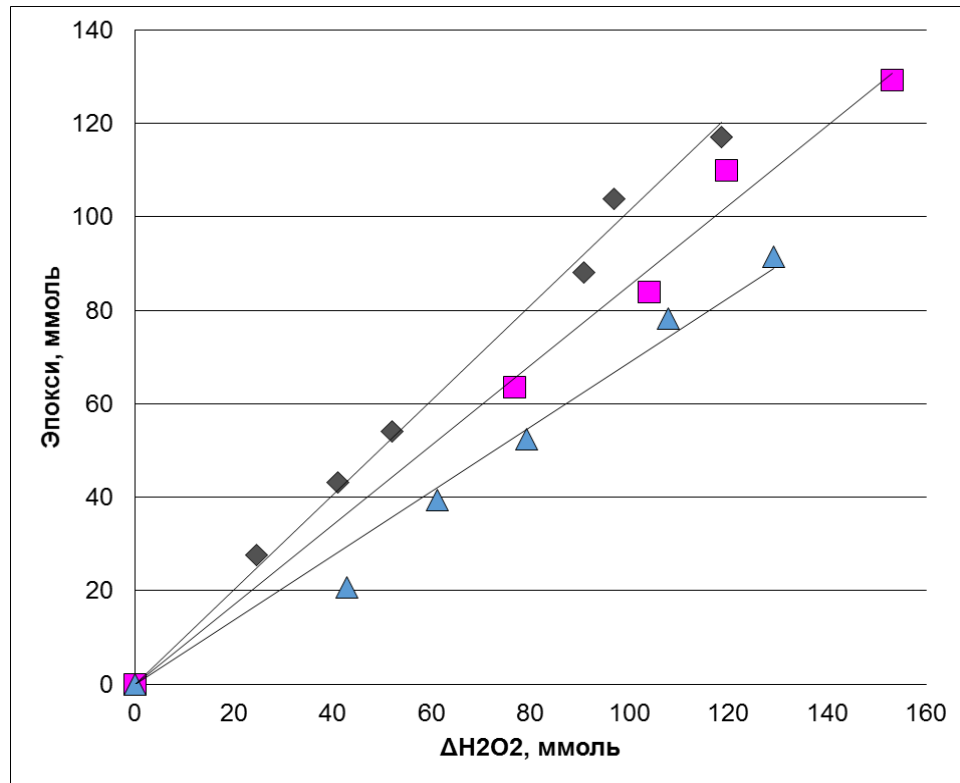


Рисунок 3.7 – Зависимость количества образовавшихся эпоксидов от количества эквивалентов израсходованного пероксида водорода  $[H_2O_2]_0 - [H_2O_2]_i$  (как суммы эквивалентов пероксида водорода и надмуравьиной кислоты в обеих фазах) в среде МЭЖК рапсового ( $\blacktriangle$ ), подсолнечного ( $\blacksquare$ ) и льняного ( $\blacklozenge$ ) масла (температура - 40°C)

Стоит отметить, что селективность образования эпоксидов по пероксиду водорода зависит не только от температуры, но и от степени полиненасыщенности МЭЖК (таблица 3.5). Выбранные нами эфиры по степени полиненасыщенности расположились в ряд:

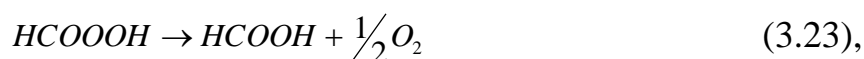
$$\{\text{льняные МЭЖК}\} > \{\text{подсолнечные МЭЖК}\} > \{\text{рапсовые МЭЖК}\}$$

С ростом доли полиненасыщенных эфиров жирных кислот наблюдается рост селективности расходования пероксида водорода на целевую реакцию – образование эпоксидов, что очевидно, так как скорость реакции растет с увеличением количества двойных связей [105], тогда как скорость разложения перекисных соединений остается неизменной. Высокая достоверность аппроксимации линейных регрессий ( $R^2 = 0.96 \div 0.99$ ) подтверждает наличие реакции разложения перекисных соединений, которая протекает параллельно процессу эпоксидирования, доля которой закономерно увеличивается с ростом температуры (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Селективность образования эпоксидов по пероксиду водорода в зависимости от типа метиловых эфиров растительных масел в интервале температур 30–50°C

МЭЖК масла	$S_{H_2O_2}^{Эпокси}$		
	Рапса	Подсолнечника	Льна
30°C	1,00±0,03	0,97±0,03	0,99±0,02
40°C	0,69±0,02	0,85±0,01	1,00±0,01
50°C	0.65 ± 0.02	0.69 ± 0.04	0,78±0,02

Полученный результат ещё раз подтверждает протекание реакций разложения перекисных соединений – пероксида водорода или надкислоты:



Селективность образования эпоксидных соединений по пероксиду водорода во времени для МЭЖК различных масел не позволяет оценить вклад другой возможной реакции, т.е. реакции раскрытия эпоксидного кольца исходными веществами (водой, пероксидом водорода или муравьиной кислотой). Можно предположить отклонение корреляции от линейной в области высоких



концентрациях эпоксидов, либо при более высокой степени превращения пероксида водорода.

*Балансы объемов и масс водной и органической фаз*

Анализ литературных данных показал, что во время реакции двухфазного эпоксидирования происходит изменение соотношения объемов водной и органической фаз. Данные наших многочисленных экспериментов показали, что при первоначально малом объеме водной фазы в конце реакции эпоксидирования образуется только одна гомогенная фаза. В условиях проводимых экспериментов ( $V_0(\text{org}) = 113$  мл,  $V_0(\text{aq}) = 28$  мл) абсолютные объемы фаз изменились незначительно, однако в относительных единицах заметна существенная разница: водная и органическая фазы изменились на более чем 20%об. и на 5 ~ 6%об., соответственно. В первом приближении можно предположить, что заметный переход более лиофильного компонента (МК, ПВ или воды) из водной фазы может привести к существенному изменению в их мольных соотношениях. Последнее должно повлиять на кинетику образования надкислоты и, соответственно, на весь процесс в целом.

Очевидно, что изменение соотношения фаз связано с образованием продуктов реакции, прежде всего эпоксидных групп, и, как следствие, с уменьшением гидрофобности органической фазы. Поэтому другой немаловажной характеристикой системы, которую необходимо анализировать, является установление закономерностей в изменении соотношения объемов обеих фаз.

Поскольку все экспериментальные данные получены при неизменных параметрах проведения реакции эпоксидирования, для удобства интерпретации результатов исследования на данном этапе мы оперировали абсолютными значениями масс (эквивалентов) реагентов и реакционных объемов фаз. Как видно из рисунка 3.8, по мере протекания реакции и образования эпоксидных соединений объем органической ( $V_{\text{org}}$ ) фазы увеличивается, а одновременно объем водной ( $V_{\text{w}}$ ) фазы уменьшается.

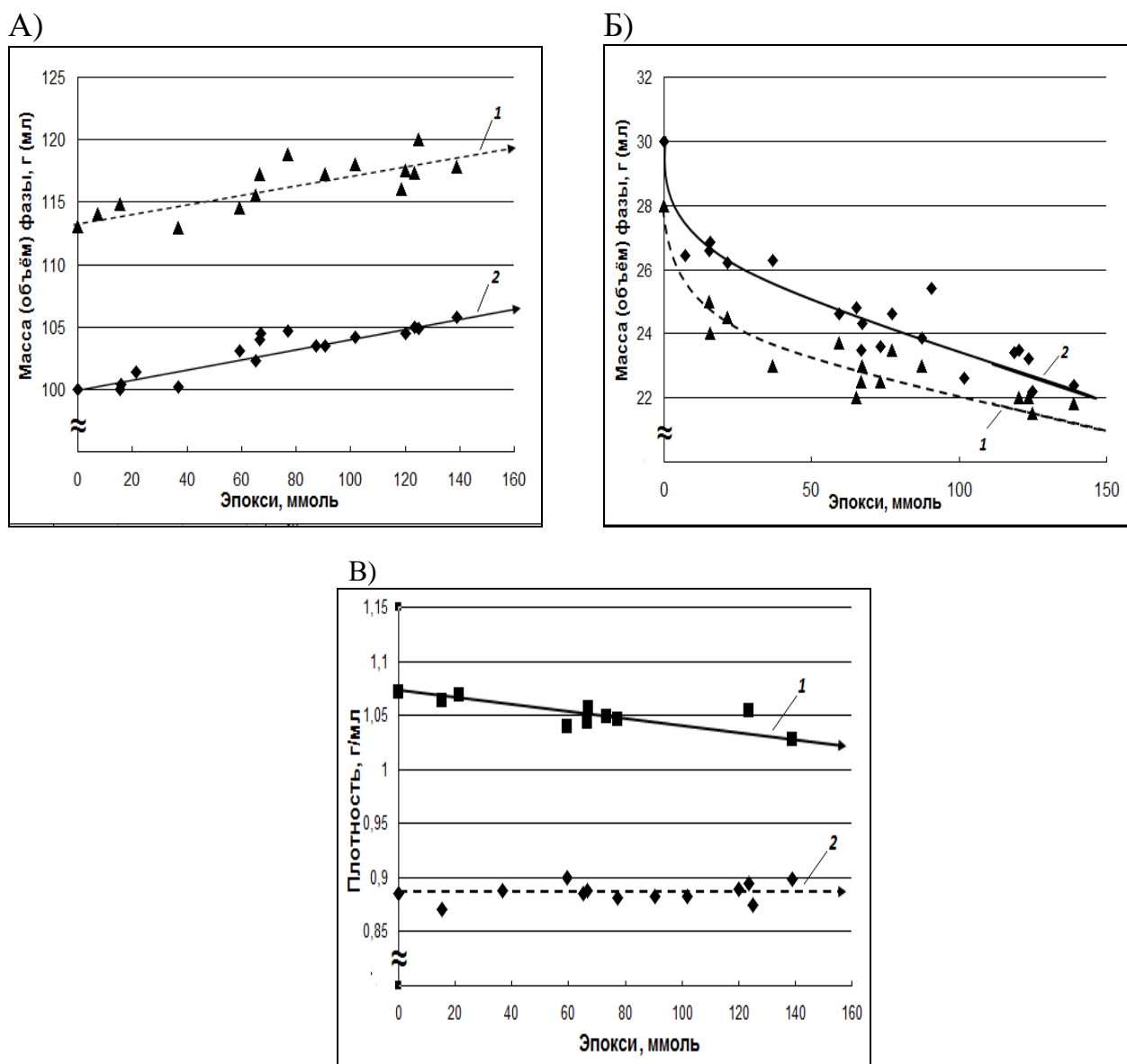


Рисунок 3.8 – Изменение объемов ( $V_w$ ,  $V_{org}$  – индексы 1) и масс ( $m_w$ ,  $m_{org}$  – индексы 2) водной и органической фазы во время реакции эпоксидирования в зависимости от количества эквивалентов образовавшихся эпоксидных групп (А и Б, соответственно) и протекающее одновременно изменение плотности водной и органической фазы (В, индексы 1 и 2, соответственно)

Корреляции абсолютных значений ( $V_{org}$ ) или ( $V_w$ ) и эквивалентов образовавшихся в органической фазе эпоксидных групп ( $[epoxy] \cdot V_{org}$ ) показывают линейные зависимости с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0.7$  и  $0.8$ , соответственно:

$$V_{org} = 113.0 + (0.038 \pm 0.003) \cdot [epoxy] \cdot V_{org}, \text{ (мл)} \quad (3.25),$$

$$V_w = 25.0 - (0.031 \pm 0.003) \cdot [epoxy] \cdot V_{org}, \text{ (мл)} \quad (3.26).$$

Свободный член в этих уравнениях должен соответствовать первоначальному объему фазы. Для органической фазы это справедливо, однако для водной фазы первоначально взятый объем уменьшился на  $\approx 10\%$ , с 28 до 25 мл. Это связано с частичной растворимостью муравьиной кислоты в МЭЖК уже во время смешения реакционных растворов. Первоначальное изменение объема органической фазы малозаметно в связи со статистической погрешностью определения объема фазы.

Наклоны корреляций « $V_{org}$  vs [epoxy]» и « $V_w$  vs [epoxy]» соответствуют изменению объема каждой фазы на единицу образовавшегося эпоксидного соединения. Следует отметить, что их численные значения заметно отличаются друг от друга: уменьшение объема водной фазы по абсолютному значению меньше, чем увеличение объема органической фазы. При этом существует удовлетворительная линейная корреляция (с достоверностью аппроксимации  $R^2=0.7$ ) изменений объемов обеих фаз (уравнение 3.27):

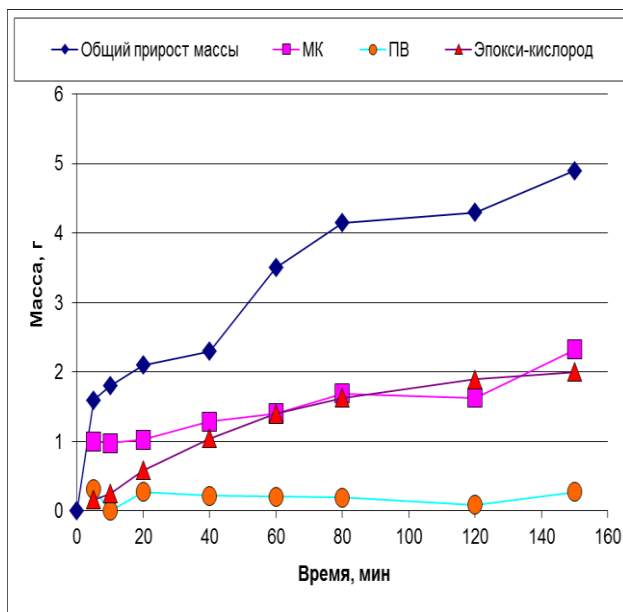
$$\Delta V_{org} = (0.87 \pm 0.08) \cdot \Delta V_w, \text{ (мл)} \quad (3.27)$$

Расширение объема переходящих из водной фазы компонентов связано с разными плотностями водной и органической фаз. Плотность органической фазы во время реакции, практически не изменяется (рисунок 3.8). Однако, плотность водной фазы в это время незначительно уменьшается (с  $d_4^{20} = 1.08$  до  $d_4^{20} = 1.03$ ), соответствуя превращению более тяжелого пероксида водорода ( $d_4^{20} = 1.45$ ) в воду ( $d_4^{20} = 0.998$ ).

На изменение объемов реагирующих фаз оказывает влияние тот факт, что «активный» кислород, находящийся в пероксиде водорода (водная фаза), при образовании эпоксидных групп переходит в органическую фазу через стадию образования надмуравьиной кислоты. Фактически имеет место межфазный перенос существенной массы связанного кислорода, вызывающий изменение объемов фаз и их плотностей. В условиях проводимых экспериментов количество исходного «активного» кислорода в пероксиде водорода составило 3.47 г ( $\sim 0.22$  моля). С учетом потери суммарного кислорода ( $[O^+]^{\Sigma}$ ) (см. таблицу 3.4) по

завершении реакции органическая фаза должна увеличиться на  $\approx 2.4$  г в виде массы кислорода в эпоксидных группах, или на  $\approx 2.7$  мл, учитывая плотность органической фазы. Однако, экспериментально, суммарное увеличение массы органической фазы составило практически в два раза больше – примерно 5 г (рисунок 3.9), что исключает упрощенную трактовку изменения соотношения объемов фаз в реакции надкислотного *in situ* эпоксидирования.

А



Б

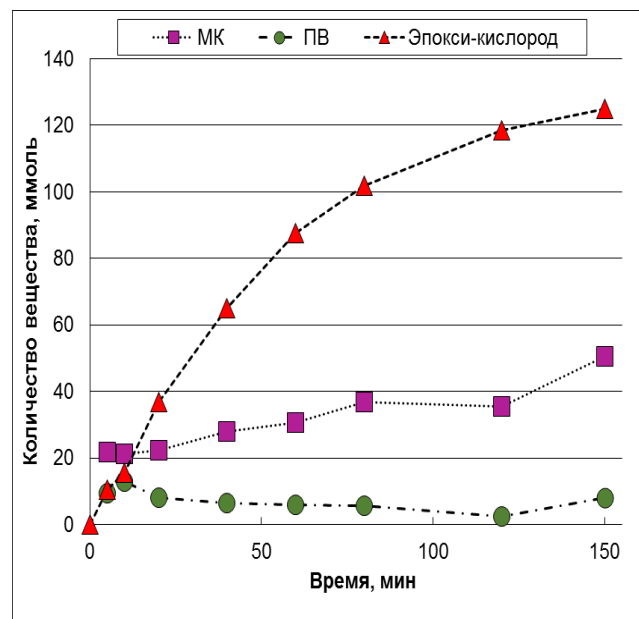


Рисунок 3.9 – Изменение количества реагентов (в граммах (А) и ммольях (Б)) в органической фазе во время реакции эпоксидирования

Анализ водной фазы до и после реакции показал наличие следовых количеств МЭЖК и их эпоксидированных производных. Для более точного установления причин выявленного явления необходимо детально рассмотреть закономерности перераспределения каждого из реагентов по двум фазам. Фактические данные позволяют говорить о том, что отмеченный переход компонентов водной фазы в органическую вызван не только переносом массы «активного» кислорода из водной фазы в органическую при образовании эпоксигрупп, но и происходящим при этом изменении гидрофобности органической фазы.

### 3.2 Закономерности эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью водных растворов надуксусной кислоты

#### 3.2.1 Закономерности образования надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода

##### *Предварительные эксперименты*

Анализ материальных балансов проводили на примере некаталитического синтеза НУК из водных растворов пероксида водорода и уксусной кислоты в интервале температур 50-80°C. Начальные концентрации ПВ и УК были 4,22 и 12 М, соответственно.

В ходе исследования оказалось, что сумма текущих концентраций уксусной и надуксусной кислот  $\{[AcOH]_i + [AcOOH]_i\}$  остается постоянной величиной. Однако, сумма текущих концентраций пероксида водорода и надуксусной кислоты  $\{[H_2O_2]_i + [AcOOH]_i\}$  (т.е. концентрация «активного кислорода»,  $[O]^\Sigma_i$ ) в течение реакции уменьшается. Наглядно эти зависимости представлены на рисунке 3.10, где вместо фактора времени выбраны изменение концентрации пероксида водорода ( $[H_2O_2]_0 - [H_2O_2]_i$ ).

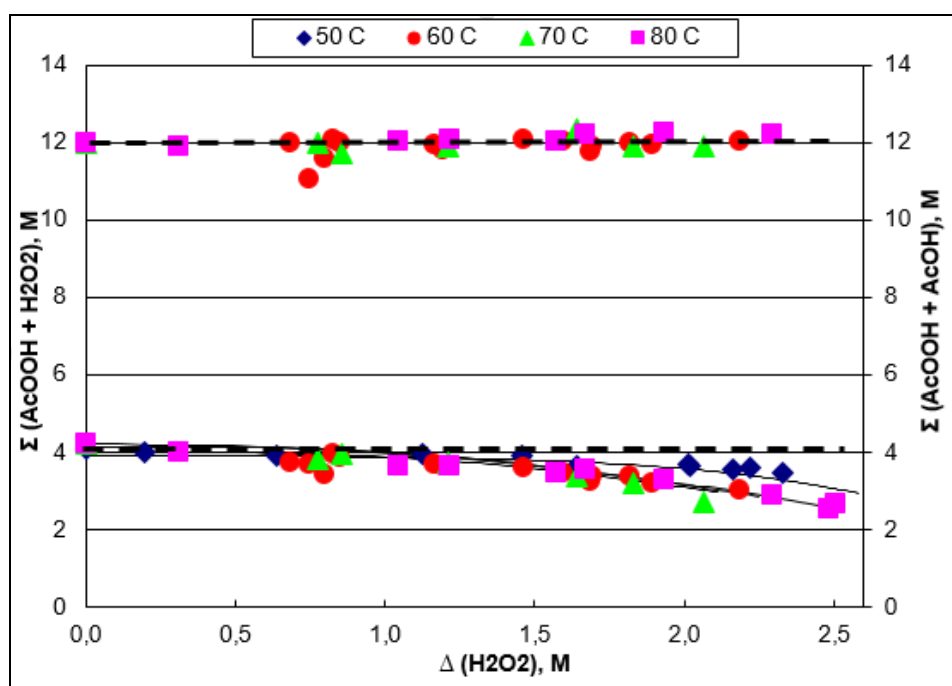


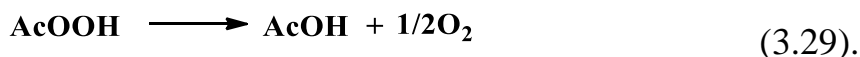
Рисунок 3.10 – Корреляция сумм текущих концентраций  $\{[AcOH]_i + [AcOOH]_i\}$  и  $\{[H_2O_2]_i + [AcOOH]_i\}$  и текущей концентрации пероксида водорода  $\{[H_2O_2]_0 -$

$[H_2O_2]_i$  для реакций, проведенных в интервале температур 50 - 80°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели процесса (уравнения (3.30) - (3.34))

Постоянство суммы концентраций кислот  $\{[AcOH]_i + [AcOOH]_i\}$  в ходе процесса говорит об отсутствии «скелетного» разложения НУК до  $CO_2$ . При увеличении степени конверсии пероксида водорода уменьшается концентрация «активного кислорода», что указывает на разложение пероксидных соединений, которое увеличивается с ростом температуры. Статистическая погрешность в определении начального наклона в рассматриваемой корреляции не позволяет сделать однозначный вывод о возможности разложения  $H_2O_2$ , поскольку

$$\left( \frac{d[O]_i}{d[H_2O_2]} \right)_{t \rightarrow 0} \approx 0 \quad (3.28).$$

Непропорциональное увеличение потери активного кислорода в реакционной массе по мере протекания реакции указывает на протекание реакции разложения надкислоты:



Более чётко эта зависимость отражена на рисунке 3.11, где представлена зависимость изменения селективности образования НУК по пероксиду водорода. Начальные участки аппроксимирующих кривых практически совпадают с кривой, соответствующей 100% селективности. Далее селективность уменьшается по мере расходования пероксида водорода. Эти факты подтверждают предположение о потере активного кислорода за счёт разложения надуксусной кислоты.

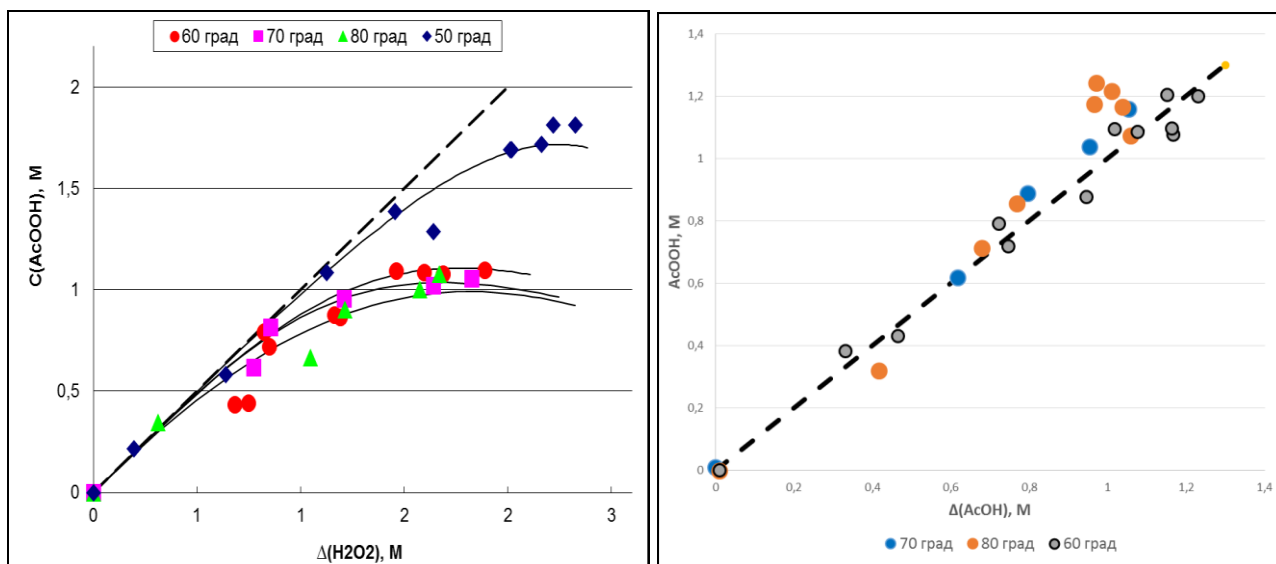


Рисунок 3.11 – Корреляция текущей концентрации надуксусной кислоты  $[AcOOH]_i$  и изменившейся концентрации пероксида водорода ( $[H_2O_2]_0 - [H_2O_2]_i$  – слева) и ( $[AcOH]_0 - [AcOH]_i$  – справа) для реакций, проведенных в интервале температур 50 - 80°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели процесса (уравнения (3.30) - (3.34))

Представленные выше корреляции согласуются с обобщённой схемой некаталитического синтеза надуксусной кислоты:

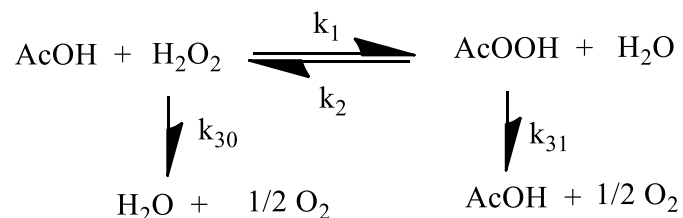


Рисунок 3.12 – Схема синтеза надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода

Данной схеме соответствует система дифференциальных уравнений:

$$-\left(\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right) = k_1 \cdot [AcOH] \cdot [H_2O_2] - k_2 \cdot [AcOOH] \cdot [H_2O] - k_{30} \cdot [H_2O_2] \quad (3.30)$$

$$-\left(\frac{d[AcOH]}{dt}\right) = k_1 \cdot [AcOH] \cdot [H_2O_2] - k_2 \cdot [AcOOH] \cdot [H_2O] - k_{31} \cdot [AcOOH]^n \quad (3.31)$$

$$\left(\frac{d[AcOOH]}{dt}\right) = k_1 \cdot [AcOH] \cdot [H_2O_2] - k_2 \cdot [AcOOH] \cdot [H_2O] - k_{31} \cdot [AcOOH]^n \quad (3.32)$$

$$\left(\frac{d[H_2O]}{dt}\right) = k_1 \cdot [AcOH] \cdot [H_2O_2] - k_2 \cdot [AcOOH] \cdot [H_2O] \quad (3.33)$$

$$\left(\frac{d[O_2]}{d[t]}\right) = \frac{1}{2}k_{31} \cdot [AcOOH]^n \quad (3.34)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  - константы скоростей прямой и обратной реакции образования надкислоты;

$k_{30}$  и  $k_{31}$  константы скоростей разложения пероксида водорода и надкислоты;

$n$  – порядок реакции разложения надкислоты.

Уточнение схемы и получение численных значений дифференциальных уравнений проводили методом, описанным в разделе 3.1.1. Концентрацию воды вычисляли, исходя из суммы количества воды, внесенной с раствором  $[H_2O_2]_0$  и образовавшейся по реакции пергидролиза.

При моделировании константа  $k_{30}$  оказалась статистически незначима. Лучшее описание экспериментальных данных оказалось при значениях параметров  $k_{30} = 0$  и  $n = 2$ . Достоверность аппроксимации ( $R^2$ ) для линейной регрессии всех экспериментальных и расчетных значений  $[AcOH]_i$ ,  $[H_2O_2]_i$  и  $[AcOOH]_i$  одного опыта составляла  $R^2 = 0,98$ .

Полученные результаты, включая величину расчетной константы равновесия ( $K_p$ ), приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты математического моделирования некаталитического синтеза надуксусной кислоты при  $[AcOH]_0 = 12M$ ,  $[H_2O_2]_0 = 4M$  в интервале температур 50 – 80°C

Температура, °C	$k_1 \cdot 10^4$ , л/(мин·моль)	$k_2 \cdot 10^4$ , л/(мин·моль)	$k_{31} \cdot 10^3$ , л/(мин·моль)	$K_p$
50	1.02	0.35	0.25	2.9
60	1.22	0.45	1.8	2.7
70	2.81	1.1	5.5	2.55
80	5.39	2.2	11	2.45
50 – 80	$7.05 \cdot 10^4 \cdot \exp(-6635.1/T)$	$1.8 \cdot 10^5 \cdot \exp(-7279.4/T)$	$5.72 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-14310/T)$	$0.393 \cdot \exp(644.3/T)$
$R^2$	0.94	0.95	0.96	0.99



Все полученные параметры математической модели, включая второй порядок реакции разложения надкислоты ( $n = 2$ ), согласуются с литературными данными. Незначительные отклонения в численных значениях параметров модели, по-видимому, объясняются условиями проведения экспериментов: например, введением стабилизатора (ортофосфорной кислоты) [91], изменением начальной концентрации добавленной уксусной кислоты, которая влияет на количество протонов, функционально связанных с наблюдаемыми константами скоростей  $k_1$  и  $k_2$  [124].

Стоит отметить, как и в случае констант скоростей разложения НМК, константы разложения НУК на порядок превосходят соответствующие константы скоростей синтеза надкислоты. Результаты обработки подтверждают, что для получения надуксусной кислоты требуются более высокие температуры, чем для синтеза НМК.

Полученная модель некаталитического процесса далее использовалась как модель сравнения в каталитическом процессе в реакторах периодического и непрерывного действия.

#### *Каталитический процесс*

Анализ гетерогенно-каталитического процесса получения НУК проводили, изменяя соотношение реагентов ( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{cat}] = 7\%$  масс.), количество катализатора Amberlyst 15Dry ( $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,0 \text{ M}$  и  $[\text{AcOH}]_0 = 12,0 \text{ M}$ ) и температуру процесса ( $[\text{cat}] = 7\%$  масс.,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,0 \text{ M}$  и  $[\text{AcOH}]_0 = 12,0 \text{ M}$ ).

Введение гетерогенного катализатора (катионообменных смол) в систему сопровождается появлением диффузионных сопротивлений. Поэтому первоначально для периодического процесса определили необходимую скорость вращения мешалки. Для этого провели серию экспериментов в интервале скоростей 100-600 об/мин. Оказалось, что в присутствии максимального в рамках серии количества катализатора (10% масс.) при скоростях вращения мешалки более 350 об/мин кривые расходования пероксида водорода и образования надкислоты совпадают друг с другом. Этот факт свидетельствует об отсутствии

внешнедиффузионного торможения. Поэтому в дальнейшем использовали скорость вращения мешалки 500 об/мин.

Анализ материальных балансов серий опытов при введении в систему гетерогенного катализатора (катионообменных смол) показал, что сумма текущих концентраций кислот  $\{[AcOH]_i + [AcOOH]_i\}$  остаётся постоянной, как и в случае некаталитического процесса. Однако, при этом наблюдается снижение доли расходования «активного кислорода»  $\{O^2\}$  в ходе процесса. Наглядно эффект представлен на рисунке 3.13 при исследовании серии экспериментов с различным количеством катализатора. Данная корреляция показывает селективность образования надуксусной кислоты по пероксиду водорода, которая не зависит от количества катализатора (в пределах статистической погрешности).

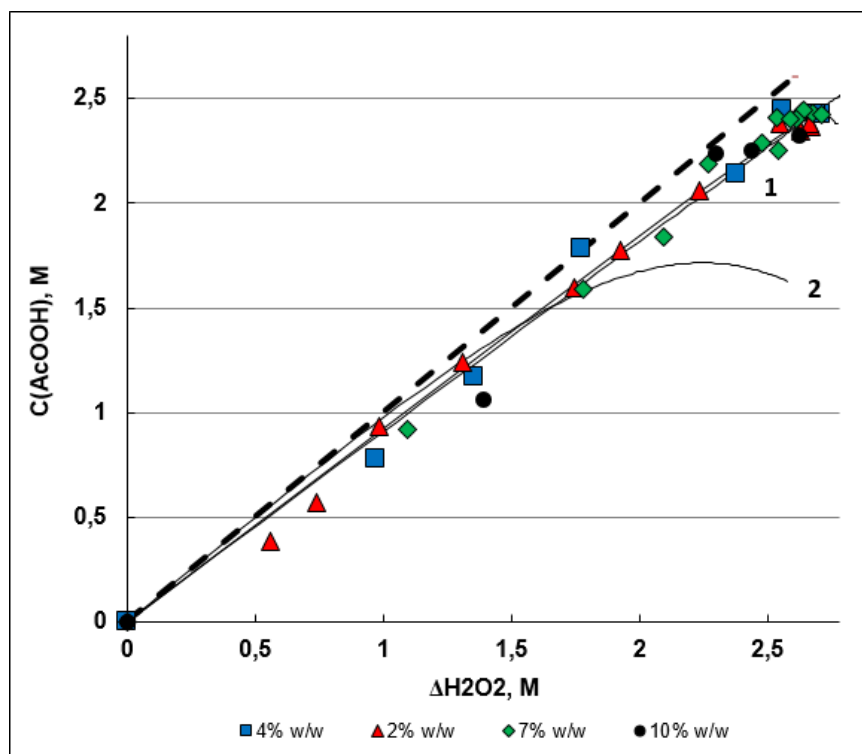


Рисунок 3.13 – Корреляционная зависимость концентраций образующейся надкислоты и израсходованного при этом пероксида водорода в зависимости от количества катализатора в реакционной массе. Расчетные кривые 1 соответствуют реакциям с 2 (▲), 4 (■), 7 (◆) и 10 (●) масс.% катализатора. Расчетная кривая 2 приведена для некаталитической реакции. Температура процесса во всех опытах –

50°C

Статистическая обработка корреляционных зависимостей концентрации образующейся надкислоты и израсходованного при этом пероксида водорода для данной серии опытов показала линейную зависимость:

$$[\text{AcOOH}]_i = (0,91 \pm 0,01) \cdot ([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]_i) \quad (3.35),$$

достоверность аппроксимации полученной линейной регрессии  $R^2 > 0,99$ . Отклонение от эквимольного расходования пероксида водорода в начальный момент времени укладывается в пределы относительной погрешности определения надуксусной кислоты и пероксида водорода (см. главу 2).

Вероятно, на фоне значительного ускорения целевой реакции, катализатор не оказывает существенного влияния на разложение надкислоты. Эта гипотеза подтверждается выводами некоторых авторов о том, что при температурах менее  $55^\circ\text{C}$  -  $60^\circ\text{C}$  они не наблюдали разложения пероксида водорода и надуксусной кислоты [80, 98].

Аналогичный анализ селективности, проведенный по данным серии опытов с изменением температуры процесса ( $25^\circ\text{C}$  –  $80^\circ\text{C}$ ), не показал конкретного результата. Статистическая обработка корреляционных зависимостей (рисунок 3.14) показала единственную линейную зависимость подобную уравнению (3.35), лишь с несколько меньшей достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0,98$ .

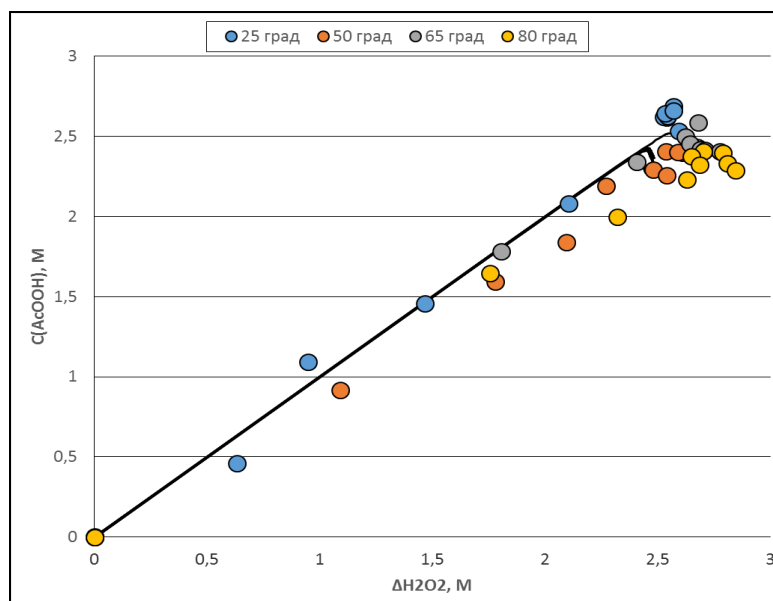


Рисунок 3.14 – Корреляционная зависимость концентраций образующейся надкислоты и израсходованного при этом пероксида водорода в зависимости от

температуры. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (3.30)–(3.34))

Далее для установления кинетических закономерностей каталитического процесса был проведён математический анализ полученных результатов. Для моделирования выбрали ранее приведенную схему реакции и соответствующую ей систему уравнений (3.30)–(3.34). Уточнение схемы и получение численных значений параметров дифференциальных уравнений проводили методом наименьших квадратов (МНК). Лучшее описание экспериментальных значений концентраций реагентов для всех серий опытов получается при значениях  $k_{30} = 0$ ,  $n = 2$ . Достоверность аппроксимации ( $R^2$ ) для линейной регрессии экспериментальных и расчетных значений  $[AcOH]_i$ ,  $[H_2O_2]_i$  и  $[AcOOH]_i$  составляла  $R^2 = 0,99$ . Полученные данные представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Параметры кинетической модели синтеза надуксусной кислоты при катализе Amberlyst 15Dry (система уравнений (3.30)-(3.34)) для периодического процесса

T°С	(cat), %масс	$k_1 \cdot 10^4$ , л/(мин·моль)	$k_2 \cdot 10^4$ , л/(мин·моль)	$k_{31} \cdot 10^4$ , л/(мин·моль)	$K_p$
50	0	1.02	0.35	2.4	2.9
50	2*)	4.7	1.5	1.2	3.1
50	4	7.5	2.4	0.7	3.1
50	7	12	3.9	0.42	3.1
50	10	17	5.3	0.25	3.2
25	7	4.8	1.5	0.1	3.2
50	7	12	3.9	0.35	3.1
65	7	28	9.2	0.9	3.0
80	7	46	15.5	1.2	3.0
25-80	7	1182.4* $\exp(-4406.8/T)$	589.1* $\exp(-4545.8/T)$	173.3* $\exp(-4963.2/T)$	
$R^2$		0.99	0.99	0.98	

\*) приведенные для этого опыта константы описывали все кинетические кривые при изменении соотношения реагентов  $[\text{AcOH}]_0 : [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ , в диапазоне 5:1 ÷ 1:1.

Как и следовало ожидать, константы прямой и обратной реакций являются линейной функцией количества катализатора в реакционной массе ( $[\text{cat}]$ ):

$$k_1 = (1,0 + 1,6 * [\text{cat}]) \cdot 10^{-4}, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин}) \quad (3.36),$$

$$k_2 = (0,35 + 0,5 * [\text{cat}]) \cdot 10^{-4}, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин}) \quad (3.37),$$

где  $[\text{cat}]$  – массовая доля катализатора в реакционном растворе, %.

Свободный член уравнений (3.36) и (3.37) соответствует константам скоростей соответствующих некаталитических реакций.

Иначе обстоит дело с температурной зависимостью константы равновесия в некаталитическом и каталитическом процессах. В первом случае видна тенденция к смещению равновесия влево (таблица 3.6), в присутствии же катализатора константа равновесия практически неизменна (таблица 3.7) и согласуется с литературными данными ( $K_p = 2,85$  при  $50^\circ\text{C}$ ) [126]. С большой долей вероятности причина такого явления – уменьшение концентрации воды у реакционного центра за счет её сорбции относительно большой массой (в наших условиях до 10 % масс) катализатора.

При сравнении кинетических констант, представленных в таблицах 3.6 и 3.7, можно отметить, что присутствие катализатора изменяет закономерность разложения надуксусной кислоты. Увеличение константы  $k_{31}$  в каталитическом процессе с ростом температуры происходит гораздо медленнее. Более того, с увеличением количества катализатора в реакционной смеси константа разложения надкислоты резко уменьшается. Этот факт согласуется с выводами некоторых авторов, что при кислотном катализе (в том числе ионообменными смолами) не происходит разложения надкислоты [80, 93].

Снижение скорости спонтанного разложения надуксусной кислоты с ростом концентрации катализатора позволило говорить о кислотной стабилизации раствора надкислоты. Константа скорости разложения надкислоты описывается дробно-линейной функцией от концентрации протона [98]. Действительно,

изменение константы скорости  $k_{31}$  с увеличением количества катализатора (таблица 3.7) описывается подобным уравнением с очень высокой достоверностью аппроксимации ( $R^2=0.99$ ):

$$k_{31} = 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot (0,1 + [\text{cat}]) / (0,3 + (0,1 + [\text{cat}]))^2, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин}) \quad (3.38),$$

где:  $[\text{cat}]$  – массовая доля катализатора в реакционной смеси, %,

0,1 – эмпирический эквивалент кислотности раствора без катализатора,

$(0,1 + [\text{cat}])$  – эмпирический эквивалент концентрации протона (уравнение (29) в работе [98]).

Таким образом, математическая модель процесса в виде системы дифференциальных уравнений (3.30) – (3.34) и соответствующих кинетических параметров полностью описывают процесс образования надуксусной кислоты, как без катализатора, так и в его присутствии.

При переходе к моделированию гетерогенно-каталитической реакции в условиях непрерывного процесса необходимо было определиться с единицами измерения времени. В случае описания аналогичных процессов часто используют термин «residence time», определяемый как результат деления свободного объема реактора на объемную скорость подачи реакционной смеси [82]. Однако в нашем случае лучше воспользоваться для описания изучаемого гетерогенно-каталитического процесса общепринятым понятием «условного времени контакта» реакционной массы с катализатором ( $\tau$ )

$$\tau = \frac{[\text{cat}]}{Q}, \text{ мин} \cdot \text{г}(\text{катализатора})/\text{мл}(\text{реакционной смеси}) \quad (3.39),$$

где  $[\text{cat}]$  – масса катализатора в реакторе, г,

$Q$  – объемная подача исходной смеси в единицу времени, мл/мин.

Формально «условное время контакта» ( $\tau$ ) трактуется как время контакта единицы объема реакционной массы со всей массой катализатора. В таком случае можно легко сопоставлять параметры непрерывного и периодического процесса, поскольку для последнего справедливо выражение:

$$\tau = \left( \frac{[\text{cat}]}{V} \right) \cdot t, \text{ мин} \cdot \text{г}(\text{катализатора})/\text{мл}(\text{реакционной смеси}) \quad (3.40),$$

где  $[cat]$  – масса катализатора в реакторе, г,  
 $V$  – объём реакционной смеси в реакторе, мл,  
 $t$  – текущее время реакции, мин.

В нашем случае результаты расчетов с использованием «условного времени контакта» могут быть значительно искажены за счет одновременно протекающей некаталитической реакции. Более целесообразно использовать величину  $\tau^*$ , пропорциональную времени нахождения реакционного раствора в реакторе и вычисляемую как обратное значение объемной подачи реакционной смеси ( $Q$ ):

$$\tau^* = \frac{1}{Q}, \text{ мин/мл (реакционной смеси)} \quad (3.41),$$

Величину  $\tau^*$  можно трактовать как условное время контакта, которое соответствует, например, времени прохождения единицы объема реакционной массы через поперечное сечение проточного реактора. Умножение этой величины на такие постоянные параметры, как «свободный объем» или «масса катализатора» в каталитическом реакторе, приводит к описанным выше известным терминам.

Введение времени  $\tau^*$  позволяет математически описать кинетику одновременно протекающих каталитической и некаталитической реакций. Определяемые константы скорости будут иметь функциональную зависимость от массы катализатора (например, как в уравнениях (3.36) и (3.37)). В этом случае для моделирования процесса в непрерывном реакторе можно использовать систему уравнений (3.30) – (3.34), сделав в них замену  $t$  на  $\tau^*$  и констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$  на  $k_{1\Sigma}$  и  $k_{2\Sigma}$ , соответственно.

Для сравнения численных значений констант скоростей периодического и непрерывного процесса, достаточно разделить текущее время реакции  $t$  периодического процесса на объем реакционной массы, что и будет соответствовать времени  $\tau^*$ .

Анализ непрерывного процесса провели по результатам серий экспериментов, в которых варьировали:

- количество катализатора ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7,31 \text{ M}$  и  $[\text{AcOH}]_0 = 7,31 \text{ M}$ , скорость подачи – 1 мл/мин);
- скорость подачи реакционной смеси в реактор ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{cat}] = 5 \text{ г}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7,31 \text{ M}$  и  $[\text{AcOH}]_0 = 7,31 \text{ M}$ );
- мольное соотношение реагентов  $[\text{AcOH}]_0 : [\text{H}_2\text{O}_2]_0$  в диапазоне 1:1 ÷ 1:6 ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{cat}] = 7 \text{ г}$ , скорость подачи – 2,85 мл/мин);
- температуру реакции ( $[\text{cat}] = 5 \text{ г}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7,31 \text{ M}$  и  $[\text{AcOH}]_0 = 7,31 \text{ M}$ , скорость подачи – 1 мл/мин).

Как и в случае периодического процесса, лучшее описание экспериментальных значений концентраций реагентов получается при значениях  $k_{30} = 0$ ,  $n = 2$ . Достоверность аппроксимации ( $R^2$ ) для линейной регрессии экспериментальных и расчетных значений  $[\text{AcOH}]_i$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_i$  и  $[\text{AcOOH}]_i$  составляла  $R^2 = 0,99$ . Полученные данные представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Параметры кинетической модели синтеза надуксусной кислоты при катализе Amberlyst 15Dry (система уравнений (3.30) – (3.34)) в проточном реакторе

$T, ^{\circ}\text{C}$	(cat), г	Скорость подачи, мл/мин	$k_{1\Sigma},$ л/(моль·(τ*))	$k_{2\Sigma},$ л/(моль·(τ*))	$k_{31},$ л/(моль·(τ*))	$K_p$
50	0	-	0.0046	0.0015	-	3.1
50	3	1	0.016	0.007	0.001	2.3
50	5	1	0.026	0.012	0.003	2.2
50	7	1	0.038	0.018	0.003	2.1
50	10	1	0.047	0.023	0.003	2.0
50	5	1	0.026	0.012	0.003	2.2
50	5	1.65	0.029	0.013	0.003	2.2
50	5*)	2.85	0.034	0.014	0.003	2.4
50	5	4	0.038	0.0155	0.003	2.5
40	5	1	0.02	0.01	0.002	2



Продолжение таблицы 3.8

50	5	1	0.026	0.012	0.003	2.2
60	5	1	0.032	0.014	0.004	2.3
40 - 60	5	1	50.93* exp(- 2453.8/T)	2.73* exp(- 1756.1/T)	213.5* exp(- 3620.8/T)	18.63* exp(- 697.8/T)
R <sup>2</sup>			0.99	0.99	0.99	0.99

\*) приведенные для этого опыта константы описывали все кинетические кривые при изменении соотношения реагентов  $[H_2O_2]_0 : [AsOH]_0$ , в диапазоне 6:1 ÷ 1:1

Закономерности, полученные при моделировании непрерывного процесса, оказались аналогичными установленным для периодического процесса. Как и следовало ожидать, с увеличением массы катализатора в реакторе пропорционально возрастают константы скорости прямой и обратной реакции ( $k_{1\Sigma}$ ) и ( $k_{2\Sigma}$ ):

$$k_{1\Sigma} = (0,0036 + 0,0045 * [cat]), \text{ л}/(\text{моль} \cdot (\tau^*)) \quad (3.42),$$

$$k_{2\Sigma} = (0,0015 + 0,0023 * [cat]), \text{ л}/(\text{моль} \cdot (\tau^*)) \quad (3.43),$$

где ([cat]) – масса катализатора в реакторе, г.

Однако вычисленные константы скорости оказываются значительно меньше соответствующих параметров для периодического процесса, пересчитанных в соответствии с уравнениями (3.36) и (3.37) на время  $\tau^*$ . Например, для периодического процесса в присутствии 10% катализатора (5 г, таблица 3.7) константы  $k_1$  и  $k_2$  равны 0,075 и 0,024 л/(моль· $\tau^*$ ), соответственно. Константы скорости непрерывного процесса в тех же условиях и на таком же количестве катализатора, оказались значительно меньше и равны 0,026 и 0,012 л/(моль· $\tau^*$ ), соответственно. С увеличением линейной скорости подачи раствора в реактор (т.е. с увеличением гидродинамических показателей) возрастают и константы скорости. Подобное изменение констант связано с проявлением диффузионных процессов, большой вклад которых подтверждается низкой энергией активации прямой и обратной реакций (таблица 3.8).

Математическое выражение для влияния диффузии на непрерывный процесс получения надуксусной кислоты можно представить как аддитивную величину химического и диффузионного сопротивления. Предполагая, что константа скорости диффузии прямо пропорциональна объемной скорости подачи реакционного раствора в реактор, получим:

$$k_{1\Sigma} = k_1 \cdot (k_{1d} \cdot Q) / (k_1 + (k_{1d} \cdot Q)), \text{ л/(моль} \cdot \tau^*) \quad (3.44),$$

$$k_{2\Sigma} = k_2 \cdot (k_{2d} \cdot Q) / (k_2 + (k_{2d} \cdot Q)), \text{ л/(моль} \cdot \tau^*) \quad (3.45),$$

где:

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

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

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

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

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

Действительно, при значениях  $k_{1d} = 0,064$  и  $k_{2d} = 0,043$  (моль/(л $\cdot\tau^*$ ) $\cdot$ (мин/мл)), а также  $k_1 = 0,043$  и  $k_2 = 0,016$  (моль/(л $\cdot\tau^*$ )) удалось получить высокую достоверность аппроксимации ( $R^2 = 0,98$  и  $R^2 = 0,95$ ) для линейной регрессии всех экспериментальных и расчетных (по уравнениям (3.44) и (3.45)) значений констант скоростей процесса.

Стоит отметить, что при объемной подаче реакционной массы более 30 мл/мин реакция синтеза надкислоты будет протекать в кинетической области (рисунок 3.15).

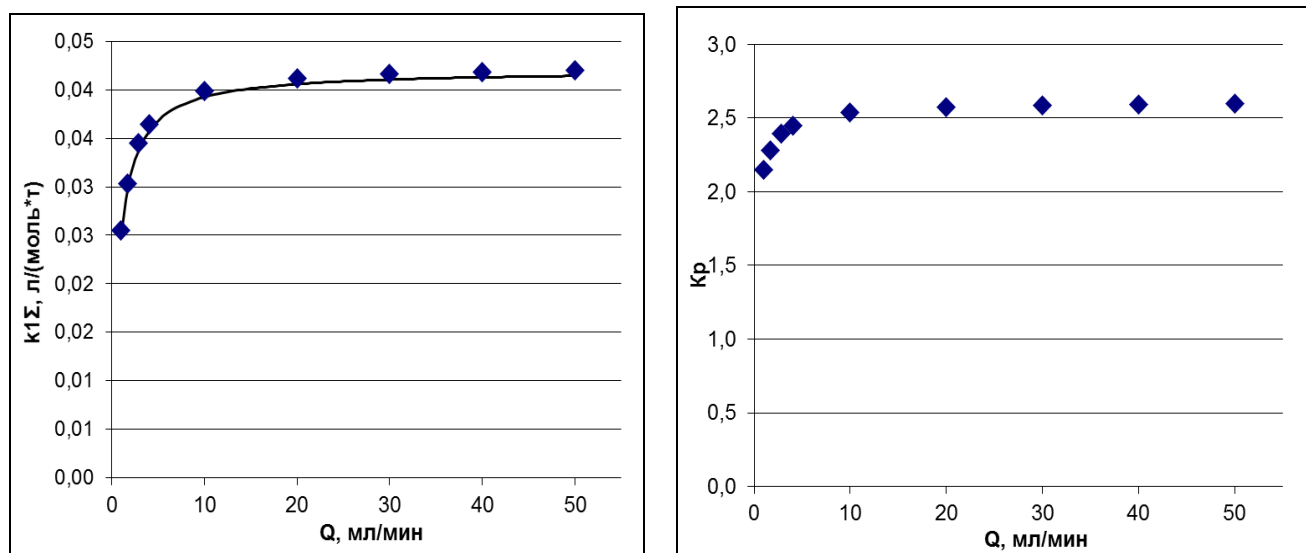


Рисунок 3.15 – Зависимость эффективной константы скорости (слева) и константы равновесия (справа) реакции синтеза надуксусной кислоты от скорости подачи реакционной массы на катализатор

Закономерно увеличивается и константа равновесия с увеличением скорости подачи реакционной массы, приближаясь в кинетической области ( $K_p \approx 2,6$  при  $50^\circ\text{C}$ ) к соответствующим значениям константы равновесия в периодическом процессе ( $K_p \approx 3,2$  при  $50^\circ\text{C}$ ).

Действительно, расчёты критерия Рейнольдса в слое сферических гранул катализатора (см. главу 2, уравнение 2.1) показали, что при прохождении раствора через слой катализатора (Amberlyst 15Dry) с малой объемной скоростью (в пределах 1 - 4 мл/мин, таблица 3.8) значение критерия Рейнольдса изменяется в пределах 0,03 – 0,12, что соответствует ламинарному режиму, тогда как максимальная расчетная скорость соответствовала бы турбулентному режиму с  $Re \approx 100$ .

Так моделирование процесса получения НУК (уравнения (3.30) - (3.34)) с различными скоростями подачи показало, что при скорости подачи более 10 мл/мин профиль концентраций реагентов приближается к соответствующим профилям периодического процесса (рисунок 3.16).

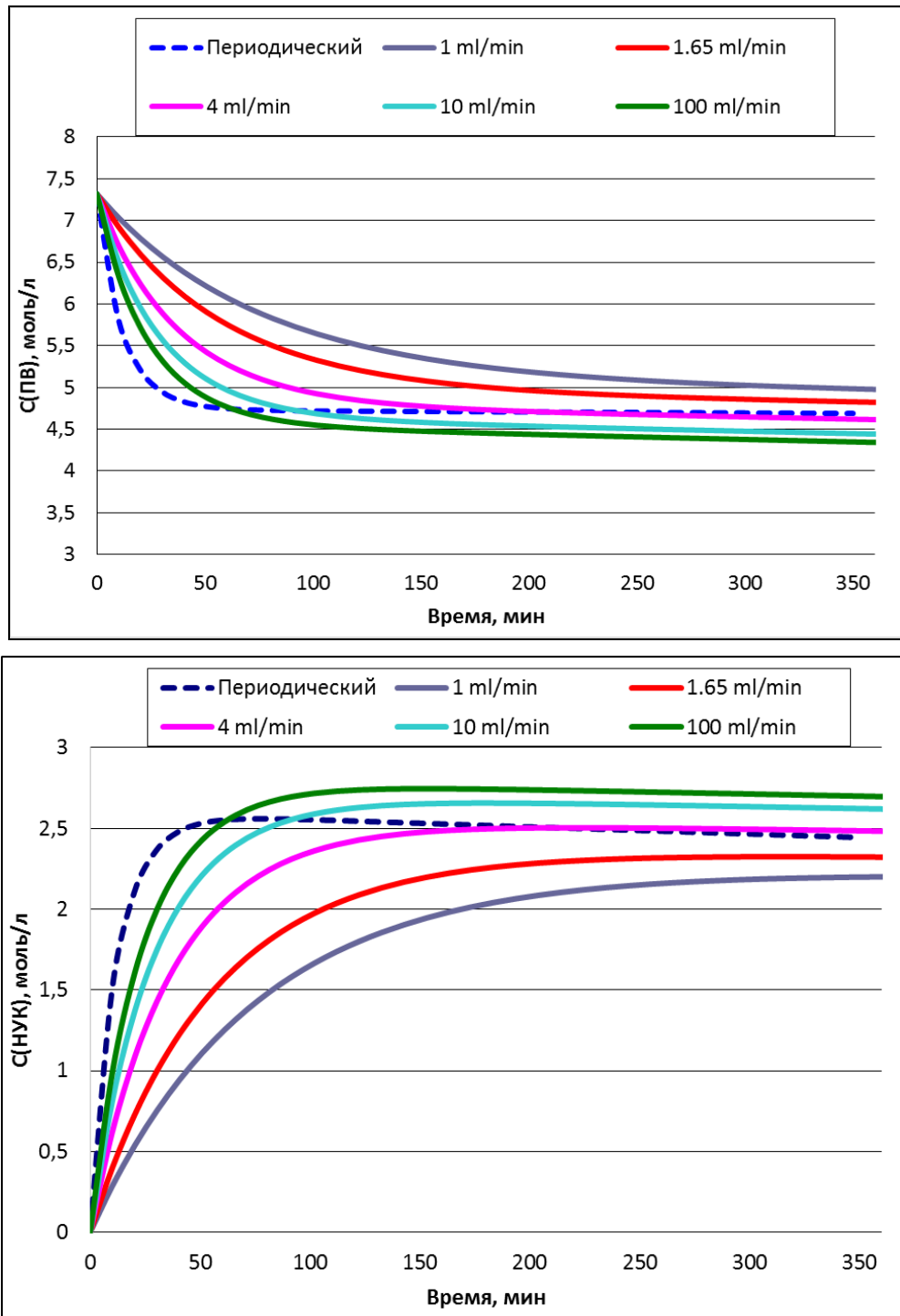


Рисунок 3.16 – Расчётные кривые изменения концентраций ПВ (сверху) и НУК (снизу) во времени, рассчитанные по уравнениям (3.30) – (3.34), а также сравнение кривых с соответствующими кривыми периодического процесса

Проведенные опыты по получению надуксусной кислоты в непрерывном процессе не выявили каких-либо закономерностей для реакции разложения надкислоты. Константа скорости  $k_{31}$  во всех опытах оставалась практически постоянной.

### 3.2.2 Анализ материальных балансов процесса эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью водного раствора надуксусной кислоты

#### *Предварительные эксперименты*

Двухступенчатый процесс эпоксидирования «*ex situ*» ненасыщенных соединений заключается в независимом протекании двух процессов:

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

При этом циклы данного двухстадийного процесса могут повторяться несколько раз.

Прежде чем приступать к математической обработке двухступенчатого процесса эпоксидирования ненасыщенных МЭЖК, необходимо определить основные закономерности протекания данного процесса. Для этого был поставлен ряд экспериментов, в которых варьировались следующие параметры:

- соотношение органической и водной фаз ( $V_{org}/V_w$ ) – 0.5 : 2.5;
- исходное мольное отношение  $[AcOH] : [H_2O_2] = 0.5:1 - 3:1$ ;
- масса катализатора (катионообменная смола - Amberlyst 15 Dry) – 2 – 7 г;
- скорость прохождения реакционной массы через слой катализатора – 1–4 мл/мин;
- температура – 40–60°C.

Интервал исследуемых температур был выбран таким образом, чтобы получать надёжные результаты. Так, при температурах выше 60 градусов закономерно должна возрасти скорость стадии эпоксидирования, однако опытным путём было установлено, что при данной температуре в ходе синтеза НУК из водных растворов УК и пероксида водорода происходило интенсивное выделение газа (вероятно, кислорода), сопровождающееся подбрасыванием катализатора, что нарушало гидродинамический режим течения раствора через стационарный слой.

При температуре ниже 40°C скорости процесса получения НУК и эпексидирования будут низкими, что экономически не оправдано.

План экспериментов двухступенчатого процесса представлен в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Условия экспериментов с получением раствора надкислоты и проведением реакции эпексидирования

№№ опытов	V <sub>орг</sub> (m <sub>орг</sub> ), мл (гр)	Водная фаза			Масса кат-ра, г	Q, мл/мин	M <sup>****</sup>
		V <sub>вод</sub> (m <sub>вод</sub> ), мл (гр)	[AcOH], моль/л	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], моль/л			
1*	113 (100)	36 (40)	7.3	7.3	5	1	3 (20.5+15+15)
2*	113 (100)	36.5 (40)	10.4	5.2	7	1	4 (21+15+15+15)
3*	113 (100)	37 (40)	12.0	4.0	5	1	3 (15+15+10)
4*	113 (100)	53 (60)	7.5	7.5	5	1	3 (20+20+15)
5*	56 (50)	22.5 (25)	4.6	9.1	5	1	3 (23.5+22+19.5)
6**	39 (35)	22 (25)	7.3	7.3	5	1	3 (21+15+15)
7***	39 (35)	22 (25)	7.3	7.3	5	4	3 (15+15+10)
8*	39 (35)	22 (25)	7.3	7.3	5	4	3 (15+15+15)
9*	22,5 (20)	36 (40)	7.5	7.1	5	4	2 (30+20)
10*	22,5 (20)	36 (40)	7.5	7.1	5	4	1 (30)
11*	22,5 (20)	18 (20)	6.9	6.9	5	4	3 (16+15+15)
12**	34 (30)	27.5 (30)	10.3	5.1	5	4	3 (20+20+20)
13**	34(30)	27 (30)	7.3	7.3	5	4	4 (25+20+20+25)
14***	34 (30)	27 (30)	7.3	7.3	2	2.85	5 (15+15+15+15+15)

\* - температура проведения стадий процесса 50°C;

\*\* – температура проведения стадий регенерации надкислоты - 60°C, температура стадий эпексидирования - 50°C;

\*\*\* - температура проведения стадий регенерации надкислоты - 60°C, температура стадий эпексидирования - 60°C;

\*\*\*\* - количество циклов последовательного эпексидирования и (в скобках) их продолжительность (мин).

На данном этапе необходимо было выявить основные физико-химические закономерности межфазного распределения и перераспределения реагентов между фазами в процессе эпексидирования, которые впоследствии могут повлиять на общие кинетические закономерности не только процесса

эпоксицирования, но и гетерогенно-каталитического синтеза надуксусной кислоты.

Как было отмечено ранее в разделе 3.1.2, основной вклад в изменение объёмов реагирующих фаз при надкислотном эпоксицировании вносят:

- «пероксидный» кислород, переходящий из водной фазы в органическую, который превращается в органической фазе в эпоксидный кислород;
- переход компонентов водной фазы в органическую, вызванный изменением её гидрофобности, т.е. образованием эпоксидных соединений [101, 102].

Так, в ходе проведённых экспериментов наблюдалось перераспределение объёмов водной и органической фаз. Для опытов №№ 13 и 14 (см. таблицу 3.9) на рисунке 3.17 приводится изменение абсолютных объёмов водной и органической фаз ( $\Delta V_w$  и  $\Delta V_{org}$  в мл, соответственно) в зависимости от концентрации эпоксидных соединений.

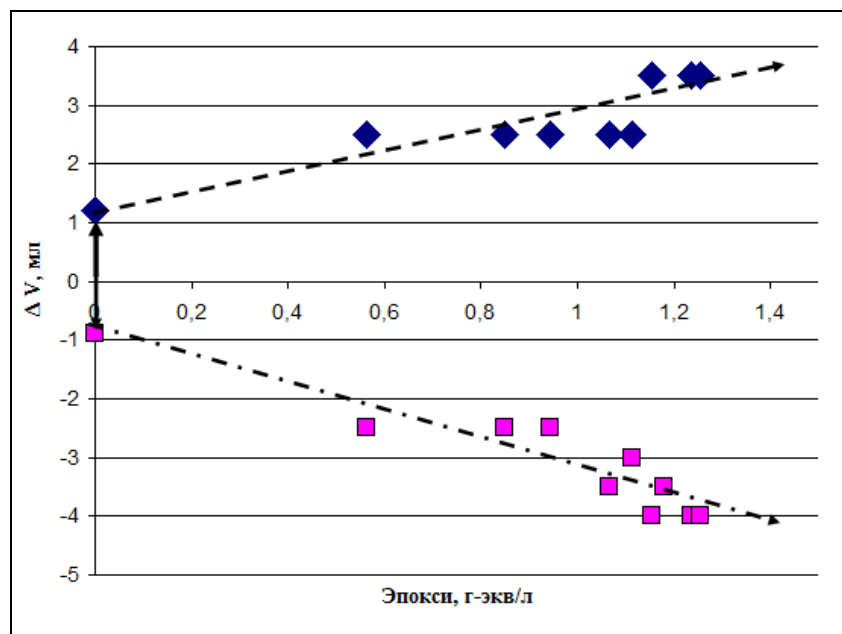


Рисунок 3.17 Типичная корреляционная зависимость изменения объема водной  $\Delta V_w$  (■) и органической  $\Delta V_{org}$  (◆) фаз (опыты 13 – 14) в зависимости от концентрации образовавшихся эпоксидных соединений (г-экв/л)

Из графика видно, что по мере протекания реакции эпоксицирования объем органической фазы ( $V_{org}$ ) увеличивался на величину  $\Delta V_{org}$ . Одновременно уменьшался объем водной фазы ( $V_w$ ) на величину  $\Delta V_w$ . Следует отметить, что еще

до образования эпоксидных соединений, непосредственно после смешения фаз начинается переход части компонентов водной фазы в органическую за счет растворимости уксусной кислоты в МЭЖК.

Корреляция абсолютных изменений объёмов фаз  $\Delta V_{org}$  или  $\Delta V_w$  (в мл) и концентрации образовавшихся эпоксидных групп ([epoxy]) оказалась линейной (уравнения (3.46) и (3.47)) с достоверностью аппроксимации ( $R^2$ ) 0.8 и 0.9, соответственно:

$$\Delta V_{org} = 1,2 + 1,63 \cdot [\text{epoxy}] \quad (3.46),$$

$$\Delta V_w = -0,9 - 2,29 \cdot [\text{epoxy}] \quad (3.47),$$

где [epoxy] – концентрация эпоксидных групп в органической фазе, г-экв/л.

Свободные члены в этих уравнениях отражают объемы уксусной кислоты, перешедшей в МЭЖК в соответствии с её коэффициентом распределения «водная фаза - МЭЖК» ( $D^{AcOH}$ ), а наклоны корреляций « $\Delta V_{org}$  vs [epoxy]» и « $\Delta V_w$  vs [epoxy]» – изменение объема каждой фазы на единицу образовавшегося эпоксидного соединения, соответственно.

Полученные зависимости справедливы для всех опытов, представленных в таблице 3.9. Относительные изменения объемов фаз описываются следующими функциональными зависимостями (3.48) и (3.49) с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0.87$  и  $R^2 = 0.84$ , соответственно:

$$\frac{(V_{org} + \Delta V_{org})}{V_{org}} = 1,04 + 0,05 \cdot [\text{epoxy}] \quad (3.48),$$

$$\frac{(V_w - \Delta V_w)}{V_w} = 0,97 - 0,09 \cdot [\text{epoxy}] \quad (3.49),$$

где [epoxy] – концентрация эпоксидных групп в органической фазе, г-экв/л.

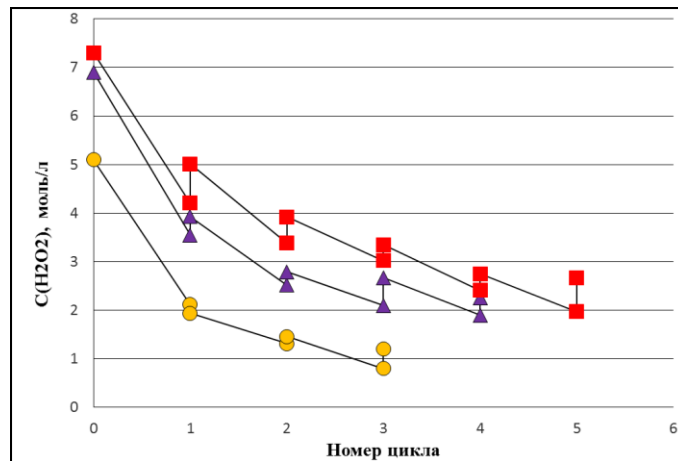
Так как синтез надкислоты происходит в относительно концентрированных водных растворах пероксида водорода и уксусной кислоты, то перераспределение объемов водной и органической фаз может существенно изменить реальные (текущие) концентрации реагентов, например, пероксида водорода.

В действительности наблюдался необычный факт – незначительное возрастание молярной концентрации пероксида водорода в водной фазе после



реакции эпокси́дирования. Особенно четко это проявлялось при первом смешении водной фазы (раствора надкислоты) с органической фазой (МЭЖК), когда из водной фазы переходит заметное количество уксусной кислоты (рисунок 3.18). Данный эффект усиливается по мере перехода пероксидного кислорода надуксусной кислоты из водной фазы в органическую в последующих циклах образования и расходования надкислоты. На рисунке 3.18-б схематично показано изменение концентрации пероксида водорода (кривая I) и надуксусной кислоты (кривая II) в водной фазе по мере протекания рециклов фазы через катализатор. Скачки концентраций НУК и ПВ соответствуют последовательным стадиям регенерации надкислоты и эпокси́дирования.

(а)



(б)

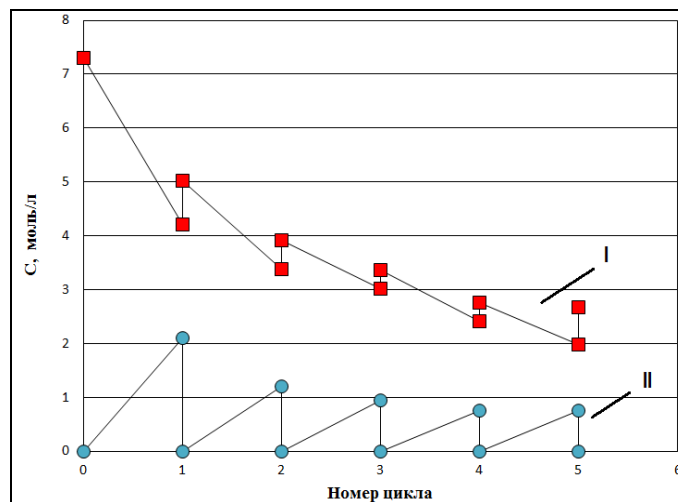


Рисунок 3.18 – а) Характерное изменение концентрации пероксида водорода в зависимости от цикла эпокси́дирования МЭЖК (слева). Точки соответствуют концентрациям ПВ в опытах №№ 11 (▲), 13 (●) и 14 (■).

б) Изменение концентрации пероксида водорода (кривая I) и концентрации надкислоты в водной фазе (кривая II) после последовательных стадий регенерации надкислоты и эпоксирирования в зависимости от количества рециклов фазы через катализатор (на примере опыта № 14)

Представленные зависимости концентраций ПВ и НУК косвенно свидетельствуют о том, что в процессе двухфазного эпоксирирования ПВ не расходуется на образование дополнительных количеств надуксусной кислоты, а просто накапливается в водной фазе.

Это подтверждается данными по фактическому увеличению массы органической фазы в процессе эпоксирирования (рисунок 3.19), где основной вклад в прирост массы внёс эпоксириный кислород и уксусная кислота.

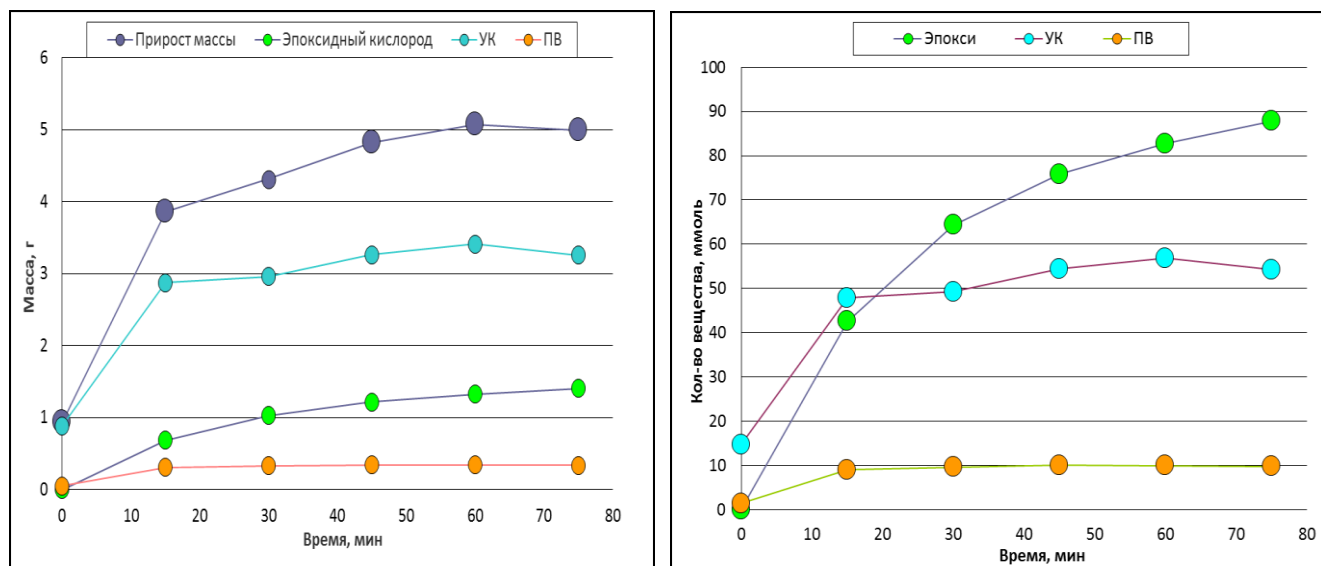


Рисунок 3.19 – Изменение массы (слева) и количества эквивалентов (справа) реагентов в органической фазе во время реакции эпоксирирования

Ещё одной особенностью двухступенчатого процесса эпоксирирования является быстрое установление динамического равновесия фаз в момент полного расходования НУК. Кроме того, основное количество УК переходит в органическую фазу сразу после первого цикла процесса эпоксирирования и в последующих циклах экстракция УК в органическую фазу менее выражена.

Ранее было показано, что спонтанное разложение надуксусной кислоты в процессе её синтеза значительно снижается при внесении кислотного

катализатора в систему (в нашем случае – ионообменных смол). Однако, в случае проведения второй стадии процесса – непосредственного эпоксицирования МЭЖК раствором надуксусной кислоты – катализатор отсутствует, что может привести к дополнительному разложению НУК. На рисунке 3.20 представлена корреляционная зависимость количества образованных эпоксидов (в г-экв) от количества суммарно израсходованной надуксусной кислоты (в г-экв) во всех циклах в серии реакций эпоксицирования в соответствии с данными таблицы 3.9.

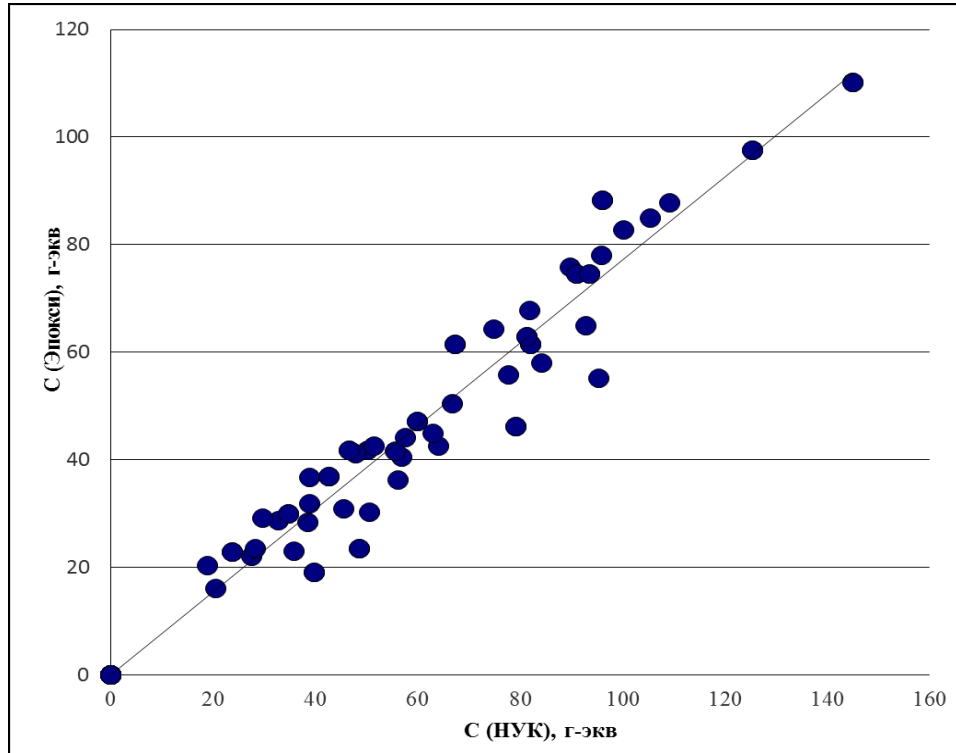


Рисунок 3.20 – Корреляционные зависимости количеств образовавшихся эпоксидных соединений и израсходованной надуксусной кислоты для всех опытов, представленных в таблице 3.9

В свою очередь, отсутствие сильного кислотного катализатора (Amberlyst 15 Dry) может существенно увеличивать селективность образования эпоксидов по двойным связям смеси МЭЖК. Данная корреляционная зависимость представлена на рисунке 3.21 для всех опытов, представленных в таблице 3.9.

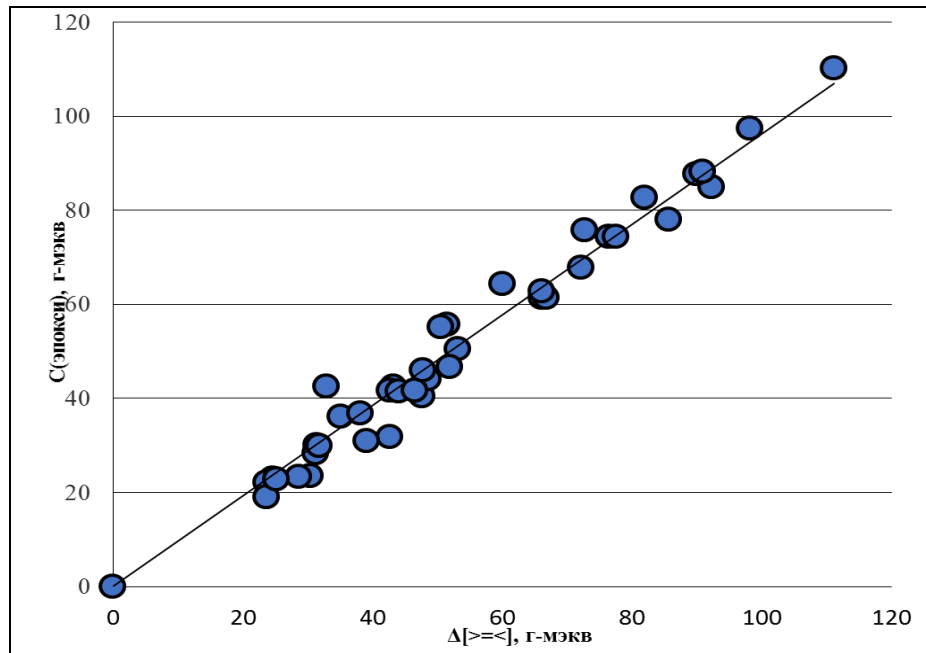


Рисунок 3.21 – Корреляционные зависимости количеств образовавшихся эпоксидных соединений и израсходованных эквивалентов двойных связей МЭЖК для всех опытов, представленных в таблице 3.9

Для корреляций, приведённых на рисунках 3.19 и 3.20, соблюдаются удовлетворительные достоверности аппроксимации полученных линейных регрессий ( $R^2$ ), равные 0.96 и 0.97, соответственно. Углы наклонов приведенных корреляций представляют собой соответствующие селективности:

- эпоксидов по надуксусной кислоте  $S_{AcOOH}^{epoxy} = 0.78 \pm 0.05$
- эпоксидов по эквивалентам двойных связей МЭЖК  $S_{MЭЖК}^{epoxy} = 0.96 \pm 0.04$ .

Как и следовало ожидать, для двухступенчатого процесса эпоксидирования МЭЖК наблюдаем пониженную селективность образования эпоксидных соединений по надкислоте и высокую селективность образования эпоксидов по эквивалентам двойных связей. Причиной таких результатов, в первом случае является увеличение доли параллельной реакции разложения НУК по сравнению с процессом, протекающим в водной фазе в присутствии катализатора. Высокая селективность во втором случае обусловлена отсутствием в реакционной зоне сильного кислотного катализатора.

### 3.3 Сравнительный анализ процессов эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот. Явление реактивной экстракции исходных реагентов эпоксидными группами

#### *Экстракция карбоновых кислот (МК и УК)*

Полученные выше данные показывают сложную картину перераспределения объемов фаз в двухфазной реакции эпоксидирования за счет образования и накапливания в органической фазе эпоксидных соединений. Помимо изменений объемов обеих фаз, связанных с переносом массы пероксидного кислорода из водной фазы в органическую (в виде кислорода образующихся эпоксидных групп), в процесс межфазного переноса включается так же муравьиная и уксусная кислоты, соразмерно изменяя объемы фаз.

Как было отмечено ранее, межфазное перераспределение муравьиной кислоты частично происходит уже при смешении растворов (рисунок 3.9) за счет наличия в МЭЖК сложноэфирной группировки [127]. Известно также, что сложные эфиры карбоновых кислот, как, например, этилгексаноат, являются эффективными экстрагентами муравьиной кислоты из водных растворов [128].

Кроме того, количество первоначально перешедшей МК зависит от числа двойных связей в МЭЖК и увеличивается в ряду метиловых эфиров жирных кислот рапсового, подсолнечного и льняного масел (рисунок 3.22). Причиной различия в коэффициентах распределения муравьиной кислоты  $D^{МК}$  для разных эфиров является, вероятно, изменение полярности молекул МЭЖК за счет разного количества двойных связей и специфичность взаимодействия муравьиной кислоты с  $\pi$ -системами. На сегодняшний день интенсивно изучается природа и характер взаимодействия комплексов муравьиной кислоты с  $\pi$ -системами таких соединений, как ацетилен или бензол [129, 130]. Косвенным подтверждением этого предположения является тот факт, что расположение МЭЖК по их экстрагирующей способности совпадает с увеличением времени удерживания МЭЖК в газожидкостной хроматографии, поскольку в сравниваемых случаях

идентична природа взаимодействий МЭЖК с МК и полярной жидкой фазой хроматографической колонки [131].

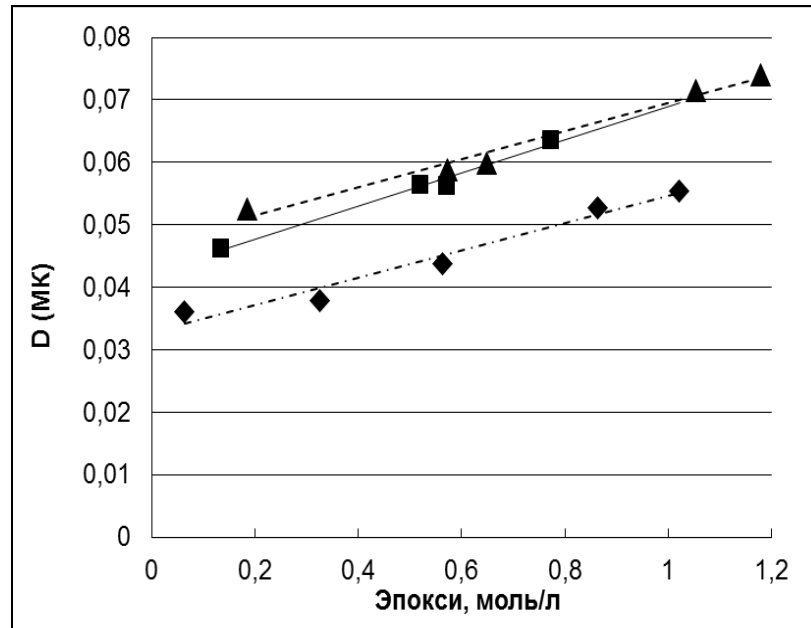


Рисунок 3.22 – Зависимость коэффициента распределения муравьиной кислоты  $D^{МК}$  от концентрации эпоксидных групп в среде МЭЖК рапсового (◆), подсолнечного (■) и льняного (▲) масла

С увеличением количества образованных эпоксидов коэффициент распределения муравьиной кислоты  $D^{МК}$  линейно увеличивается вне зависимости от природы МЭЖК. Данная зависимость для системы «муравьиная кислота (85% раствор в воде) – МЭЖК с различной степенью эпоксидирования» выражается следующим уравнением:

$$D^{МК} = \frac{[HCOOH]_{org}}{[HCOOH]_w} = \left( \begin{matrix} [0.035] \\ 0.04 \\ [0.47] \end{matrix} + 0.041 \cdot [epoxy] \right) \quad (3.50).$$

Свободные члены уравнения 3.50 соответствуют коэффициентам равновесного распределения муравьиной кислоты ( $D^{МК}$ ) в индивидуальных МЭЖК рапсового (0.035), подсолнечного (0.04) и льняного (0.047) масел.

Следует отметить, что экстракция уксусной кислоты из водной фазы исходными МЭЖК и их эпоксидными производными более эффективная

(уравнение 3.51 на примере МЭЖК рапсового масла), чем экстракция муравьиной кислоты (уравнение 3.50):

$$D^{AcOH} = \frac{[AcOH]_{org}}{[AcOH]_w} = 0.075 + 0.079 \cdot [epoxy] \quad (3.51).$$

### Экстракция $H_2O_2$

Экстракция пероксида водорода происходит в меньшей степени. В начале процесса (с учётом первоначальной растворимости пероксида в неэпоксирированных МЭЖК) его концентрация в органической фазе возрастала, проходила через максимум и к концу реакции уменьшалась практически до нуля. Наглядно зависимость представлена на рисунке 3.23.

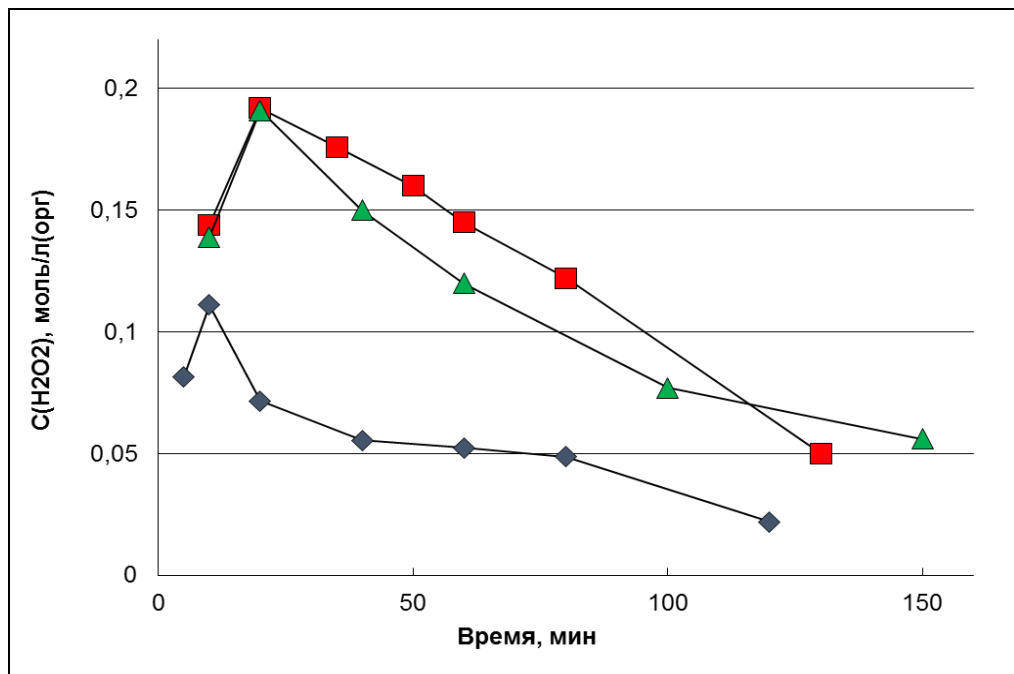


Рисунок 3.23 – Изменение молярной концентрации пероксида водорода (моль/л<sup>орг</sup>) в органической фазе в течение реакции в среде МЭЖК рапсового (♦), подсолнечного (■) и льняного (▲) масла

Подобный ход изменения концентрации  $H_2O_2$  соответствовал перераспределению исходного вещества по фазам во время реакций равновесного образования надмуравьиной (надуксусной) кислоты и дальнейшего её расходования на эпоксирирование. Используя данные по анализу на содержание пероксида водорода в водной фазе, мы рассчитали коэффициенты межфазного распределения  $H_2O_2$  во время процесса эпоксирирования. Оказалось, что

численные значения  $D^{H_2O_2}$  увеличиваются по мере увеличения концентрации эпоксидных групп в органической фазе, т.е. наблюдали ту же картину, как и при экстрагировании муравьиной кислоты. Наглядно характерные зависимости приведены на рисунке 3.24 для МЭЖК рапсового и льняного масла.

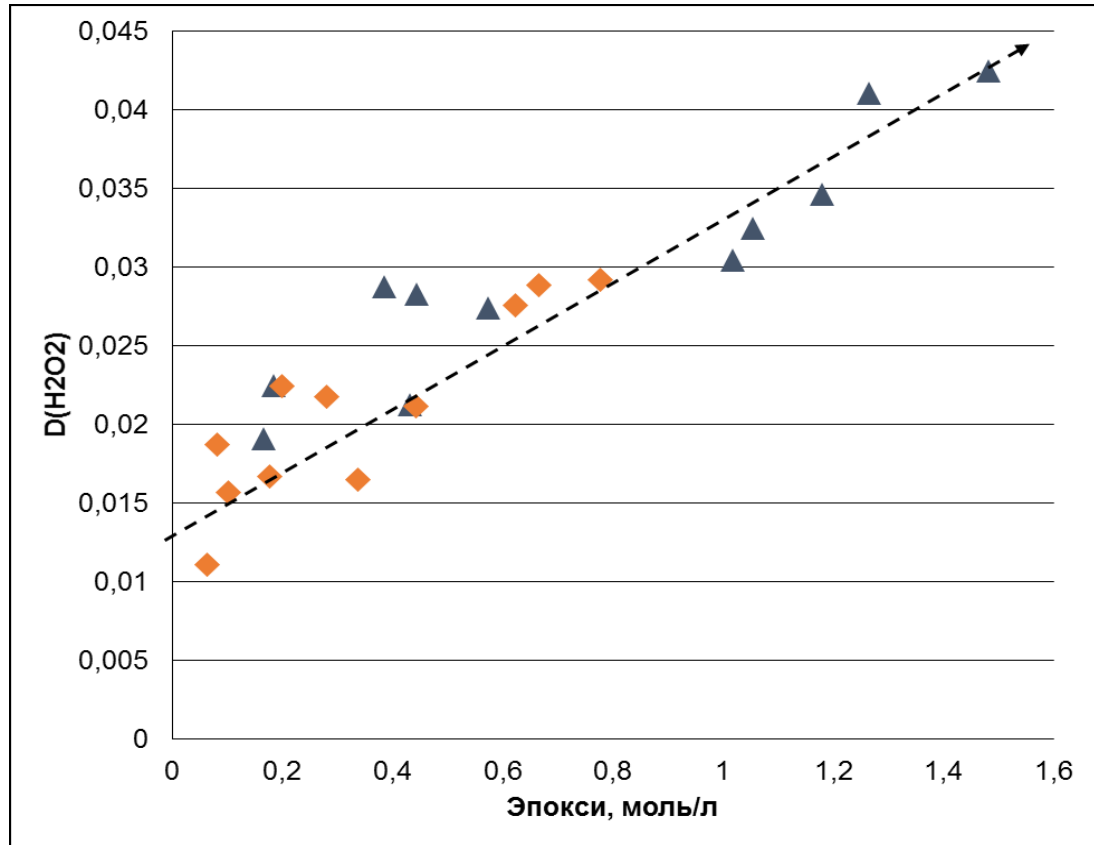


Рисунок 3.24 – Изменение коэффициента распределения  $D^{H_2O_2}$  в течение процесса эпоксидирования для МЭЖК рапсового (♦) и льняного (▲) масла в зависимости от концентрации эпоксидных групп в органической фазе в интервале температур 30 – 50°C

Исследования показали, что коэффициент распределения пероксида водорода  $D^{H_2O_2}$  линейно увеличивается с ростом концентрации эпоксидов в органической фазе, однако замена в органической фазе муравьиной кислоты (уравнение 3.52) на уксусную кислоту (уравнение 3.53) почти на порядок усиливает реактивную экстракцию пероксида водорода эпоксидными группами:

$$D^{H_2O_2} = \frac{[H_2O_2]_{org}}{[H_2O_2]_w} = 0.011 + 0.0045 \cdot [epoxy] \quad (3.52),$$

$$D^{H_2O_2} = \frac{[H_2O_2]_{org}}{[H_2O_2]_w} = 0.011 + 0.035 \cdot [epoxy] \quad (3.53),$$



где [epoxy] – концентрация эпоксидных групп в органической фазе, моль/л.

Температура при этом слабо влияет на коэффициент распределения пероксида водорода, отклонения от линейной зависимости не превышают ошибки опыта.

### Экстракция $H_2O$

Ещё одним компонентом водной реакционной системы является вода. В метиловых эфирах жирных кислот вода практически не растворяется, соответствуя коэффициенту распределения  $D^{H_2O} = 5 \cdot 10^{-5}$ . Однако, он резко возрастает при появлении в органической фазе соединений с эпоксидными группами (рисунок 3.25).

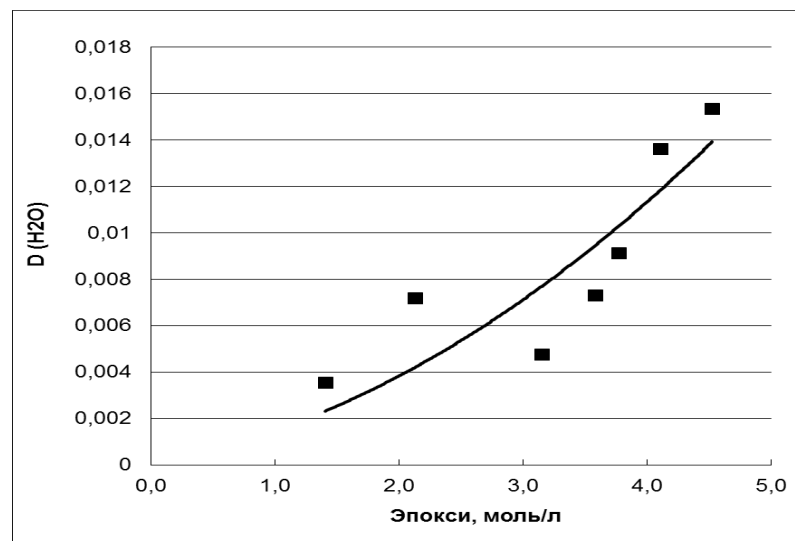


Рисунок 3.25 – Корреляционная зависимость между коэффициентом распределения воды  $D^{H_2O}$  и концентрацией эпоксидных групп в органической фазе (на примере МЭЖК подсолнечного масла)

Образование устойчивых малополярных 1:1 и 1:2 аддуктов эпокси-групп с водой было ранее изучено на примере оксида пропилена [132, 133]. В нашем случае для системы водного раствора муравьиной кислоты и пероксида водорода и МЭЖК подсолнечного масла с различной степенью эпоксидирования коэффициент распределения воды описывается квадратичной функцией (уравнение 3.54):

$$D^{H_2O} = \frac{[H_2O]_{org}}{[H_2O]_w} = (5 + 100 \cdot [epoxy] + 50 \cdot [epoxy]^2) \cdot 10^{-5} \quad (3.54).$$

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

*{карбоновая кислота – вода – эпоксидная группа}*

так как концентрация муравьиной (уксусной) кислоты в органической фазе также увеличивается с ростом концентрации эпоксидных групп. Карбоновая кислота, находящаяся уже в органической фазе, также может выступать как «экстрагент» в реактивной экстракции воды в среду эпоксидированных МЭЖК. В этом случае должен проявиться квадратичный характер межфазного распределения воды, описывающий образование трехкомпонентных аддуктов.

#### *Экстракция надкислот*

Межфазное равновесное распределение надмуравьиной и надуксусной кислот в стационарных условиях мы не рассматривали из-за их высокой реакционной способности и методики исследования фаз (необходимо время для расслоения фаз). Но справедливо предположить, что коэффициент межфазного распределения надмуравьиной кислоты также увеличивается по мере образования основного продукта эпоксидирования. Эта идея отражена в патенте по способу эпоксидирования растительных масел [28], в котором предлагается первоначально в реакционную среду добавлять продукт реакции – соответствующий эпоксид, позволяющий увеличить экстракцию надмуравьиной кислоты, образующейся *in situ* в водной фазе. Аналогичные выкладки справедливы и для надуксусной кислоты.

#### *Обсуждение механизма реактивной экстракции*

Проведенный анализ физико-химических закономерностей двухфазной реакции эпоксидирования с помощью надкислот показал, что основными причинами изменения объемов реагирующих фаз являются:

- переход массы пероксидного кислорода из  $H_2O_2$  водной фазы в органическую фазу, приводящий к образованию эпоксидных групп;
- реактивная экстракция лиофобных компонентов водной фазы - муравьиной (уксусной) кислоты, воды и пероксида водорода.

Очевидно, что в качестве экстрагента выступают образующиеся эпоксидные фрагменты МЭЖК, поскольку ранее наблюдалась гомогенизация двухфазной системы при первоначально высоком содержании эпоксидных групп в

органической фазе и большом объёмном отношении органической фазы к водной. Закономерности изменения коэффициентов распределения муравьиной кислоты (уравнение 3.50), уксусной кислоты (уравнение 3.51) пероксида водорода (уравнения 3.52 и 3.53) и воды (уравнение 3.54) в зависимости от количества эпоксидных групп в органической фазе связаны с образованием аддуктов экстрагента с компонентами водной фазы:

$$\begin{aligned} & \{МК : ероху\} \quad \{УК : ероху\} \quad \{H_2O_2 : ероху\} \quad \{H_2O : ероху\} \\ & \quad \quad \quad \{МК : H_2O : ероху\} \quad \{УК : H_2O : ероху\}. \end{aligned}$$

Теоретическими [134] и экспериментальными [135] методами продемонстрировано, что образование разных форм аддуктов мономеров и димеров муравьиной кислоты с несколькими молекулами воды практически эквивалентно с энергетической точки зрения [136]. Кроме того, авторы работы [137] утверждают, что переход карбоновых кислот из водной фазы в гидрофобную среду связан с образованием малополярных циклических димеров. Так, теоретически обосновано существование устойчивых сферообразных микросольватов димеров муравьиной кислоты с 1–5 молекулами воды [138].

Образование димеров в органической фазе приводит к повышению коэффициента распределения муравьиной кислоты при переходе к более концентрированным растворам. Однако, при рассмотрении нашей системы идея о роли димеров кислоты в экстракции верна лишь отчасти. Только при увеличении концентрации МК в водной фазе (от 5 моль/л) наблюдалось резкое возрастание коэффициента распределения МК.

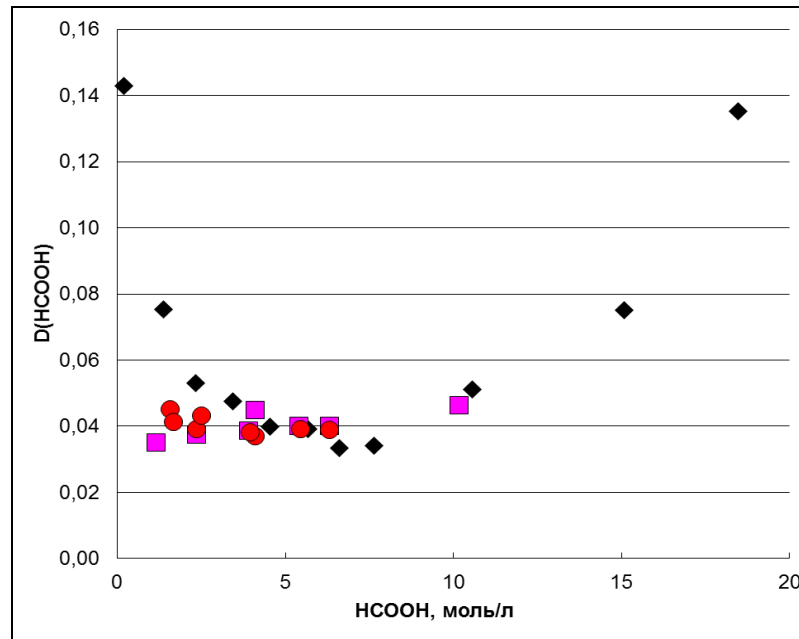


Рисунок 3.26 – Зависимость коэффициента распределения муравьиной кислоты  $D^{\text{МК}}$  от начальной концентрации муравьиной кислоты в водной фазе  $[\text{HCOOH}]_0$ , приводимая в настоящей работе (◆), а также в работах [11] (■) и [139] (●)

Приводимые в литературе данные по конкретным значениям коэффициентов распределения МК [11, 139] охватывают обычно растворы муравьиной кислоты средних концентраций (1,5 – 10 моль/л), при этом коэффициенты распределения практически не зависят от концентрации кислоты. Так, данные  $D^{\text{МК}}$  при экстракции МЭЖК соевого масла хорошо согласуются с данными нашей работы (рисунок 3.26). Сравнимые данные достаточно хорошо совпадают друг с другом, различия появляются в области разбавленных растворов ( $[\text{HCOOH}]_0 < 3.0$  моль/л). При низких концентрациях МК коэффициент распределения начинает увеличиваться по мере разбавления раствора кислоты, а диапазон концентрации  $[\text{HCOOH}]_0 \approx 3 - 10$  моль/л попадает в область широкого минимума представленной нами зависимости. Чем более разбавленный раствор МК в воде, тем эффективнее происходит её экстракция метиловыми эфирами жирных кислот. Подобный эффект разбавления не связан с изменением кислотности раствора [140]. По-видимому, сложная зависимость коэффициента распределения  $D^{\text{МК}}$  от её начальной концентрации связана со строением различных сольватов муравьиной кислоты.

Относительно высокий коэффициент распределения муравьиной кислоты в сильно разбавленных водных растворах отмечался рядом исследователей [128, 141]. С ростом концентрации муравьиной кислоты в исходном водном растворе коэффициент распределения  $D^{\text{МК}}$  уменьшается до минимума в отмеченной выше области [142].

Зависимость на рисунке 3.26 объясняется достаточно просто. С увеличением абсолютного количества воды в растворах муравьиной кислоты растёт общее число малополярных сольватов (кластеров) муравьиной кислоты с водой различного состава (от 1:1 до 1:5) [143, 144], а также, например, устойчивых сферообразных сольватов димеров муравьиной кислоты с 4–5 молекулами воды [138]. Увеличение концентрации малополярных кластеров может способствовать их переносу в малополярную среду, как, например, МЭЖК, в т.ч. с различной степенью эпоксицирования.

Качественным подтверждением предлагаемого механизма изменения  $D^{\text{МК}}$  может служить формальное математическое описание зависимости на рисунке 3.26. Левая ветвь экспериментальных точек нашей зависимости описывается функцией  $D^{\text{МК}} = \alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4$  (например, отражая концентрацию аддуктов {МК : 4H<sub>2</sub>O}), правая ветвь – функцией  $D^{\text{МК}} = \beta \cdot [\text{НСООН}]^2$  (отражая концентрацию димеров МК), где  $\alpha$  и  $\beta$  равны, соответственно,  $9 \cdot 10^{-9}$  л<sup>4</sup>/моль<sup>4</sup> и  $2 \cdot 10^{-4}$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>, т.е. формальные полиномиальные зависимости описывают изменение концентрации соответствующих кластеров воды и муравьиной кислоты в водной фазе и пропорциональны соответствующим константам распределения этих кластеров (рисунок 3.27).

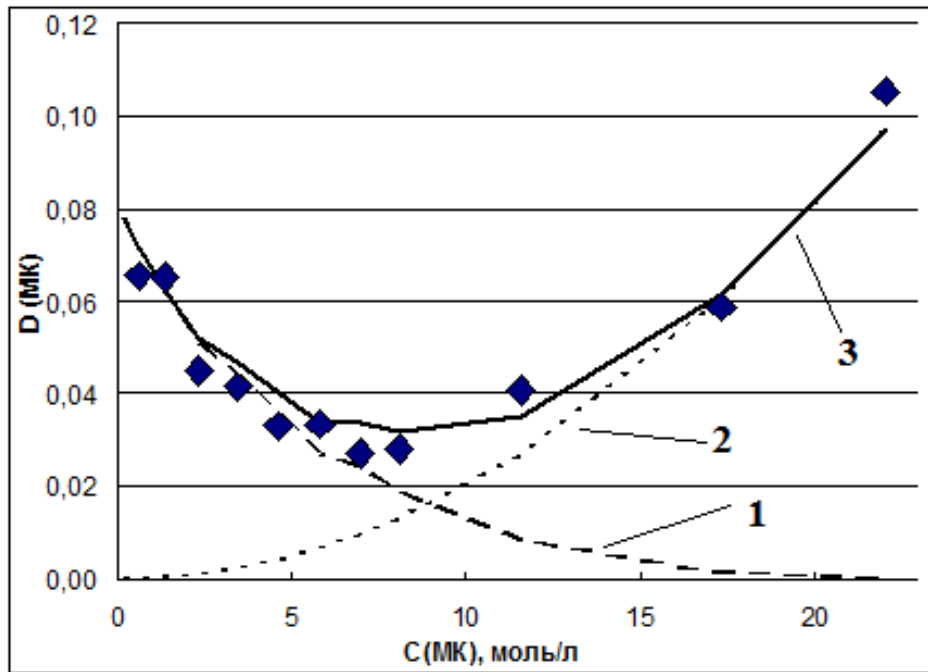


Рисунок 3.27 – Сравнение экспериментальных значений коэффициента распределения  $D^{МК}$  в среде МЭЖК подсолнечного масла в зависимости от начальной концентрации МК в водной фазе и расчётных данных (кривая 3) как суперпозиции кривых 1 и 2 – нормированных асимптот зависимостей

$$D^{МК} = 9 \cdot 10^{-9} \cdot [H_2O]^4 \text{ и } D^{МК} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot [HCOOH]^2, \text{ соответственно}$$

Таким образом, показано, что в процессе эпоксилирования имеет место «реактивная экстракция» компонентов водной фазы образованными эпоксидными группами. Данный эффект необходимо учитывать при построении математической модели эпоксилирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел.

## Глава 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАДКИСЛОТНОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

### 4.1 Совершенствование кинетической модели эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот с помощью надмуравьиной кислоты, образованной *in situ*

На основе представленных в главе III экспериментальных закономерностей, схема процесса эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел с помощью надмуравьиной кислоты будет выглядеть следующим образом:

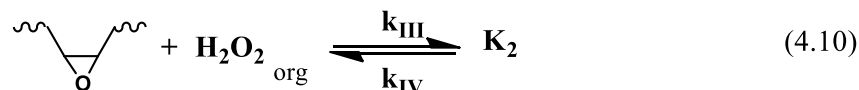
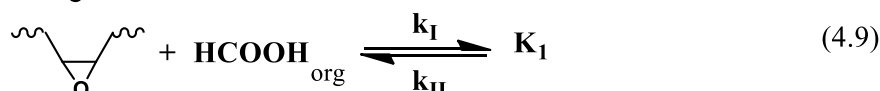
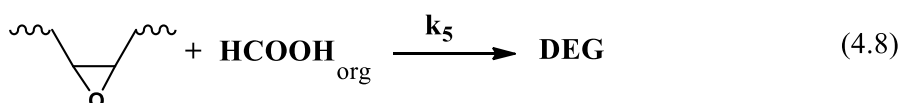
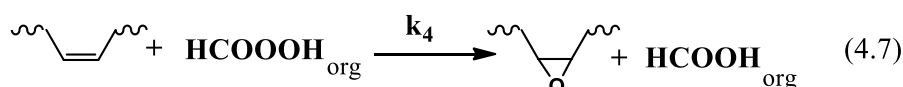
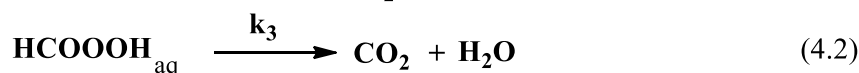
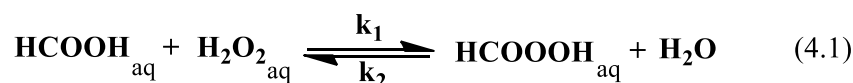


Рисунок 4.1 – Схема двухфазного *in situ* эпексидирования МЭЖК с помощью надмуравьиной кислоты с учётом эффекта реактивной экстракции

Поскольку полное математическое описание подобного процесса осложнено влиянием многочисленных взаимосвязанных параметров, необходимо ввести ряд допущений к модели эпоксидирования, исключив наименее чувствительные параметры.

Допущения:

- процесс протекает с изменением объёмов реагирующих фаз во времени;
- в диффузионных процессах принимают участие только МК, ПВ и НМК;
- растворимость МЭЖК и эпокси-МЭЖК в воде пренебрежимо мала;
- растворимость воды в органической фазе пренебрежимо мала;
- в органической фазе учёт т.н. «реактивной экстракции» происходит за счёт образования относительно стабильных кластеров эпоксидов с МК и ПВ (на схеме  $K_1$  и  $K_2$ , соответственно), кластеры эпоксидов с НМК не образуются ввиду высокой реакционной способности НМК в реакции эпоксидирования;
- при изменении объёма водной фазы не учитывается выделение газообразных продуктов разложения НМК в водной фазе;
- при изменении объёма органической фазы не учитывается накопление продуктов раскрытия эпоксидного цикла, а также кластеров  $K_1$  и  $K_2$ .

В случае одновременного изменения объёмов фаз и перераспределения основных реагентов между фазами в ходе химического процесса справедлива следующая запись кинетического уравнения скорости химической реакции:

$$\frac{1}{V(t)} \frac{dN}{dt} = \frac{d\left(\frac{N}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt} - \frac{N}{V^2} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (4.11)$$

Предложенной схеме процесса с учётом принятых допущений соответствует система дифференциальных уравнений (4.12 – 4.22) (в квадратных скобках – изменение **молей** эквивалентов реагентов и продуктов реакций в соответствии с предложенной схемой реакций).



$$-\frac{d[H_2O_2]_{aq}}{dt} = k_1 \cdot [H_2O_2]_{aq} \cdot [HCOOH]_{aq} - k_2 \cdot [H_2O]_{aq} \cdot [HCOOOH]_{aq} + k_{d2} \cdot [H_2O_2]_{aq} - k_{d2} \cdot [H_2O_2]_{org} \quad (4.12)$$

$$-\frac{d[HCOOH]_{aq}}{dt} = k_1 \cdot [H_2O_2]_{aq} \cdot [HCOOH]_{aq} - k_2 \cdot [H_2O]_{aq} \cdot [HCOOOH]_{aq} + k_{d1} \cdot [HCOOH]_{aq} - k_{d1} \cdot [HCOOH]_{org} - k_{33} \cdot [HCOOOH]_{aq} \quad (4.13)$$

$$\frac{d[HCOOOH]_{aq}}{dt} = k_1 \cdot [H_2O_2]_{aq} \cdot [HCOOH]_{aq} - k_2 \cdot [H_2O]_{aq} \cdot [HCOOOH]_{aq} - k_{d3} \cdot [HCOOOH]_{aq} + k_{d3} \cdot [HCOOOH]_{org} - (k_{33} + k_3) \cdot [HCOOOH]_{aq} \quad (4.14)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1 \cdot [H_2O_2]_{aq} \cdot [HCOOH]_{aq} - k_2 \cdot [H_2O]_{aq} \cdot [HCOOOH]_{aq} + k_3 \cdot [HCOOOH]_{aq} \quad (4.15)$$

$$-\frac{d[>=<]}{dt} = k_4 \cdot [>=<] \cdot [HCOOOH]_{org} \quad (4.16)$$

$$\frac{d[HCOOOH]_{org}}{dt} = k_{d3} \cdot [HCOOOH]_{aq} - k_{d3} \cdot [HCOOOH]_{org} - k_4 \cdot [>=<] \cdot [HCOOOH]_{org} \quad (4.17)$$

$$\frac{d[HCOOH]_{org}}{dt} = k_{d1} \cdot [HCOOH]_{aq} - k_{d1} \cdot [HCOOH]_{org} + k_4 \cdot [>=<] \cdot [HCOOOH]_{org} - k_5 \cdot [epoxy] \cdot [HCOOH]_{org} - kI \cdot [HCOOH]_{org} \cdot [epoxy] + kII \cdot [K_1] \quad (4.18)$$

$$\frac{d[epoxy]}{dt} = k_4 \cdot [>=<] \cdot [HCOOOH]_{org} - k_5 \cdot [epoxy] \cdot [HCOOH]_{org} - kI \cdot [HCOOH]_{org} \cdot [epoxy] + kII \cdot [K_1] - kIII \cdot [epoxy] + kIV \cdot [K_2] \quad (4.19)$$

$$\frac{d[H_2O_2]_{org}}{dt} = k_{d2} \cdot [H_2O_2]_{aq} - k_{d2} \cdot [H_2O_2]_{org} - kIII \cdot [epoxy] + kIV \cdot [K_2] \quad (4.20)$$

$$\frac{d[K_1]}{dt} = kI \cdot [HCOOH]_{org} \cdot [epoxy] - kII \cdot [K_1] \quad (4.21)$$

$$\frac{d[K_2]}{dt} = kIII \cdot [epoxy] - kIV \cdot [K_2] \quad (4.22)$$

Изменение объёмов фаз:

$$\frac{dV_{aq}}{dt} = -\frac{dX}{dt} \frac{M(MK)}{\rho(MK)} - \frac{dY}{dt} \frac{M(HMK)}{\rho(HMK)} - \frac{dZ}{dt} \frac{M(ПВ)}{\rho(ПВ)} - \left( \frac{d(Epoxy)}{dt} + \frac{dK_1}{dt} + \frac{dK_2}{dt} \right) \cdot V_m(O) \quad (4.23),$$

$$\frac{dV_{org}}{dt} = \frac{dX}{dt} \frac{M(MK)}{\rho(MK)} + \frac{dY}{dt} \frac{M(HMK)}{\rho(HMK)} + \frac{dZ}{dt} \frac{M(ПВ)}{\rho(ПВ)} + \frac{d(Epoxy)}{dt} \cdot V_m(O) \quad (4.24),$$

где  $\frac{dX}{dt} = k_{d1} \cdot [HCOOH]_{aq} - k_{d1'} \cdot [HCOOH]_{org}$  - переход МК между фазами за счёт диффузии, ммоль/мин;

$\frac{dY}{dt} = k_{d3} \cdot [HCOOH]_{aq} - k_{d3'} \cdot [HCOOH]_{org}$  - переход НМК между фазами за счёт диффузии, ммоль/мин;

$\frac{dZ}{dt} = k_{d2} \cdot [H_2O_2]_{aq} - k_{d2'} \cdot [H_2O_2]_{org}$  - переход ПВ между фазами за счёт диффузии, ммоль/мин;

$V_m(O)$  – молярный объём кислорода, мл/ммоль.

При этом концентрации МК, ПВ и эпоксидов в органической фазе с учётом реактивной экстракции имеют вид:

$$\frac{d[Epoxy]}{dt} = \frac{d([Epoxy] + [K1] + [K2])}{dt} \quad (4.25),$$

$$\frac{d[MK]_{org}}{dt} = \frac{d([MK] + [K1]_{org})}{dt} \quad (4.26),$$

$$\frac{d[ПВ]_{org}}{dt} = \frac{d([ПВ] + [K2]_{org})}{dt} \quad (4.27).$$

Для представленной системы дифференциальных уравнений были оценены константы скоростей (таблица 4.1) процесса эпоксидирования МЭЖК рапсового, подсолнечного и льняного масел в интервале температур 30-50°C.

Таблица 4.1 – Параметры кинетической модели процесса эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел с помощью надмуравьиной кислоты в интервале температур 30–50°C

Температура	Кинетические константы скоростей							
	$k_1^*$	$k_2^*$	$k_3^{**}$	$k_{33}^{**}$	$k_4^*$	$k_5^*$	$k_{d1}^{**}$	$k_{d1'}^{**}$
	МЭЖК рапсового масла							
30	0.00012	0.00012	0.00006	0.002	0.001	0.00008	0.0004	0.021
40	0.00017	0.00013	0.00012	0.001	0.004	0.000085	0.0003	0.04
50	0.00028	0.000137	0.0005	0.007	0.008	0.00012	0.0001	0.054
	МЭЖК подсолнечного масла							
30	0.00012	0.00012	0.00006	0.002	0.001	0.00008	0.0004	0.021
40	0.00017	0.00013	0.00012	0.001	0.004	0.000085	0.0003	0.04
50	0.00028	0.00014	0.0005	0.007	0.007	0.00013	0.0005	0.045
	МЭЖК льняного масла							
30	0.000125	0.00012	0.00006	0.004	0.001	0.000085	0.0004	0.021
40	0.000165	0.00013	0.00012	0.0015	0.004	0.000065	0.00045	0.038
50	0.00028	0.000137	0.0005	0.007	0.008	0.00011	0.0001	0.045

Продолжение таблицы 4.1

Температура	Кинетические константы скоростей							
	$k_{d2}^{**}$	$k_{d2'}^{**}$	$k_{d3}^{**}$	$k_{d3'}^{**}$	$k_I^*$	$k_{II}^{**}$	$k_{III}^{**}$	$k_{IV}^{**}$
	МЭЖК рапсового масла							
30	0.0025	0.025	0.03	2E-07	0.0003	0.0022	0.009	0.8
40	0.0035	0.03	0.067	0.00001	0.00032	0.005	0.0045	0.9
50	0.003	0.06	0.073	0.00005	0.00038	0.008	0.0005	1.5
	МЭЖК подсолнечного масла							
30	0.0025	0.025	0.03	2E-07	0.0003	0.0022	0.009	0.8
40	0.0032	0.032	0.067	0.00001	0.00032	0.005	0.0045	0.9
50	0.0085	0.045	0.08	0.00005	0.00038	0.008	0.009	0.95
	МЭЖК льняного масла							
30	0.0022	0.02	0.038	2E-07	0.00026	0.0022	0.009	0.8
40	0.005	0.034	0.065	0.00001	0.00038	0.005	0.0045	0.7
50	0.006	0.05	0.08	0.00005	0.00043	0.007	0.0004	1

\*- размерность константы скорости 1/(моль\*мин);

\*\* - размерность константы скорости мин<sup>-1</sup>.

Графики, отражающие описание расчётными кривыми экспериментальных данных основных реагентов и продуктов эпоксидирования, представлены на рисунках 4.2-4.3. Графические зависимости для других масел и температур представлены в Приложении Б.

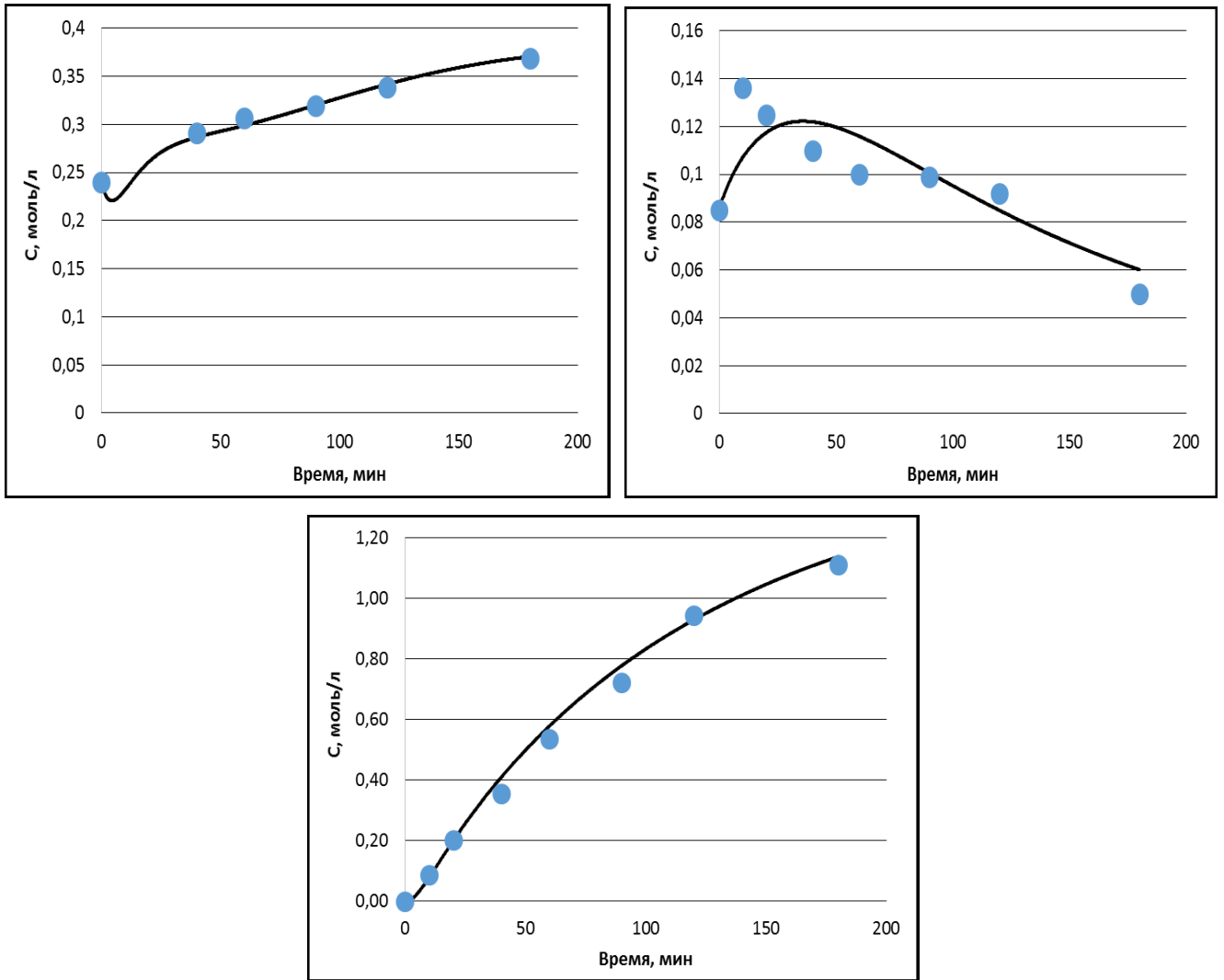
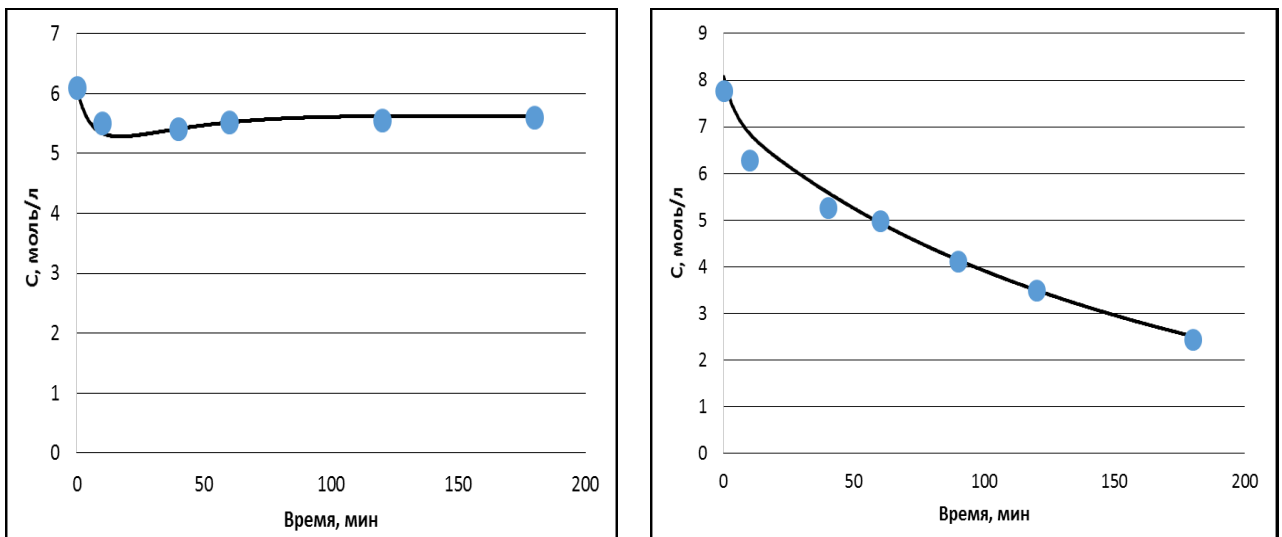


Рисунок 4.2 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе МК (слева), ПВ (справа) и эпоксидов (снизу) во времени при эпоксирировании МЭЖК подсолнечного масла при 40°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))



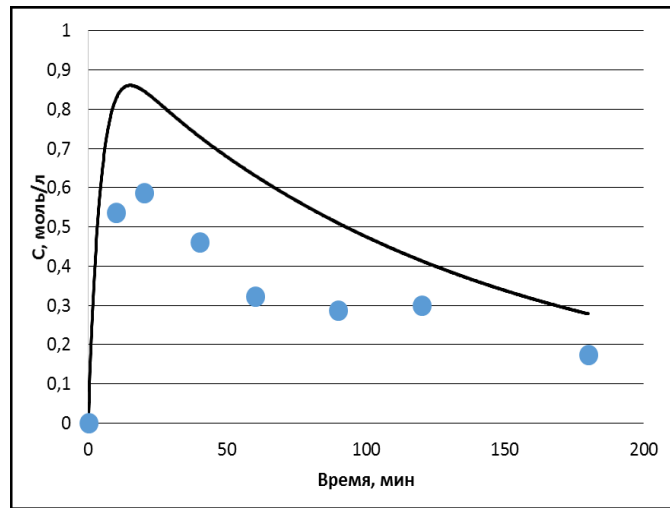


Рисунок 4.3 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе МК (слева), ПВ (справа) и НМК (снизу) во времени при эпоксидировании МЭЖК подсолнечного масла при 40°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

Корреляцию экспериментальных и расчётных значений концентраций проводили с помощью метода наименьших квадратов (метод НМК). Так, для всех кривых реагентов и продуктов реакций при эпоксидировании МЭЖК рапсового, подсолнечного и льняного масел в интервале температур 30–50°C достоверность аппроксимации линейных регрессий была в интервале 0,89-0,99. В качестве примера на рисунке 4.4 представлены данные корреляций всех типов МЭЖК при температуре 40°C.

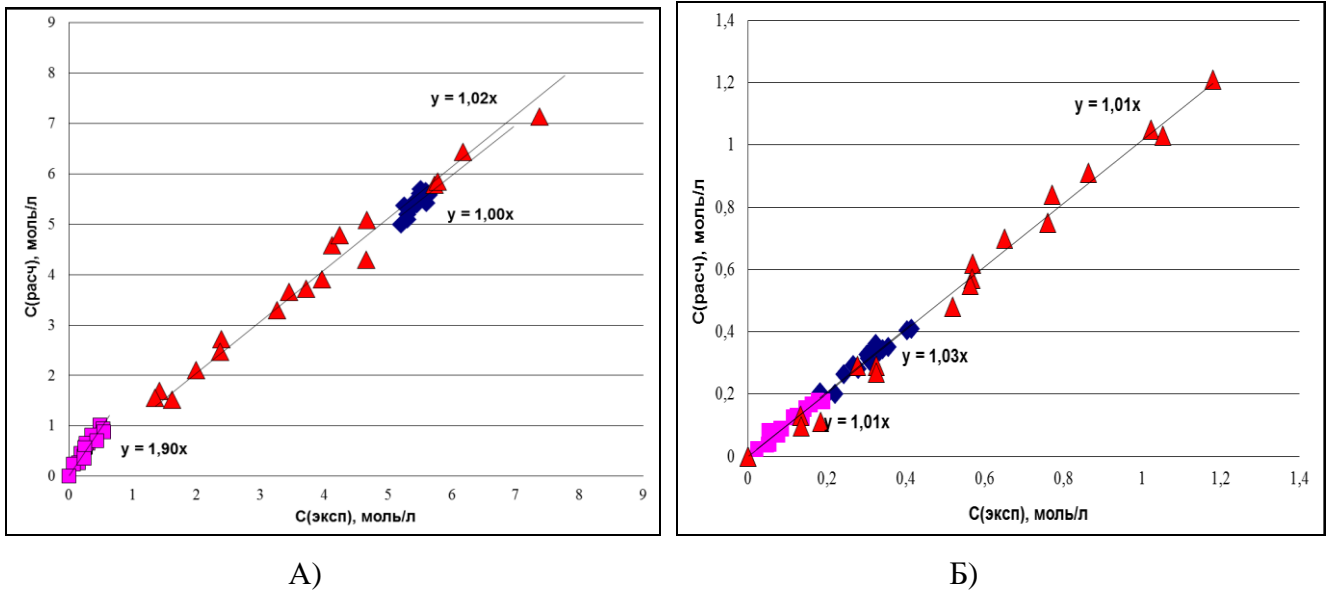


Рисунок 4.4 – А) Корреляция экспериментальных и расчётных значений концентраций ПВ (▲), МК (◆) и НМК (■) в водной фазе; Б) Корреляция экспериментальных и расчётных значений концентраций (в моль/л) эпокси́дов (▲), МК (◆) и ПВ (■) в органической фазе

Отметим, что расчётная концентрация надмуравьиной кислоты в 1.5-2 раза превышает экспериментальное значение. По-видимому, это вызвано дополнительным разложением НМК в водной фазе в процессе охлаждения и сепарации слоёв после реакции, поскольку известно, что водный раствор надмуравьиной кислоты на воздухе при стоянии теряет свою концентрацию примерно 0.1 масс% в час.

Таким образом, предложенная математическая модель процесса адекватно описывает экспериментальные данные. В дальнейшем она может быть применена при масштабировании процесса.

## 4.2 Совершенствование кинетической модели стадии эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот надуксусной кислотой при двухступенчатой организации процесса

*Получение надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода*

Ранее (глава 3, раздел 3.2) была предложена математическая модель процесса синтеза надуксусной кислоты в водных растворах уксусной кислоты и пероксида водорода в реакторе колонного типа со стационарным слоем катализатора, были оценены константы скоростей ключевых реакций процесса, а также рассчитаны энергии активации и предэкспоненциальные множители.

Однако, применимость вышеуказанной математической модели для двухступенчатого процесса эпексидирования не очевидна. Справедливо отметить, что надёжные результаты получались при образовании надкислоты при первоначальном смешении растворов пероксида водорода с уксусной кислотой. Повторные циркуляции водной фазы через слой катализатора могут вызвать отклонения расчётных и экспериментальных значений образующейся надкислоты. Причиной отклонения могут быть растворенные или солубилизированные в водной фазе компоненты органической фазы. Последние, в случае ламинарного течения могут механически блокировать активные центры катализатора.

Полученные результаты опытов с многократным рециклом водной фазы через слой катализатора после реакции эпексидирования (таблица 3.9) показали справедливость предложенной ранее математической модели. Достоверность аппроксимации экспериментальных и расчётных (уравнения 3.30 – 3.34) данных концентрации НУК в водной фазе составила  $R^2 = 0,97$ .

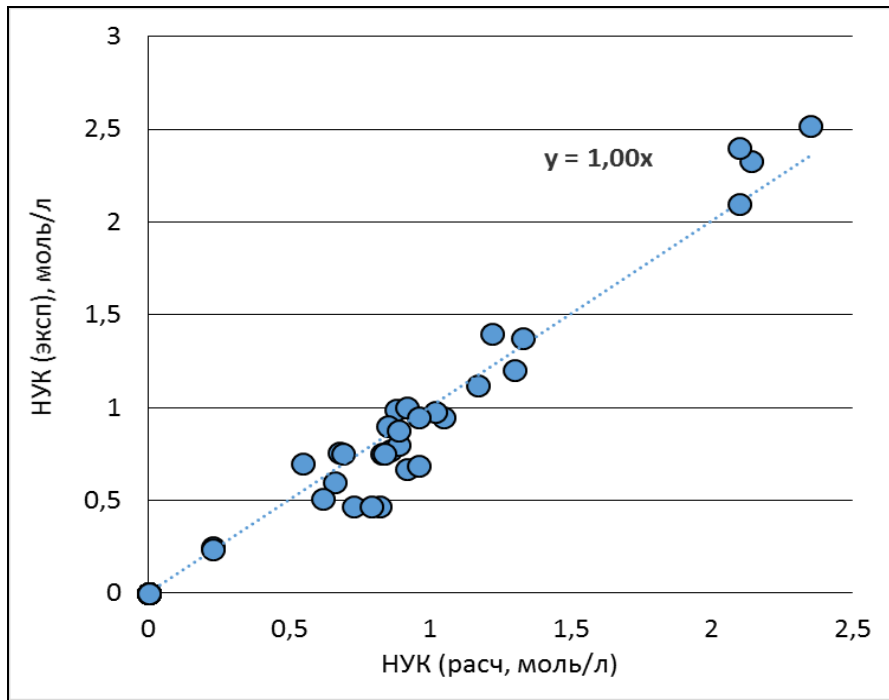


Рисунок 4.5 – Корреляция экспериментальных и расчётных значений концентраций пероксида водорода (справа) и уксусной кислоты (слева) для всех опытов, представленных в таблице 3.9

В свою очередь, экспериментальные и расчётные значения концентраций уксусной кислоты и пероксида водорода для всех опытов серий, представленных в таблице 3.9 (рисунок 4.6), строго коррелируют между собой с относительно высокими достоверностями аппроксимаций линейных регрессий  $R^2$  (0.86 и 0.93 для уксусной кислоты и пероксида водорода, соответственно).

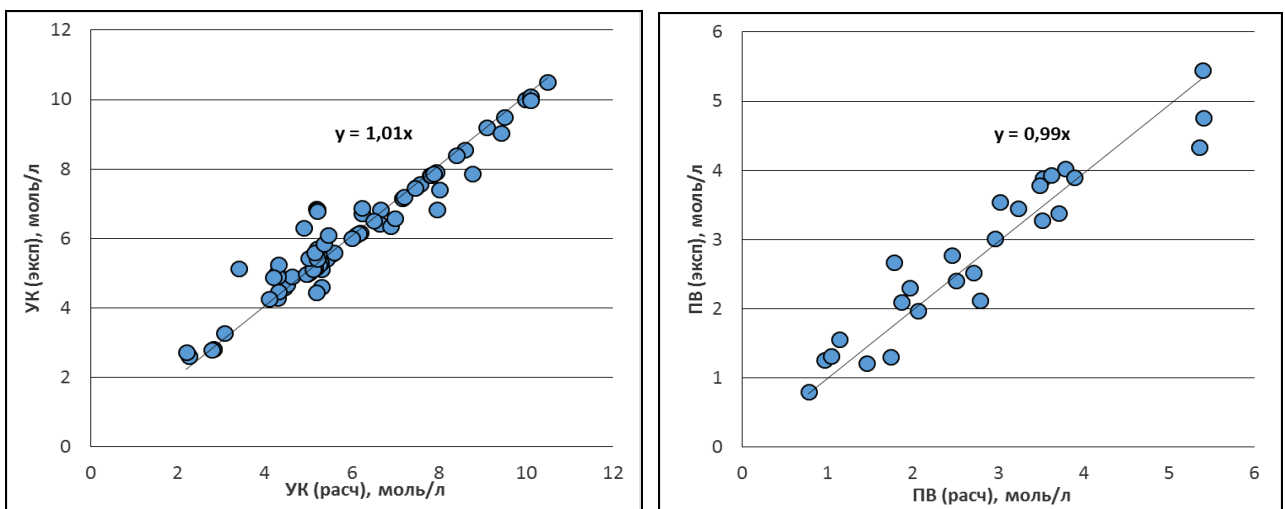


Рисунок 4.6 – Корреляция экспериментальных и расчётных значений концентраций пероксида водорода (справа) и уксусной кислоты (слева) для всех опытов, представленных в таблице 3.9



Отметим, что приведенные корреляционные зависимости охватывают все экспериментальные данные, полученные как непосредственно после первого смешения реагентов, так и при последующих рециклах реакционной смеси после отделения органической фазы.

Таким образом подтверждается, что растворенные или солюбилизированные в водной фазе компоненты органической фазы не влияют на активность катализатора, а реакция образования НУК протекает по ранее установленной схеме и описывается ранее предложенной математической моделью.

*Двухфазное эпоксидирование смеси ненасыщенных МЭЖК растительных масел с помощью водного раствора надуксусной кислоты*

На основе закономерностей эпоксидирования ненасыщенных МЭЖК растительных масел с помощью надуксусной кислоты, представленных в разделе 3.2, схема процесса будет выглядеть следующим образом:

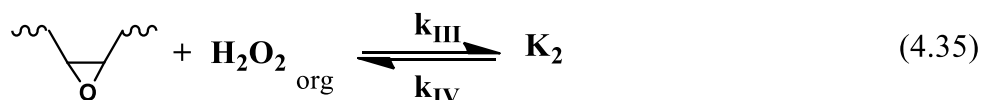
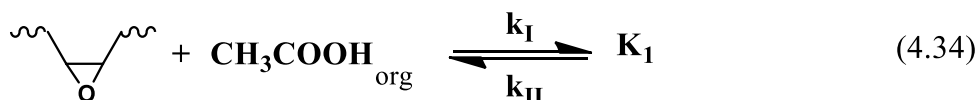
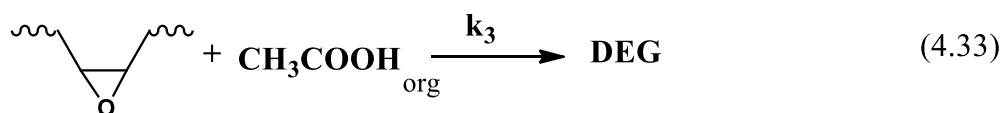
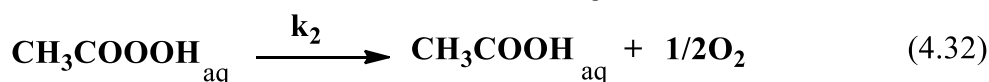
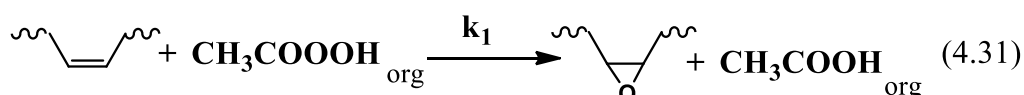
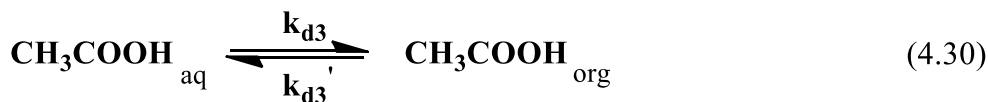
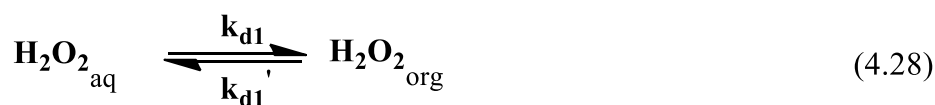


Рисунок 4.7 – Схема двухфазного ex situ эпоксидирования МЭЖК с помощью надуксусной кислоты с учётом эффекта реактивной экстракции

Так как полное математическое описание процесса осложнено влиянием многочисленных взаимосвязанных параметров, необходимо ввести ряд допущений к модели эпоксидирования, исключив наименее чувствительные параметры.

Допущения:

- процесс протекает с изменением объёмов реагирующих фаз во времени;
- в диффузионных процессах принимают участие только УК, ПВ и НУК;
- растворимость МЭЖК и эпокси-МЭЖК в воде пренебрежимо мала;
- растворимость воды в органической фазе пренебрежимо мала;
- в органической фазе учёт т.н. «реактивной экстракции» происходит за счёт образования относительно стабильных кластеров эпоксидов с УК и ПВ (на схеме  $K_1$  и  $K_2$ , соответственно), кластеры эпоксидов с НУК не образуются ввиду высокой реакционной способности НУК в реакции эпоксидирования;
- при изменении объёма водной фазы не учитывается выделение газообразных продуктов спонтанного разложения НУК в водной фазе;
- при изменении объёма органической фазы не учитывается накопление продуктов раскрытия эпоксидного цикла (на схеме обозначено DEG), а также кластеров  $K_1$  и  $K_2$ .

Предложенной схеме процесса с учётом принятых допущений соответствует следующая система дифференциальных уравнений (в квадратных скобках – изменение **молей** эквивалентов реагентов и продуктов реакций в соответствии с предложенной схемой реакций):

$$-\frac{d[H_2O_2]_{aq}}{dt} = k_{d1} \cdot [H_2O_2]_{aq} - k_{d1'} \cdot [H_2O_2]_{org} \quad (4.36)$$

$$-\frac{d[CH_3COOH]_{aq}}{dt} = k_{d3} \cdot [CH_3COOH]_{aq} - k_{d3'} \cdot [CH_3COOH]_{org} - k_2 \cdot [CH_3COOOH]_{aq} \quad (4.37)$$

$$-\frac{d[CH_3COOOH]_{aq}}{dt} = k_{d2} \cdot [CH_3COOOH]_{aq} - k_{d2'} \cdot [CH_3COOOH]_{org} + k_2 \cdot [CH_3COOOH]_{aq} \quad (4.38)$$

$$-\frac{d[>=<]}{dt} = k_1 \cdot [>=<] \cdot [CH_3COOOH]_{org} \quad (4.39)$$

$$\frac{d[CH_3COOOH]_{org}}{dt} = k_{d2} \cdot [CH_3COOOH]_{aq} - k_{d2'} \cdot [CH_3COOOH]_{org} - k_1 \cdot [>=<] \cdot [CH_3COOOH]_{org} \quad (4.40)$$

$$\frac{d[CH_3COOH]_{org}}{dt} = k_{d3} \cdot [CH_3COOH]_{aq} - k_{d3'} \cdot [CH_3COOH]_{org} + k_1 \cdot [>=<] \cdot [CH_3COOOH]_{org} - k_5 \cdot [epoxy] \cdot [CH_3COOH]_{org} - kI \cdot [CH_3COOH]_{org} \cdot [epoxy] + kII \cdot [K_1] \quad (4.41)$$

$$\frac{d[epoxy]}{dt} = k_1 \cdot [>=<] \cdot [CH_3COOOH]_{org} - k_5 \cdot [epoxy] \cdot [CH_3COOH]_{org} - kI \cdot [CH_3COOH]_{org} \cdot [epoxy] + kII \cdot [K_1] - kIII \cdot [epoxy] + kIV \cdot [K_2] \quad (4.42)$$

$$\frac{d[H_2O_2]_{org}}{dt} = k_{d1} \cdot [H_2O_2]_{aq} - k_{d1'} \cdot [H_2O_2]_{org} - kIII \cdot [epoxy] + kIV \cdot [K_2] \quad (4.43)$$

$$\frac{d[K_1]}{dt} = kI \cdot [CH_3COOH]_{org} \cdot [epoxy] - kII \cdot [K_1] \quad (4.44)$$

$$\frac{d[K_2]}{dt} = kIII \cdot [epoxy] - kIV \cdot [K_2] \quad (4.45)$$

Изменение объёмов фаз:

$$\frac{dV_{aq}}{dt} = -\frac{dX}{dt} \frac{M(YK)}{\rho(YK)} - \frac{dY}{dt} \frac{M(HYK)}{\rho(HYK)} - \frac{dZ}{dt} \frac{M(ПВ)}{\rho(ПВ)} - \left( \frac{d(Epoxy)}{dt} + \frac{dK_1}{dt} + \frac{dK_2}{dt} \right) \cdot V_m(O) \quad (4.46),$$

$$\frac{dV_{org}}{dt} = \frac{dX}{dt} \frac{M(YK)}{\rho(YK)} + \frac{dY}{dt} \frac{M(HYK)}{\rho(HYK)} + \frac{dZ}{dt} \frac{M(ПВ)}{\rho(ПВ)} + \frac{d(Epoxy)}{dt} \cdot V_m(O) \quad (4.47),$$

где

$$\frac{dX}{dt} = k_{d3} \cdot [CH_3COOH]_{aq} - k_{d3} \cdot [CH_3COOH]_{org} - \text{переход УК между фазами за счёт}$$

диффузии, ммоль/мин;

c - переход НУК между фазами за счёт диффузии, ммоль/мин;

$$\frac{dZ}{dt} = k_{d1} \cdot [H_2O_2]_{aq} - k_{d1} \cdot [H_2O_2]_{org} - \text{переход ПВ между фазами за счёт диффузии,}$$

ммоль/мин;

$V_m(O)$  – молярный объём кислорода, мл/ммоль.

При этом концентрации УК, ПВ и эпоксидов в органической фазе с учётом реактивной экстракции имеют вид:

$$\frac{d[Epoxy]}{dt} = \frac{d([Epoxy] + [K1] + [K2])}{dt} \quad (4.48),$$

$$\frac{d[YK]_{org}}{dt} = \frac{d([YK] + [K1])_{org}}{dt} \quad (4.49),$$

$$\frac{d[ПВ]_{org}}{dt} = \frac{d([ПВ] + [K2])_{org}}{dt} \quad (4.50).$$

Для представленной системы дифференциальных уравнений (4.36) – (4.45) были оценены константы скоростей (таблица 4.2) для процесса эпоксидирования МЭЖК рапсового масла в интервале температур 40-60°C.

Таблица 4.2 Параметры кинетической модели процесса эпоксирирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел с помощью надуксусной кислоты в интервале температур 40–60°C

Температура, °С	Кинетические константы скоростей						
	$k_1^*$	$k_2^{**}$	$k_3^*$	$k_{d1}^{**}$	$k_{d1}^{**}$	$k_{d2}^{**}$	$k_{d2}^{**}$
40	0.1	0.035	0.00001	0.02	0.32	0.140	0.0002
50	0.2	0.080	0.00004	0.03	0.36	0.220	0.0005
60	0.25	0.090	0.00004	0.045	0.8	0.550	0.0008

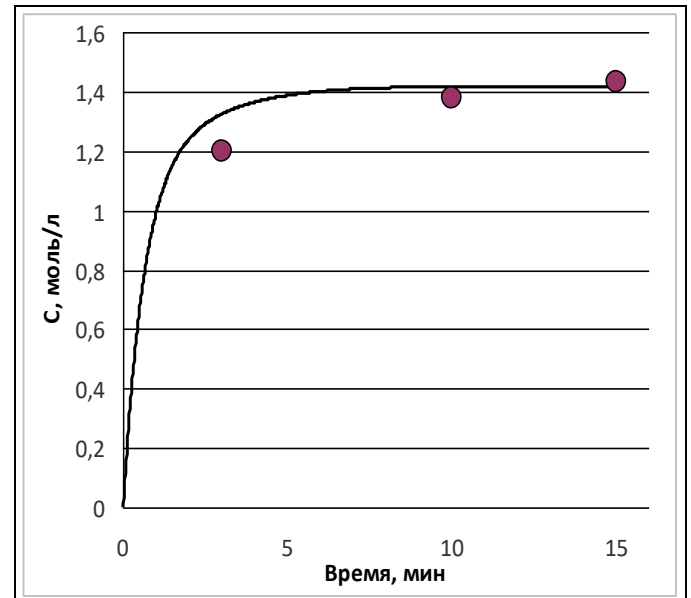
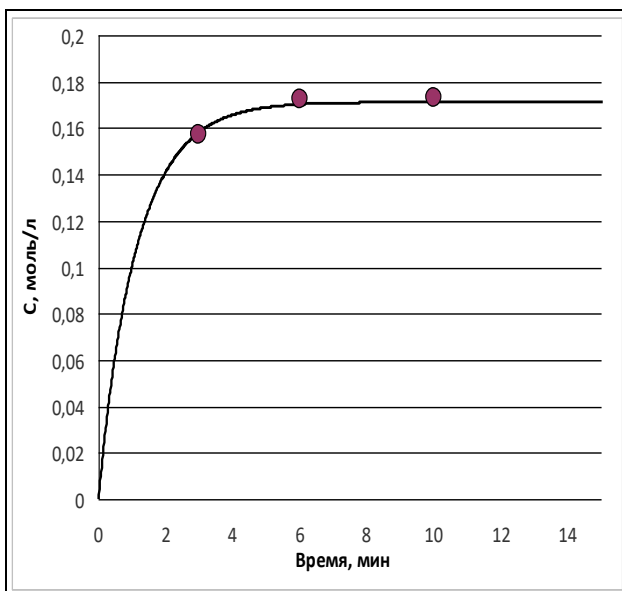
Продолжение таблицы 4.2

Температура, °С	Кинетические константы скоростей					
	$k_{d3}^{**}$	$k_{d3}^{**}$	$k_I^*$	$k_{II}^{**}$	$k_{III}^{**}$	$k_{IV}^{**}$
40	0.14	0.57	0.002	0.35	0.004	0.4
50	0.18	0.7	0.003	0.45	0.0045	0.8
60	0.22	0.9	0.007	0.55	0.005	1.2

\*- размерность константы скорости 1/(моль\*мин);

\*\* - размерность константы скорости мин<sup>-1</sup>.

Графики, отражающие описание расчётными кривыми экспериментальных значений концентраций основных реагентов и продуктов системы при температуре 60°C, представлены на рисунках 4.8 и 4.9. Соответствующие графики для температур 40 и 50°C представлены в Приложении Б.



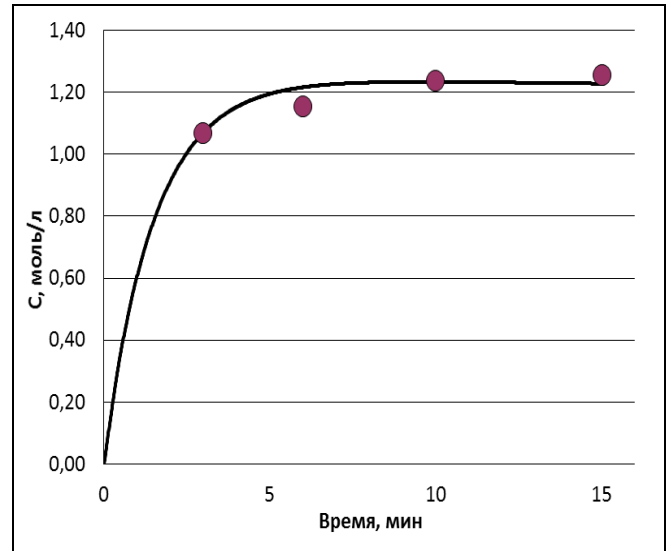
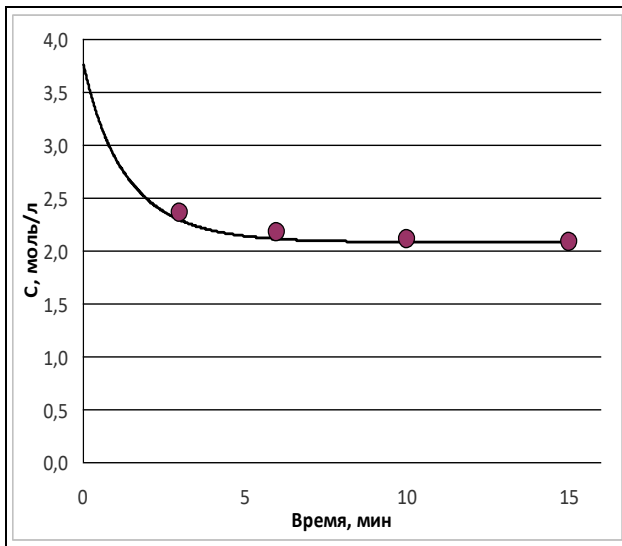
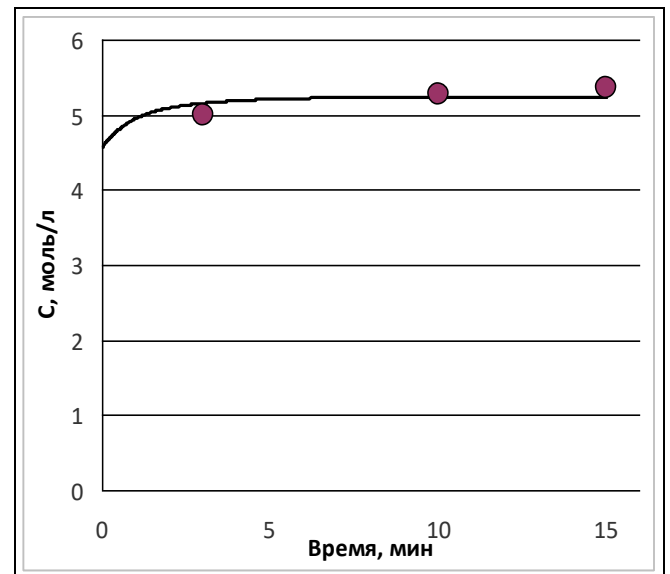
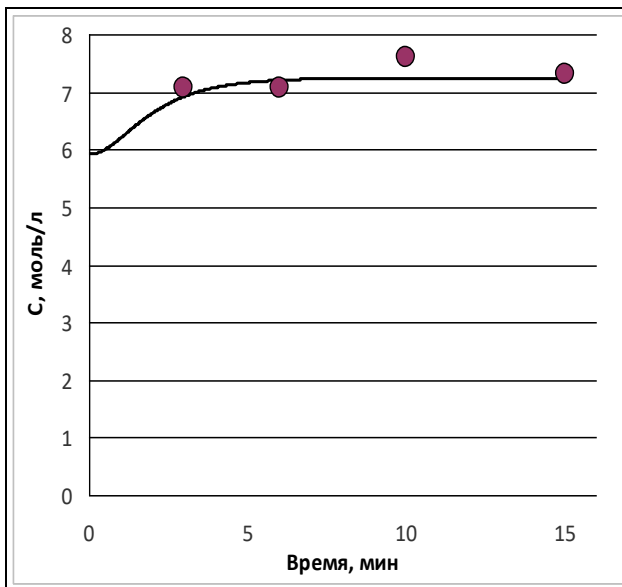


Рисунок 4.8 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе УК (верхний справа), ПВ (верхний слева), эпоксидов (нижний справа) и двойных связей (нижний слева) во времени при эпоксирировании МЭЖК рапсового масла при 60°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения 4.36 – 4.47)



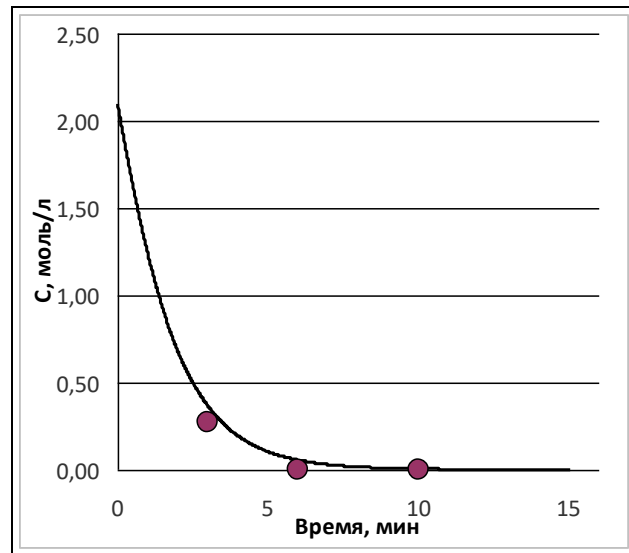
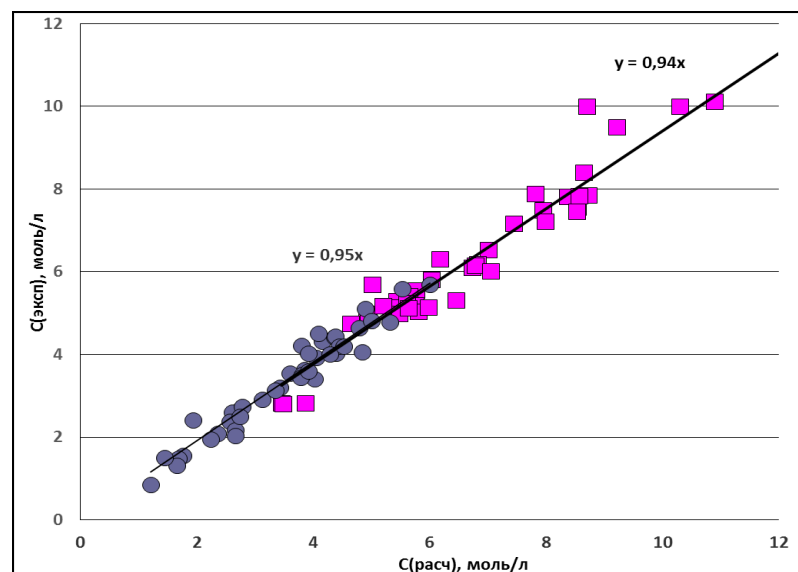
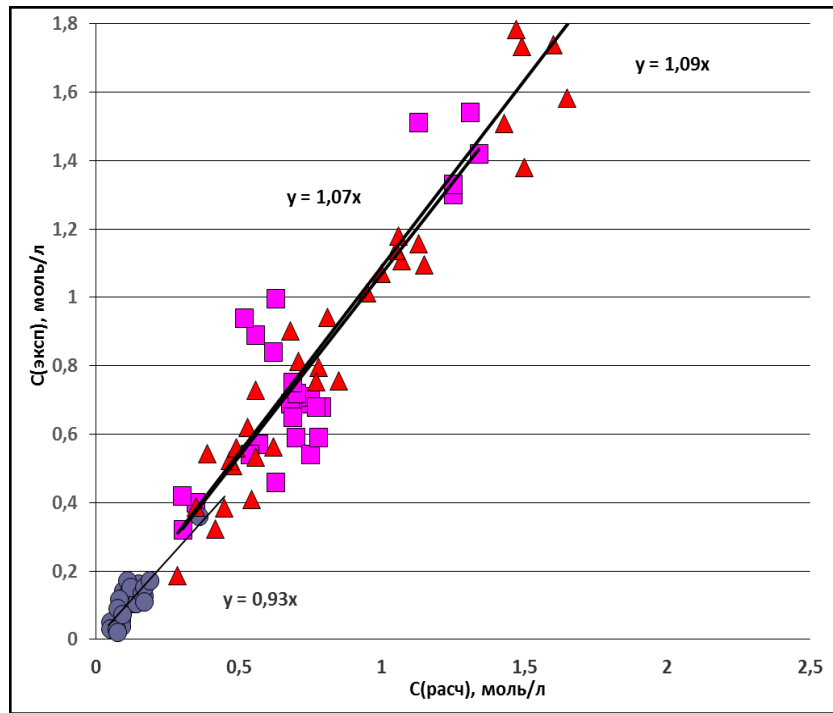


Рисунок 4.9 Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе УК (слева), ПВ (справа) и НУК (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК рапсового масла при 60°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения 4.36 – 4.47)

Корреляцию экспериментальных и расчётных значений концентраций проводили с помощью метода наименьших квадратов (метод НМК). Так, для всех кривых реагентов и продуктов реакций при эпексидировании МЭЖК рапсового масла в интервале температур 40–60°C достоверность аппроксимации линейных регрессий была в интервале 0,77-0,99. В качестве примера на рисунке 4.10 представлены данные корреляций всех типов МЭЖК при температуре 60 градусов.



(А)



(Б)

Рисунок 4.10 – (А) Корреляция экспериментальных и расчётных значений концентраций ПВ (●), УК (■) в водной фазе; (Б) Корреляция экспериментальных и расчётных значений концентраций (в моль/л) эпоксидов (▲), УК (◆) и ПВ (■) в органической фазе

Достоверность аппроксимаций линейных регрессий ( $R^2$ ) лежит в диапазоне 0,94–0,98. Все предложенные корреляции справедливы для всех циклов эпоксидирования двухступенчатого процесса.

Таким образом, предложенная математическая модель процесса адекватно описывает экспериментальные данные.



## ВЫВОДЫ

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

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

ГПК – гидропероксид кумола

ГПТБ – трет-бутилгидропероксид

ГПЭБ – гидропероксид этилбензола

ГХ-МС – газовая хроматография/масс-спектрометрия

ДС – двойные связи

DB (англ. «double bond») – двойные связи

ИЧ – иодное число

МК – муравьиная кислота

МЭЖК – метиловые эфиры жирных кислот

м.д. – миллионные доли

НМК – надмуравьиная кислота

НУК – надуксусная кислота

ПВ – пероксид водорода

ПМР – протонный магнитный резонанс

УК – уксусная кислота

ЭСМ – эпоксицированное соевое масло

ЭЧ – эпоксидное число

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного перонанса

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Зелёная химия в России: сб. науч. тр. / Издательство Московского университета; под ред. В. В. Лунина, П. Тундо, Е. С. Локтевой. М.: Изд-во МГУ, 2004. 231 с.
2. URL: <http://www.marketsandmarkets.com> (дата обращения: 04.10.2016).
3. Meier M. A. R., Metzger J. O., Schubert U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science // *Chemical Society. Reviews.* – 2007. – Vol. 36. – pp. 1788–1802.
4. Nur A. M. A., Robiah Y., Umer R. et al. Application of response surface methodology (RSM) for optimizing the palm-based pentaerythritol ester synthesis // *Industrial Crops and Products.* – 2014. – Vol. 62. – pp. 305–312.
5. Salimon J., Abdullah B. M., Yusop R. et al. Synthesis and optimization ring opening of monoepoxide linoleic acid using p-toluenesulfonic acid // *Springer Plus.* – 2013. – Vol. 2. – pp. 429–442.
6. Bunker S. P., Wool R. P. Synthesis and Characterization of Monomers and Polymers for Adhesives from Methyl Oleate // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* – 2002. – Vol. 40. – pp. 451–458.
7. Abdullah B. M., Salimon J. Epoxidation of vegetable oils and fatty acids: catalysts, methods and advantages // *Journal of Applied Sciences.* – 2010. – pp. 1–10.
8. Turco R., Vitiello R., Russo V. et al. Selective epoxidation of soybean oil with performic acid catalyzed by acidic ionic exchange resins // *Green Process Synthesis.* – 2013. – Vol. 2. – pp. 427–434.
9. Bach R. D., Canepa C., Winter J. E. et al. Mechanism of Acid-Catalyzed Epoxidation of Alkenes with Peroxy Acids // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1997. – Vol. 62. – pp. 5191–5197.
10. Derawi D., Salimon J., Ahmed W. A. Preparation of Epoxidized Palm Olein as Renewable Material by Using Peroxy Acids // *The Malaysian Journal of Analytical Sciences.* – 2014. – Vol. 18. – № 3. – pp. 584–591.

11. Campanella A., Fontanini C., Baltanas M. High Yield Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Performic Acid Generated in situ // *Chemical Engineering Journal*. – 2008. – Vol. 144. – pp. 466 – 475.
12. Meyer P., Techaphattanao N., Manundawee S. et al. Epoxidation of Soybean Oil and Jatropha Oil // *Thammasat International Journal of Science and Technology*. – 2008. – V. 13. – pp. 1–5.
13. Derawi D., Salimon J. Optimization on Epoxidation of Palm Olein by Using Performic Acid // *E-Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol. 7. – № 4. – pp. 1440–1448.
14. Saremi K., Tabarsa T., Shakeri A. et al. Epoxidation of Soybean Oil // *Annals of Biological Research*. – 2012. – Vol. 3. – № 9. – pp. 4254–4258.
15. Goud V. V., Dinda S., Patwardhan A. V., Pradhan N. C. Epoxidation of Jatropha (*Jatropha curcas*) Oil by Peroxyacids. // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2010. – Vol. 5. – pp. 346–354.
16. Quadros Jr. J. V. de, Giudici R. Epoxidation of Soybean Oil at Maximum Heat Removal and Single Addition of All Reactants. // *Chemical Engineering and Processing*. – 2016. – Vol. 100. – pp. 87–93.
17. Lehnen D. R., Guzzatto R., Defferrari D. et al. Solvent-free Biodiesel Epoxidation. // *Environmental Chemistry Letters*. – 2014. – Vol. 12. – № 2. – pp. 335–340.
18. Leveneur S., Zheng J., Taouk B. et al. Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid–liquid reaction system: Application to Vegetable Oils Epoxidation by Peroxycarboxylic Acid // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2014. – Vol. 45. № 4. – pp. 1449–1458.
19. Hong L. K., Yusop R. M., Salih N. et al. Optimization of the in situ Epoxidation of Linoleic Acid of *Jatropha curcas* Oil with Performic Acid // *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. – 2015. – Vol. 19. – № 1. – pp. 144–154.
20. Milchert E., Smagowicz A. Epoxidation of Rapeseed Oil with Peracetic and Performic Acid // *Organic Process Research & Development*. – 2010. – Vol. 14. – № 5. – pp. 283–291.

21. Mungroo R., Goud V. V., Pradhan N. C. et al. Modification of Epoxidised Canola Oil. // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2011. – Vol. 6. – pp. 14–22.
22. Kim N. Epoxidation and di-Hydroxylation of Camelina Sativa Oil. A Thesis for a degree Master of Science. Kansas. 2014. 74 pp.
23. Mushtaq M., Tan I. M., Nadeem M. et al. Epoxidation of Methyl Esters Derived from *Jatropha* Oil: An Optimization Study // *Grasas y Aceites*. – 2013. – Vol. 64. – № 1. – pp. 103–114.
24. He W., Fang Z., Ji D. et al. Epoxidation of Soybean Oil by Continuous Micro-Flow System with Continuous Separation // *Organic Process Research & Development*. – 2013. – Vol. 17. – № 9. – pp. 1137–1141.
25. Santacesaria E., Tesser R., Di Serio M. A Biphasic Model Describing Soybean Oil Epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a Fed-Batch Reactor // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 173. – pp. 198–209.
26. Scott F. One Slick Trick: Building a Better Biolubricant. *Environmental Health Perspectives*. – 2003. – Vol. 111. – № 12. – pp. A654–A657.
27. Способ получения эпоксицированных эфиров жирных кислот: пат. 794009 СССР. Заявл. 18.09.1979; опубл. 07.01.1981, Бюл. № 1. 3 с.
28. Способ получения эпоксицированных растительных масел: пат. 2058308 Рос. Федерация. № 92 5045150; заявл. 01.06.1992; опубл. 20.06.1996.
29. Hang X., Yang H. Model for a Cascade Continuous Epoxidation Process // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 1999. – Vol. 76. – pp. 89–92.
30. Continuous process for the catalytic epoxidation of olefinic double bonds with hydrogen peroxide and formic acid: pat. 4584390 US. № US 06/615,446; claim. 30.05.1984, publ. 22.04.1986. 11 pp.
31. Сапунов В. Н., Лебедев Н. Н. Кислотный катализ реакции олефинов с перекислотами // *Журнал органической химии*. – 1966. – Т. 2. – № 2. – С. 225–231.
32. Rangarajan B., Havey A., Grulke E. A. et al. Kinetic Parameters of a Two-Phase Model for in situ Epoxidation of Soybean Oil // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 1995. – Vol. 72. – № 10. – pp. 1161–1169.

33. Goud V. V., Pradhan N. C., Patwardhan A. V. Epoxidation of Karanja (*Pongamia Glabra*) Oil by  $H_2O_2$  // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 2006. – Vol. 83. – № 7. – pp. 635–640.
34. Dinda S., Patwardhan A.V., Goud V. V. et al. Epoxidation of Cottonseed Oil by Aqueous Hydrogen Peroxide Catalysed by Liquid Inorganic Acids // *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99. – pp. 3737–3744.
35. Milchert E., Smagowicz A. The Influence of Reaction Parameters on the Epoxidation of Rapeseed Oil with Peracetic Acid // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 2009. – Vol. 86. – pp. 1227–1233.
36. Janković M. R., Sinadinović-Fiser S. V., Govedarica O. M. Kinetics of the Epoxidation of Castor Oil with Peracetic Acid Formed in situ in the Presence of an Ion-Exchange Resin // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53. – pp. 9357–9364.
37. Wibowo T. Y., Rusmandana B. Degradation of the Oxirane Ring of Epoxidized Oleic Acid in a Liquid Catalyzed Reaction System // *Jurnal Teknologi Pertanian*. – 2013. – Vol. 14. – pp. 29–34.
38. Petrovic Z. S., Zlatanic A., Lava C. C. et al. Epoxidation of Soybean Oil in Toluene with Peroxoacetic and Peroxoformic Acids – Kinetics and Side Reactions // *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2002. – Vol. 104. – pp. 293–299.
39. Shagal M. H., Barminas J. T., Aliyu B. A. et al. Epoxidation of *Ximenia americana* Seed Oil // *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*. – 2013. – Vol. 4. – pp. 72–77.
40. Goud V. V., Patwardhan A. V., Dinda S. et al. Epoxidation of Karanja (*Pongamia glabra*) Oil Catalysed by Acidic Ion Exchange Resin // *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2007. – Vol. 109. – pp. 575–584.
41. Sinadinovic-Fiser S., Jankovic M., Borota O. Epoxidation of Castor Oil with Peracetic Acid Formed in situ in the Presence of an Ion Exchange Resin // *Chemical Engineering and Processing*. – 2012. – Vol. 62. – pp. 106 – 113.

42. Mungroo R., Pradhan N. C., Goud V. V. et al. Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 2008. – Vol. 85. – pp. 887–896.
43. Gurbanov M. Sh., Mamedov B. A. Epoxidation of Flax Oil with Hydrogen Peroxide in a Conjugate System in the Presence of Acetic Acid and Chlorinated Cation Exchanger KU-2×8 as Catalyst // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2009. – Vol. 82. – № 8. – pp. 1483–1487.
44. El-Adly R. A., Shoaib A. M., Enas A. I. et al. Optimum Operating Conditions for Epoxidation Reaction of Jojoba and Castor Oils // *International Journal of Engineering Research and Applications*. – 2014. – Vol. 4. – № 3. – pp. 816–822.
45. Hong Hai D., Liting Y., Bo L. et al. Studies on the Kinetics of Epoxidation of Soybean Oil // *CJI*. – 2007. – Vol. 9. – № 10. – pp. 44–50.
46. Process for the Epoxidation of Olefinically Unsaturated Hydrocarbon Compounds with Peracetic Acid: pat. 4647678 US. № 06/813,444; claim. 26.12.1985; publ. 03.03.1987. 10 pp.
47. Milchert E., Malarczyk-Matusiak K., Musik M. Technological Aspects of Vegetable Oils Epoxidation in the Presence of Ion Exchange Resins: a Review // *Polish Journal of Chemical Technology*. – 2016. – Vol. 18. – № 3. – pp. 128–133.
48. Thin-film epoxidation of an unsaturated oil or alkyl fatty acid ester: pat. 6734315 US. № 10/607,616; claim. 27.06.2003. publ. 11.05.2004. 11 pp.
49. Сапунов В.Н. Исследование гидроперекисного эпоксидирования олефинов: автореф. дис. ... доктора хим. наук. М., 1980. 30 с.
50. S. Ted Oyama. *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. Elsevier Science, 2008.
51. Debal A., Rafaralahitsimba G., Ucciani E. Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Organic Hydroperoxides and Molybdenum Oxide // *Fat. Sci. Tech.* – 1993. – Vol. 95. – № 6. – pp. 236–239.
52. Bagherzadeh M., Esfahani S. G. Epoxidation of Olefins Catalyzed by Some cis-Dioxomolybdenum(VI)-Tridentate Schiff Base Complexes with tert-Butyl

Hydroperoxide // Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering. – 2010. – Vol. 17. – № 2. – pp. 131–138.

53. Guidotti M., Psaro R., Ravasio N. et al. Titanium–Silica Catalysts for the Production of Fully Epoxidised Fatty Acid Methyl Esters // Catalysis Letters. – 2008. – Vol. 122. – pp. 53–56.

54. Ye X., Jiang P., Zhang P. et al. Novel Ti and Mn Mesoporous Molecular Sieves: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Epoxidation of Vegetable Oil // Catalysis Letters. – 2010. – Vol. 137. – pp. 88–93.

55. Turnwald S. E., Lorier M. A. Oleic Acid Oxidation Using Hydrogen Peroxide in Conjunction with Transition Metal Catalysis // Journal of Material Science Letters. – 1998. – Vol. 17. – pp. 1305–1307.

56. Cai S.-F., Wang L.-S., Fan C.-L. Catalytic Epoxidation of a Technical Mixture of Methyl Oleate and Methyl Linoleate in Ionic Liquids Using  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{QOH}$  (QOH = 8-quinilinol) as Catalyst and  $\text{NaHCO}_3$  as co-Catalyst // Molecules. – 2009. – Vol. 14. – pp. 2935–2946.

57. Herbert M., Montilla F., Moyano, R. et al. Olefin Epoxidations in the Ionic Liquid  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  Catalysed by Oxodiperoxomolybdenum Species in situ Generated from Molybdenum Trioxide and Urea–Hydrogen Peroxide: The Synthesis and Molecular Structure of  $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28. – pp. 3929–3934.

58. Mandelli D., Kozlov Y. N., Carvalho W. A. et al. Oxidations by the System ‘Hydrogen Peroxide– $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{O}_3]_{2+}$  (L=1,4,7-trimethyl-1,4,7-Triazacyclononane)–Carboxylic Acid’ Part 13. Epoxidation of Methyl Oleate in Acetonitrile Solution // Catalysis Communications. – 2012. – Vol. 26. – pp. 93–97.

59. De Torres M., Arends I. W.C.E., Mayoral J. A. et al. A Highly Efficient, Green and Recoverable Catalytic System for the Epoxidation of Fatty Esters and Biodiesel with  $\text{H}_2\text{O}_2$  // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Vol. 425–426. – pp. 91–96.



60. Poli E., Clacens J.-M., Barrault J. et al. Solvent-free Selective Epoxidation of Fatty Esters over a Tungsten-based Catalyst // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol. 140. – pp. 19–22.
61. Poli E., Bion N., Barrault J. et al. Selective Epoxidation of Unsaturated Fatty Esters over Peroxophosphotungstic Catalysts (POW) under Solvent Free Conditions: Study of the POW Catalyst's Mechanism // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 157. pp. 371–377.
62. Khlebnikova T. B., Pai Z. P., Fedoseeva L. A. et al. Catalytic Oxidation of Fatty Acids. II. Epoxidation and Oxidative Cleavage of Unsaturated Fatty Acid Esters Containing Additional Functional Groups // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2009. – Vol. 98. – pp. 9–17.
63. Poli E., Clacens J.-M., Pouilloux Y. Synthesis of Peroxophosphotungstate Immobilized onto Polymeric Support as Heterogeneous Catalyst for the Epoxidation of Unsaturated Fatty Esters // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 164. – pp. 429–435.
64. Jiang J., Zhang Y., Yan L. et al. Epoxidation of Soybean Oil Catalyzed by Peroxo Phosphotungstic Acid Supported on Modified Halloysite Nanotubes // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258. – pp. 6637–6642.
65. Lueangchaichaweng W., Li L., Wang Q.-Y. et al. Novel Mesoporous Composites of Gallia Nanoparticles and Silica as Catalysts for the Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 203. – pp. 66–75.
66. Yamaguchi K., Ebitani K., Kaneda K. Hydrotalcite-Catalyzed Epoxidation of Olefins Using Hydrogen Peroxide and Amide Compounds // *Journal of Organic Chemistry*. – 1999. – Vol. 64. – pp. 2966–2968.
67. Urresta J. D., González O., Rodríguez J. E. Tin Oxide Preparation and Characterization and Use as a Catalyst in the Reaction of Unsaturated Fatty Esters Epoxidation // *Ingeniería y Competitividad*. – 2014. – Vol. 16. – № 1. – pp. 49–59.
68. Du G., Tekin A., Hammond E. G. et al. Catalytic Epoxidation of Methyl Linoleate // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2004. – Vol. 81. – № 4. – pp. 477–480.

69. Gerbase A. E., Gregório J. R., Martinelli M. et al. Epoxidation of Soybean Oil by the Methyltrioxorhenium-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalytic Biphase System // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 2002. – Vol. 79. – pp. 179–181.
70. Ana Filipa Jacinto Severiano Chemo-enzymatic Epoxidation of Rapeseed Methyl Esters: Parameters Influencing the Reaction and Enzyme Stability. A Thesis for a degree Master of Science. Lisbon, 2008. 53 pp.
71. Piazza G. J., Foglia T. A., Nuñez A. Optimizing Reaction Parameters for the Enzymatic Synthesis of Epoxidized Oleic Acid with Oat Seed Peroxygenase // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 2001. – Vol. 78. – pp. 589–592.
72. Piazza G. J., Foglia T. A., Nuñez A. Epoxidation of Fatty Acids with Membrane-Supported Peroxygenase // *Biotechnology Letters*. – 2000. – Vol. 22. – pp. 217–221.
73. Milchert E., Malarczyk K., Kłós M. Technological Aspects of Chemoenzymatic Epoxidation of Fatty Acids, Fatty Acid Esters and Vegetable Oils: A Review // *Molecules*. – 2015. – Vol. 20. – pp. 21481–21493.
74. Sun S., Yang G., Bi Y. et al. Enzymatic Epoxidation of Corn Oil by Perstearic Acid // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 2011. – Vol. 88. – pp. 1567–1571.
75. Liu W., Chen J., Liu R. et al. Revisiting the Enzymatic Epoxidation of Vegetable Oils by Perfatty Acid: Perbutyric Acid Effect on the Oil with Low Acid Value // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 2016. – Vol. 93. – pp. 1479–1486.
76. Vlcek T., Petrovic Z. S. Optimization of the Chemoenzymatic Epoxidation of Soybean Oil // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 2006. – Vol. 83. – № 3. – pp. 247–252.
77. Rusch gen. Klaas M., Warwel S. Chemoenzymatic Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Esters and Plant Oils // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 1996. – Vol. 73. – № 11. – pp. 1453–1457.

78. Goyal S., Banerjee S., Mazumdar S. Oxygenation of Monoenoic Fatty Acids by CYP175A1, an Orphan Cytochrome P450 from *Thermus thermophilus* HB27 // *Biochemistry*. – 2012. – Vol. 51. – pp. 7880–7890.
79. Suman S. K., Dhawaria M., Porwal J. et al. Biocatalytic Green Approach for Epoxidation of Fatty Compounds Derived from Soyadeodistillate Under Acid Free Conditions // *RSC Adv*. – 2015. – Vol. 5. – pp. 53708–53712.
80. Leveneur S., Warna J., Salmi T. et al. Interaction of Intrinsic Kinetics and Internal Mass Transfer in Porous Ion-Exchange Catalysts: Green Synthesis of Peroxycarboxylic Acids // *Chemical Engineering Science*. – 2009. – Vol. 64. – pp. 4101–4114.
81. Ebrahimi F., Kolehmainen E., Oinas P. Production of Unstable Percarboxylic Acids in a Microstructured Reactor // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 167. – pp. 713–717.
82. Ebrahimi F., Kolehmainen E., Turunen I. Heterogeneously Catalyzed Synthesis of Performic Acid in a Microstructured reactor // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – Vol. 179. – pp. 312–317.
83. Jolhe P.D., Bhanvase B.A., Patil V.S., Sonawane S.H. Sonochemical Synthesis of Peracetic Acid in a Continuous Flow Micro-Structured Reactor // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 276. – pp. 91–96.
84. Rubio M., Ramirez-Galicia G., Lopez-Nava J. Mechanism Formation of Peracids // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2005. – Vol. 726. – pp. 261–269.
85. Sun X., Zhao X., Du W., Liu D. Kinetics of Formic Acid-Autocatalyzed Preparation of Performic Acid in Aqueous Phase // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2011. – Vol. 19. – № 6. – pp. 964–971.
86. Filippis P. de, Scarsella M., Verdone N. Peroxyformic Acid Formation: a Kinetic Study // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – Vol. 48. – pp. 1372–1375.

87. Шапилов О. Д., Костюковский Я. Л. Кинетика Взаимодействия Перекиси Водорода с Муравьиной Кислотой в Водных Растворах // Журнал Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15. – № 4. – С. 1065–1067.
88. Ramos V.D., Derouet D., Visconte L.L.Y. Epoxidation of 4-Methyloct-4-ene: Identification of Reaction Products and Kinetic Study // Polymer Testing. – 2003. – Vol. 22. – pp. 889–897.
89. Leveneur S., Thönes M., Hebert J-P. From Kinetic Study to Thermal Safety Assessment: Application to Peroxyformic Acid Synthesis // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51. – pp. 13999–14007.
90. Mosovsky V., Cvengrosova Z., Kaszonyi A. et al. Kinetics of Formation of Peroxyformic Acid // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1996. – Vol. 61. – pp. 1457–1463.
91. Дульнева Л.В., Москвин А.В. Кинетика образования надуксусной кислоты // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75. – № 7. – С. 1187–1193.
92. Zhao X., Zhang T., Zhou Y. et al. Preparation of Peracetic Acid from Hydrogen Peroxide Part I: Kinetics for Peracetic Acid Synthesis and Hydrolysis // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – Vol. 271. – pp. 246–252.
93. Leveneur S., Murzin D. Y., Salmi T. et al. Synthesis of Peroxypropionic Acid from Propionic Acid and Hydrogen Peroxide over Heterogeneous Catalysts // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 147. – № 2. – pp. 323–329.
94. Wärna J., Rönnholm M. R., Salmi T. et al. // Chem. Eng. J. 2002. Vol. 90. N 1. pp. 209–212.
95. Yuan Z, NI Y., van Heiningen A. R P. Kinetics of Peracetic Acid Decomposition Part II: pH Effect and Alkaline hydrolysis // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1997. – Vol. 75. – pp. 42–47.
96. Koubek E., Haggett M. L., Battaglia C. J. et al. Kinetics and Mechanism of the Spontaneous Decompositions of Some Peroxoacids, Hydrogen Peroxide and t-Butyl Hydroperoxide // Journal of the American Chemists` Society. – 1963. – Vol. 85. – pp. 2263–2268.

97. Yuan Z, Ni Y., van Heiningen. A. R P. Kinetics of Peracetic Acid Decomposition Part I: Spontaneous Decomposition at Typical Pulp Bleaching Conditions // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1997. – Vol. 75. – pp. 37–41.
98. Zhao X., Cheng K., Hao J. et al. Preparation of Peracetic Acid from Hydrogen Peroxide, Part II: Kinetics for Spontaneous Decomposition of Peracetic Acid in the Liquid Phase // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Vol. 284. – pp. 58–68.
99. Hong L. K., Yusop R. M., Salih N. et al. Optimization of the in situ Epoxidation of the Linoleic Acid of *Jatropha Curcas* Oil with Performic Acid // *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. – 2015. – Vol. 19. – № 1. – pp. 144–154.
100. Leveneur S., Zheng J., Taouk B. et al. Interaction of Thermal and Kinetic Parameters for a Liquid–Liquid Reaction System: Application to Vegetable Oils Epoxidations by Peroxycarboxylic Acid // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2014. – Vol. 45. – № 4. – pp. 1449–1458.
101. Hong Y. K., Hong W. H., Han D. H. Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids // *Biotechnol. Bioprocess Eng.* – 2001. – Vol. 6. – № 6. – pp. 386–394.
102. Uslu H. Reactive Extraction of Formic Acid by Using Tri Octyl Amine (TOA) // *Separation Science and Technology*. – 2009. – Vol. 44. – pp. 1784–1798.
103. Powers. D. A. Interaction of Water with Epoxy // *Sandia Report*. – 2009. – pp. 1–57.
104. Datta D., Kumar S., Uslu H. Status of the Reactive Extraction as a Method of Separation // *Journal of Chemistry*. – 2015. – pp. 1–16.
105. La Scala J., Wool R. P. Effect of FA Composition on Epoxidation Kinetics of TAG // *Journal of the American Oil Chemists` Society*. – 2002. – Vol. 79. – № 4. – pp. 373–378.
106. Campanella A., Mandagaran B. A., Campanella E. A. Partitioning of Carboxylic Acid between Oil and Water Phases. Experimental, Correlation and

Prediction // Journal of the American Oil Chemists` Society. – 2009. – Vol. 86. – pp. 513–519.

107. Santacesaria E., Renken A., Russo V. et al. Biphasic Model Describing Soybean Oil Epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Continuous Reactors // Industrial Engineering Chemical Research. – 2012. – Vol. 51. – pp. 8760–8767.

108. Goud V. V., Patwardhan A. V., Dinda S. et al. Kinetics of Epoxidation of Jatropha Oil with Peroxyacetic and Peroxyformic Acid Catalysed by Acidic Ion Exchange Resin // Chemical Engineering Science. – 2007. – Vol. 62. – pp. 4065–4076.

109. Sinadinovic-Fiser S., Jankovic M., Petrovic Z. S. Kinetics of in situ Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin // Journal of the American Oil Chemists` Society. – 2001. – Vol. 78. – № 7. – pp. 725–731.

110. Jankovic M., Sinadinovic-Fiser S. Kinetics Models of Reaction Systems for the in-situ Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Esters and Triglycerides // Chemistry & Industry. – 2004. – Vol. 58. – pp. 569–576.

111. Воронов М.С., Александрова Ю.В., Коняева И.А. [и др.]. Аналитическое определение надмуравьиной кислоты в присутствии перекиси водорода и муравьиной кислоты // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 4. – С. 43–46.

112. Dudley Sully B., Williams P. L. The analysis of solutions of per-acids and hydrogen peroxide // Analyst. – 1962. – Vol. 87. – pp. 653-657.

113. Воронов М.С., Густякова С.И., Кулажская А.Д. [и др.]. Определение степени ненасыщенности смеси алкиловых эфиров жирных кислот методом газожидкостной хроматографии // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 11. С. 17–18.

114. Spectral database for organic compounds (SDBS): [сайт]. URL: <http://sdb.sriodb.aist.go.jp>.

115. Satyarthi J., Srinivas D. Selective Epoxidation of Methyl Soyate over Alumina-Supported Group VI Metal Oxide Catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2011. – Vol. 401. – pp. 189 – 198.

116. Cui P., Duke R., Tattam B. et al. Monoepoxy Octadecadienoates and Monoepoxy Octadecatrienoates 2: Mass Spectral Characterization // *Chemistry and Physics of Lipids*. – 2008. – Vol. 152. – pp. 65 – 70.
117. Cui P., Duke C., Zhang W. et al. Synthesis and NMR Characterization of the Methyl Esters of Eicosapentaenoic Acid Monoepoxides // *Chemistry and Physics of Lipids*. – 2009. – Vol. 159. – pp. 30 – 37.
118. Практикум по химии и физике полимеров. Под ред. В.Ф. Куренкова – М.: Химия, 1990. 304 с.
119. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1980. 216 с.
120. Годовская К.И., Рябина Л.В. Определение содержания эпоксигрупп в эпоксидных смолах // *Технический анализ*. – М.: Высшая школа, 1972. 425 с.
121. Eder K. Gas chromatographic analysis of fatty acid methyl esters // *Journal of Chromatography B*. – 1995. – Vol. 671. – pp. 113-131.
122. Morris L.J., Wharry D.M. Chromatographic Behavior of Isomeric Long-Chain Aliphatic Compounds. I. Thin-layer Chromatography of Some Oxygenated Fatty Acid Derivatives // *Journal of Chromatography*. – 1965. – Vol. 20. – pp. 27–37.
123. Воронов М.С., Макарова Е.М., Густякова С.И. [и др.]. Определение степени эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот растительных масел хроматографическим способом // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2015. – Т. 19. – № 7. – С. 94–96.
124. Kim M.H., Kim C.S., Lee H.W. Temperature Dependence of Dissociation Constants for Formic Acid and 2,6-Dinitrophenol in Aqueous Solutions up to 175 °C // *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions*. – 1996. – Vol. 92. – pp. 4951–4956.
125. Hong L. K., Yusop R. M., Salih N. et al. Optimization of the *in situ* Epoxidation of Linoleic Acid of *Jatropha curcas* Oil with Performic Acid // *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. – 2015. – Vol. 19. – № 1. – pp. 144–154.
126. Suzuki T., Iwamoto I., Suzuki S. // *J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem. Sect.* – 1962. – Vol. 83. – № 11. – p. 1212.

127. Timedjehdine K M., Hasseine A., Binous H. et al. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Water + Formic Acid + Solvent (Butyl Acetate, Ethyl Acetate and Isoamyl Alcohol) at  $T = 291.15$  K // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Vol. 415. – pp. 51–57.
128. Demirel G., Gehreli S. Phase Equilibrium of (Water + Formic or Acetic Acid + Ethyl Heptanoate) Ternary Liquid System at Different Temperatures // *Fluid Phase Equilibria*. – 2013. – Vol. 356. – pp. 71– 77.
129. George L., Sanchez-García E., Sander W. Matrix Isolation Infrared and ab Initio Study of Formic Acid–Acetylene Interaction: Example of  $H\cdots\pi$  and  $C-H\cdots O$  Interaction // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2003. – Vol. 107. – pp. 6850–6858.
130. Banerjee P., Bhattacharya I., Chakraborty T. Matrix Isolation Infrared Spectroscopy of an  $O-H\cdots\pi$  Hydrogen-Bonded Complex between Formic Acid and Benzene // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – Vol. 120. – № 20. – pp. 3731–3739.
131. Carvalho M. S., Mendonça M. A., Pinho D. M. M. et al. Chromatographic Analyses of Fatty Acid Methyl Esters by HPLC-UV and GC-FID // *Journal of Brazilian Chemical Society*. – 2012. – Vol. 23. – № 4. – pp. 763–769.
132. Zheng S. Q., Wen Y. X. Conformational Stability of the Propylene Oxide–Water Adduct: Direct Spectroscopic Detection of  $O-H\cdots O$  Hydrogen Bonded Conformers // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 20. – pp. 6755–6760.
133. Zheng S., Borho N., Xu Y. hiral Self-Recognition: Direct Spectroscopic Detection of the Homochiral and Heterochiral Dimers of Propylene Oxide in the Gas Phase // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 51. – pp. 17126–17131.
134. Henderson G. Heat of dimerization of formic acid by FTIR // *Journal of Chemical Education*. – 1987. – Vol. 64. – № 1. – pp. 88.
135. Marushkevich K., Siltanen M., Rasaanen M. et al. Identification of New Dimers of Formic Acid: The Use of a Continuous-Wave Optical Parametric Oscillator



in Matrix Isolation Experiments // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2011. – Vol. 2. – pp. 695–699.

136. Chen J., Brooks C. L., Scheraga H. A. Revisiting the Carboxylic Acid Dimers in Aqueous Solution: Interplay of Hydrogen Bonding, Hydrophobic Interactions, and Entropy // The Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Vol. – 112. – pp. 242–249.

137. Marushkevich K., Khriachtchev L., Rasänen M. et al. Hydrogen Bonding between Formic Acid and Water: Complete Stabilization of the Intrinsically Unstable Conformer // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 116. – pp. 2101–2108.

138. Nordstrom C. M., McGrath A. J., Thakkar A. J. Microsolvation of the formic acid dimer —  $(\text{HCOOH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$  clusters with  $n = 1, \dots, 5$  // Canadian Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 88. – pp. 736–743.

139. Campanella A., Mandagaran B. A., Campanella E. A. Partitioning of Carboxylic Acid between Oil and Water Phases. Experimental, Correlation, and Prediction // Journal of the American Oil Chemists` Society. – 2009. – Vol. 86. – pp. 513–519.

140. Seyd A. H., Lanez T., Belfar M. L. Modelling of Yield and Distribution Coefficient in a Liquid-Liquid Extraction: Effect of the Concentration of Ligand // Asian Journal of Chemistry. – 2012. – Vol. 24. – № 10. – pp. 4511–4516.

141. Demesaa A. G., Laari A., Tirronen E., Turunen I. Comparison of solvents for the recovery of low-molecular carboxylic acids and furfural from aqueous solutions // Chemical Engineering Research and Design. 2015. Vol. 93. pp. 531–540.

142. Cai W., Zhu S., Piao X. Extraction Equilibria of Formic and Acetic Acids from Aqueous Solution by Phosphate-Containing Extractants // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2001. – Vol. 46. – pp. 1472–1475.

143. Wei D., Truchon J.-F., Sirois S., Salahub D. Dimers of formic acid: Structures, stability, and double proton transfer // The Journal of Chemical Physics. – 2002. – Vol. 116. – № 14. – pp. 6028–6038.

144. George L., Sander W. Matrix isolation infrared and ab initio study of the hydrogen bonding between formic acid and water // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2004. – Vol. 60. – pp. 3225–3232.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**

Масло	Жирнокислотный состав МЭЖК, %масс										
	C <sub>16/0</sub>	C <sub>16/1</sub>	C <sub>18/0+1</sub>	C <sub>18/2</sub>	C <sub>18/3</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>20/1</sub>	C <sub>20/2</sub>	C <sub>20/3</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>18/1-ОН</sub> ***
Рапсовое "Волшебный край"*	5.7	-	50.4	39,4	3.3	1.2	-	-	-	-	-
Рыжиковое масло нерафинированное	4.9	-	16.7	17.1	37.6	-	17	2	1.7	3	-
Рапсовое рафинированное**	4.2	-	66.3	19.2	8.3	2	-	-	-	-	-
Подсолнечное	6.5	-	23.9	68.6	0.8	0.2	-	-	-	-	-
Оливковое	10.5	0.8	81.8	5.6	0.5	0.7	-	-	-	-	-
Пальмовое	46.2		45.3	7.8	0.2	0.5	-	-	-	-	-
Пальмолеин	7.5	-	92.5	-	-	-	-	-	-	-	-
Льняное	6	-	28.3	17.9	47.8	-	-	-	-	-	-
Касторовое	1.2	-	4.7	5.3	0.5	-	-	-	-	-	88.3
Соевое	9.6	-	35.6	48.5	6.3	-	-	-	-	-	-

Таблица А.1 – Жирнокислотный состав МЭЖК растительных масел, использованных в настоящей работе

\*- рапсовое масло компании «Волшебный край»<sup>TM</sup>

\*\* - рапсовое масло, предоставленное компанией ООО «АВК-Хим»

\*\*\* - рицинолевая кислота (12-гидрокси-9-цис-олеиновая кислота)

Кроме того, в работе использовались МЭЖК следующих масел (жирнокислотный состав, % масс):

– кокосового (C<sub>6/0</sub> – 6,0; C<sub>8/0</sub> – 7,9; C<sub>8/1</sub> – 0,2; C<sub>10/0</sub> – 10,5; C<sub>12/0</sub> – 66,9; C<sub>14/0</sub> – 6,3; C<sub>16/0</sub> – 0,8; C<sub>18/0+1</sub> – 0,6; C<sub>18/2</sub> – 0,4);

– пальмоядрового (C<sub>6/0</sub> – 5,3; C<sub>6/1</sub> – 0,1; C<sub>8/0</sub> – 3,2; C<sub>8/1</sub> – 0,06; C<sub>10/0</sub> – 3,2; C<sub>10/1</sub> – 0,03; C<sub>12/0</sub> – 45,6; C<sub>12/1</sub> – 0,03; C<sub>14/0</sub> – 14,1;

C<sub>16/0</sub> – 8,8; C<sub>18/0+1</sub> – 15,4; C<sub>18/2</sub> – 3,7; C<sub>18/3</sub> – 0,3; C<sub>20/0</sub> – 0,2).

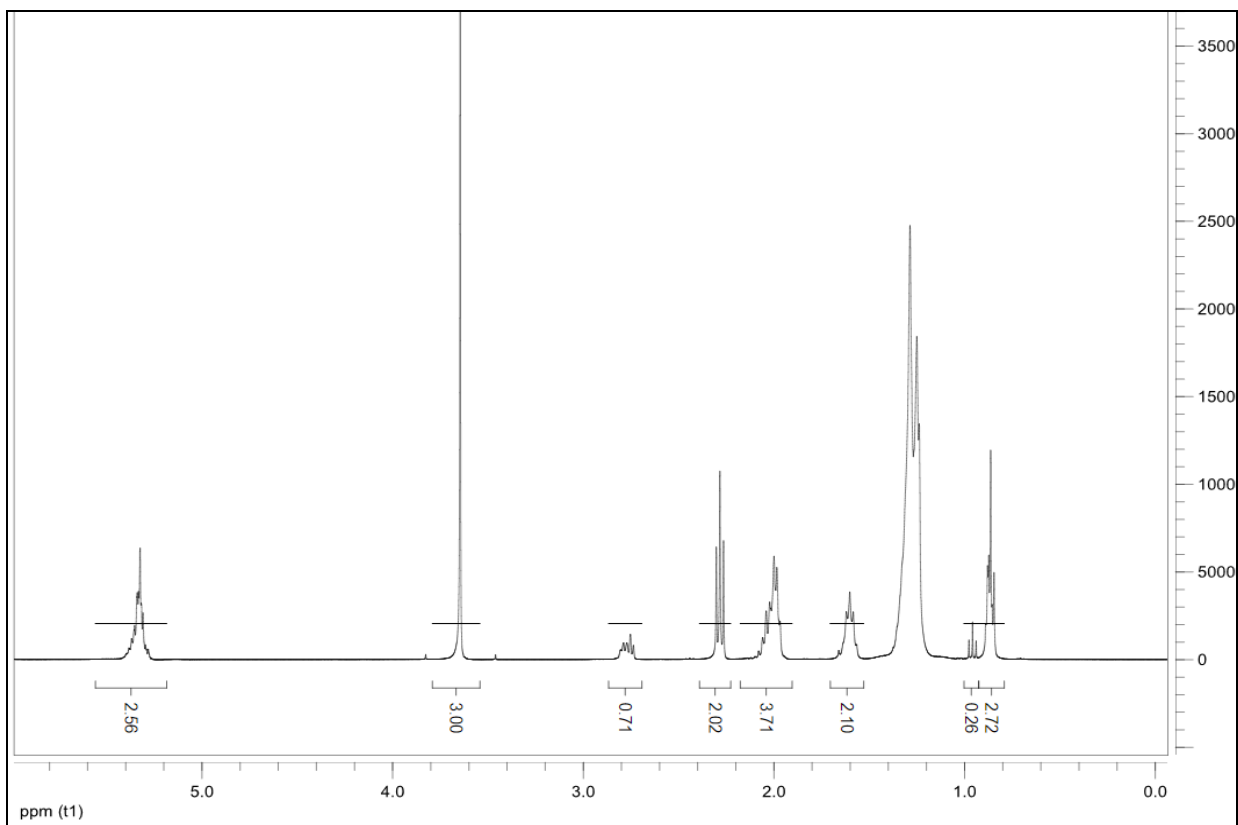


Рисунок А.1 – ПМР-спектр исходных МЭЖК рапсового масла

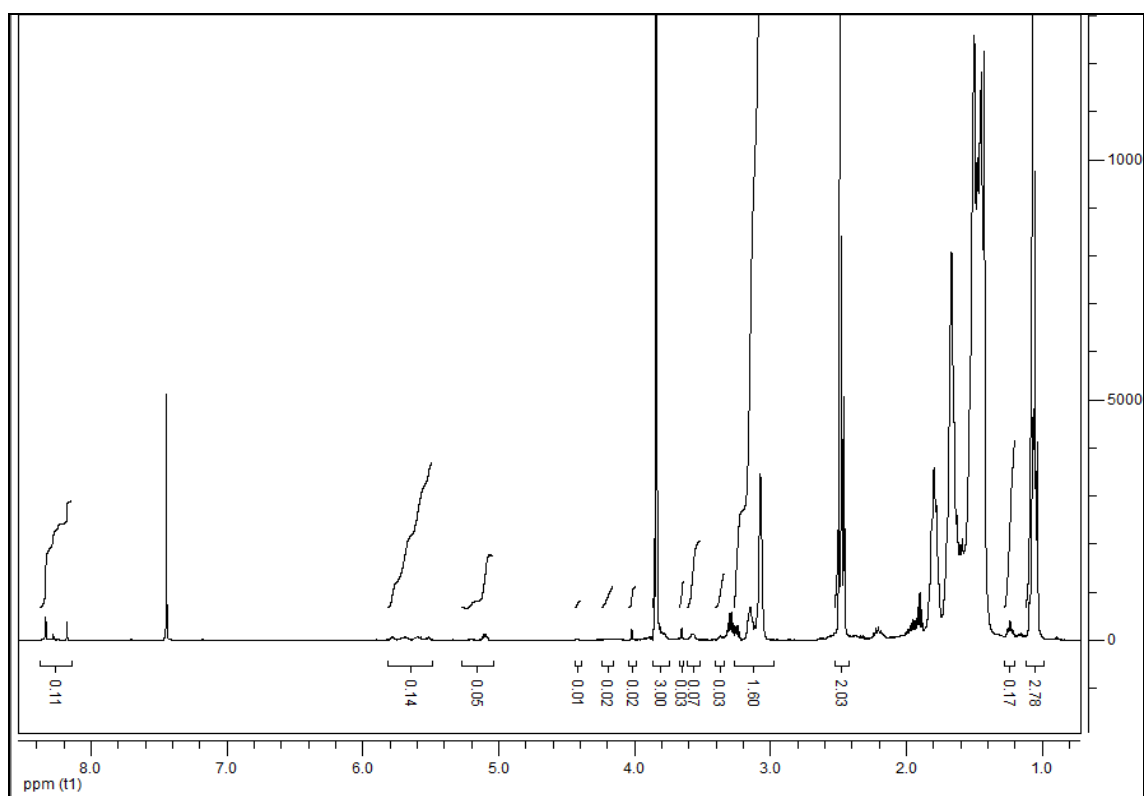


Рисунок А.2 – ПМР-спектр эпоксирированного МЭЖК рапсового масла при температуре 50°С (время синтеза - 8 ч)

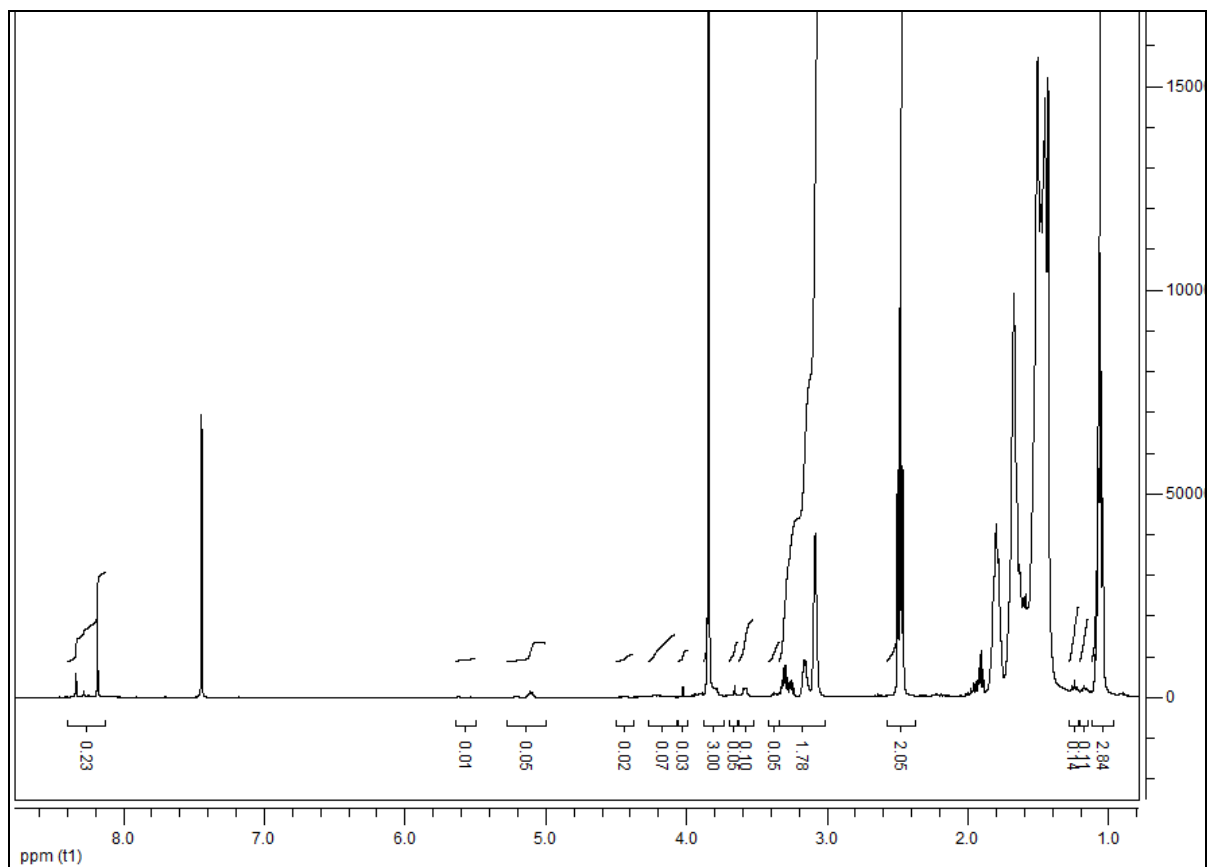


Рисунок А.3 – ПМР-спектр эпоксирированного МЭЖК рапсового масла при температуре 60°C (время синтеза - 8 ч)

## **Приложение Б**

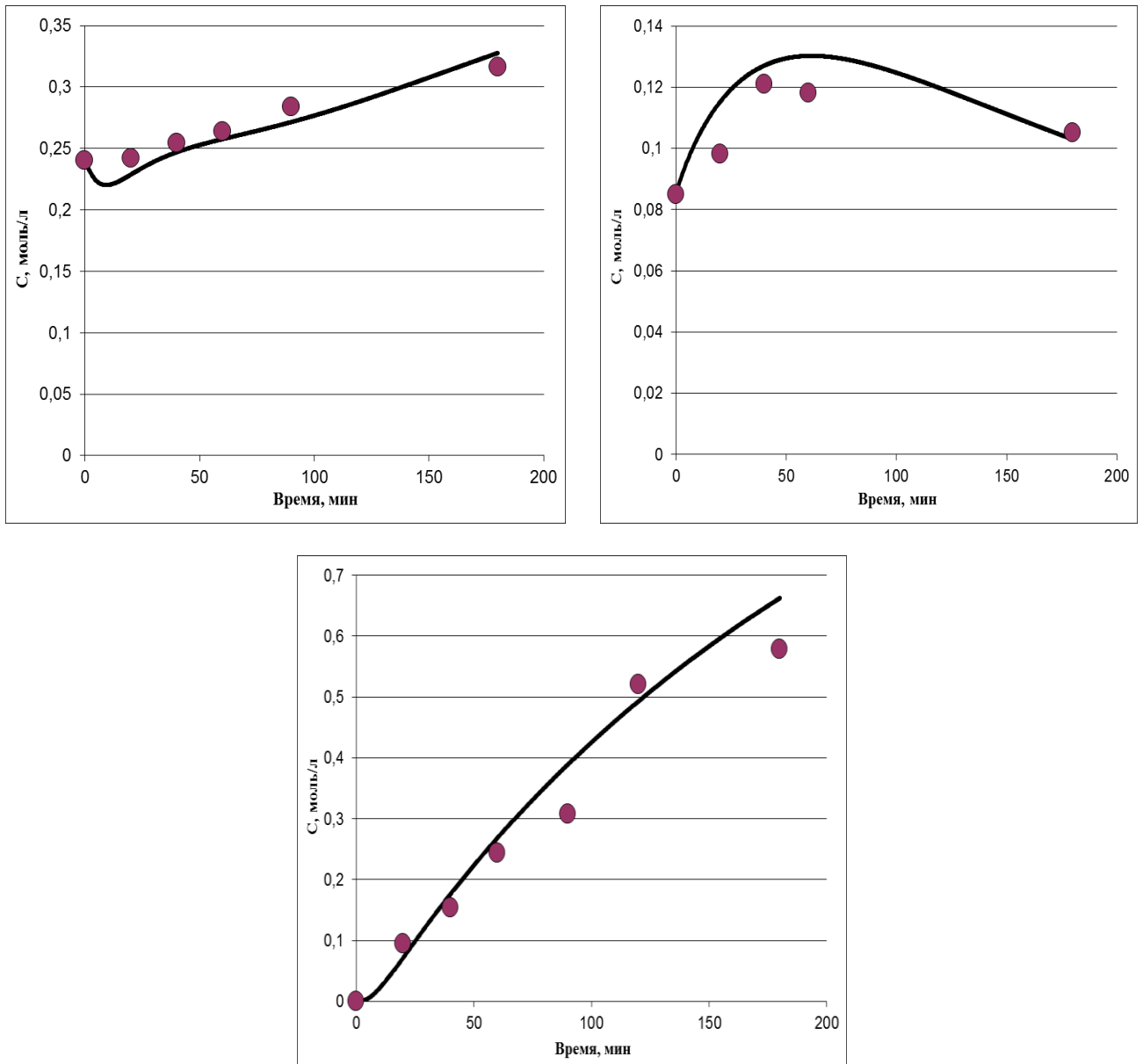


Рисунок Б.1 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе МК (слева), ПВ (справа) и эпоксидов (снизу) во времени при эпоксидировании МЭЖК подсолнечного масла при 30°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))



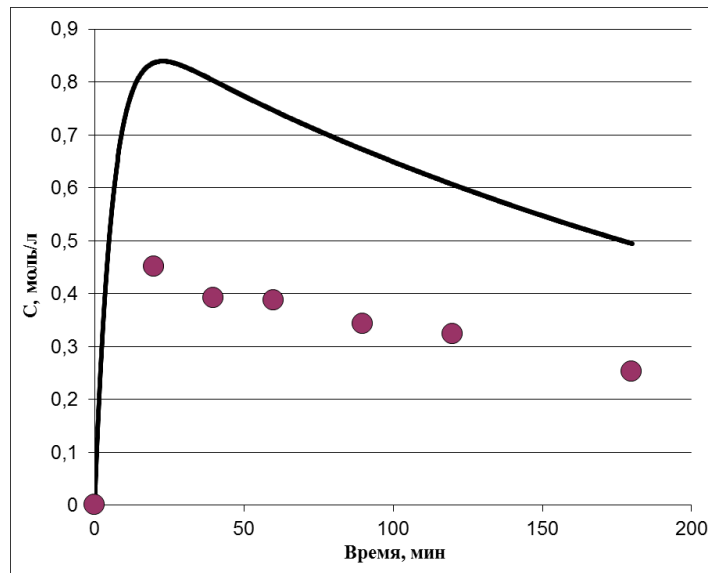
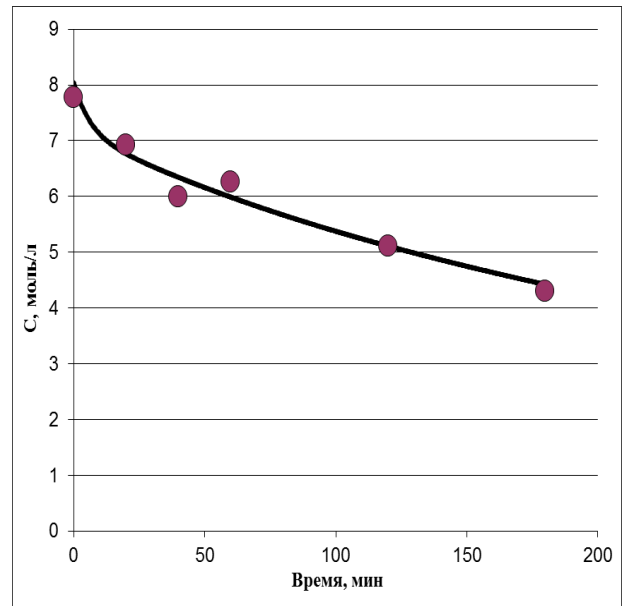
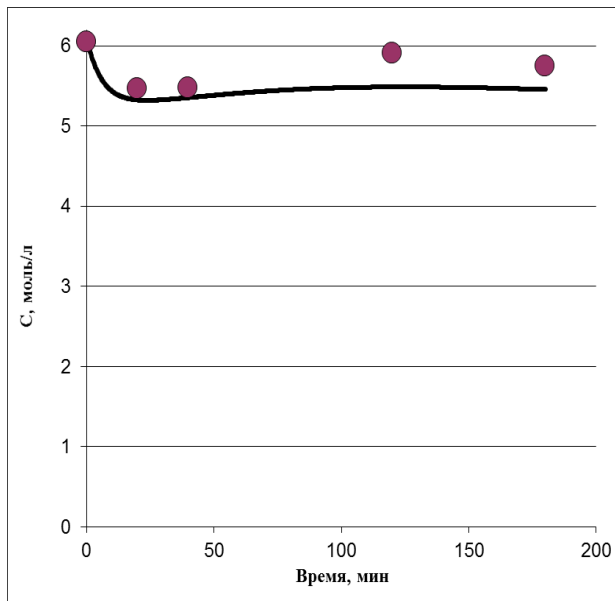


Рисунок Б.2 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе МК (слева), ПВ (справа) и НМК (снизу) во времени при эпоксидировании МЭЖК подсолнечного масла при 30°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

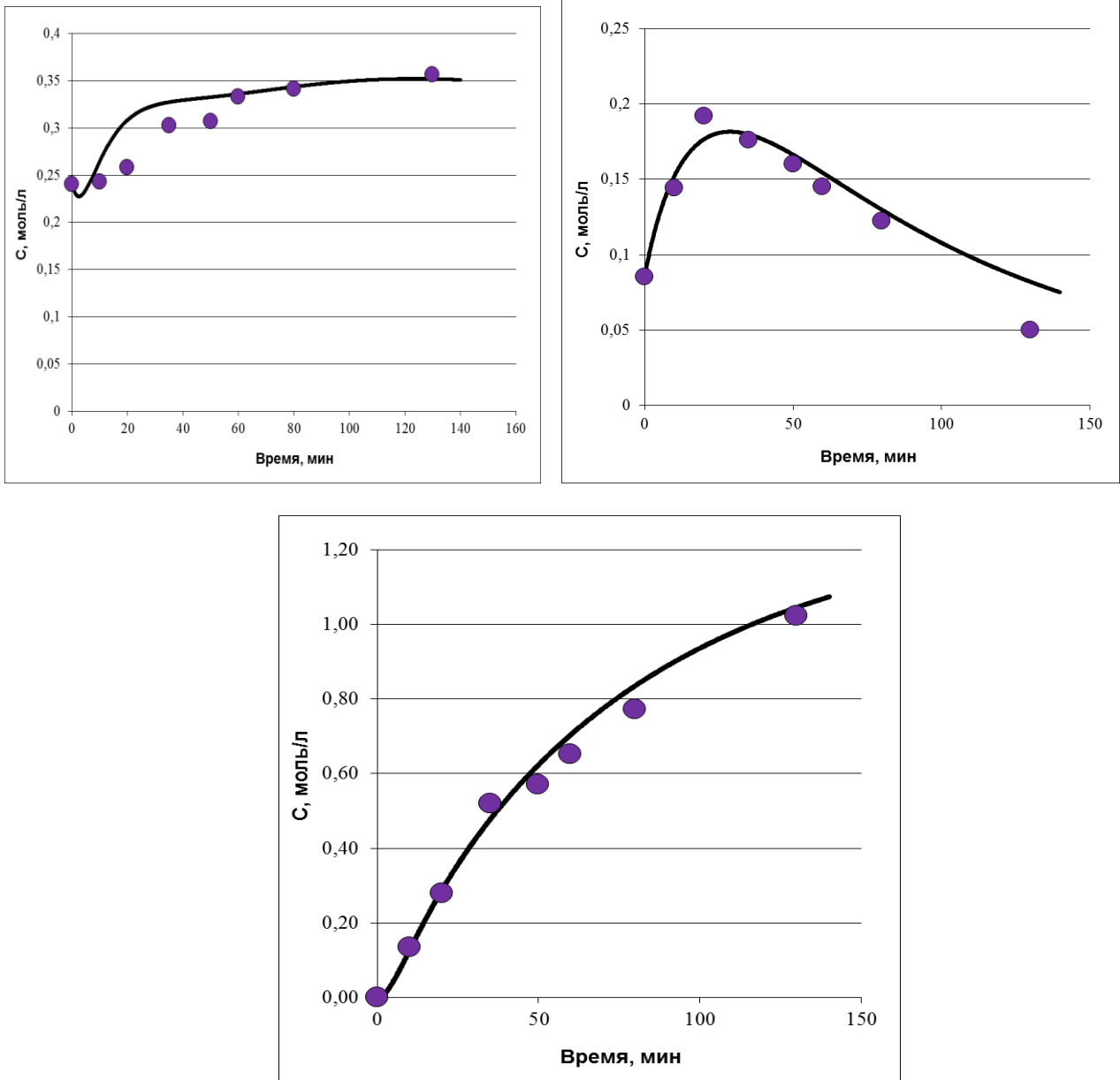


Рисунок Б.3 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе МК (слева), ПВ (справа) и эпоксидов (снизу) во времени при эпоксидировании МЭЖК подсолнечного масла при 50°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

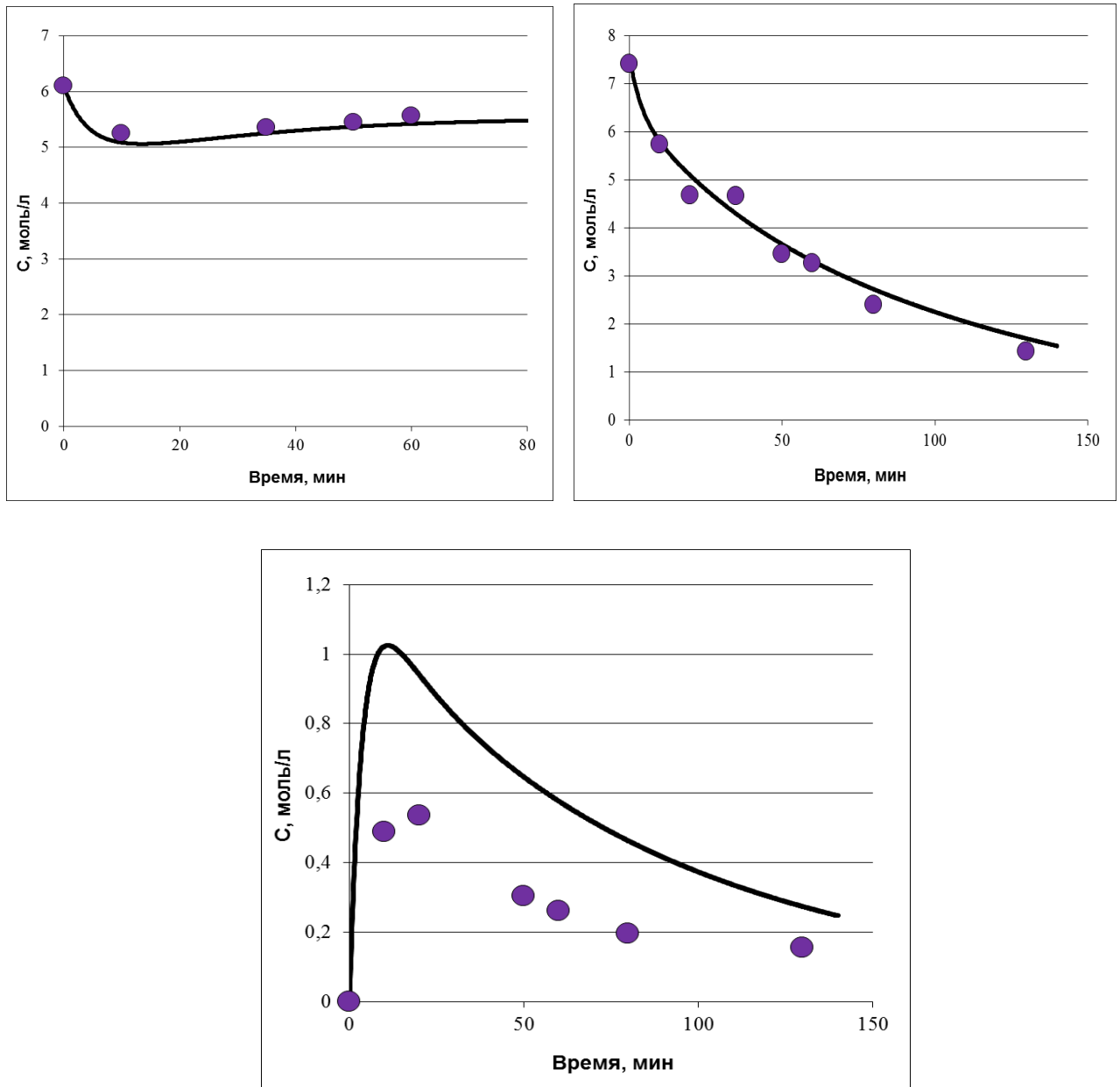


Рисунок Б.4 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе МК (слева), ПВ (справа) и НМК (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК подсолнечного масла при  $50^{\circ}\text{C}$ . Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

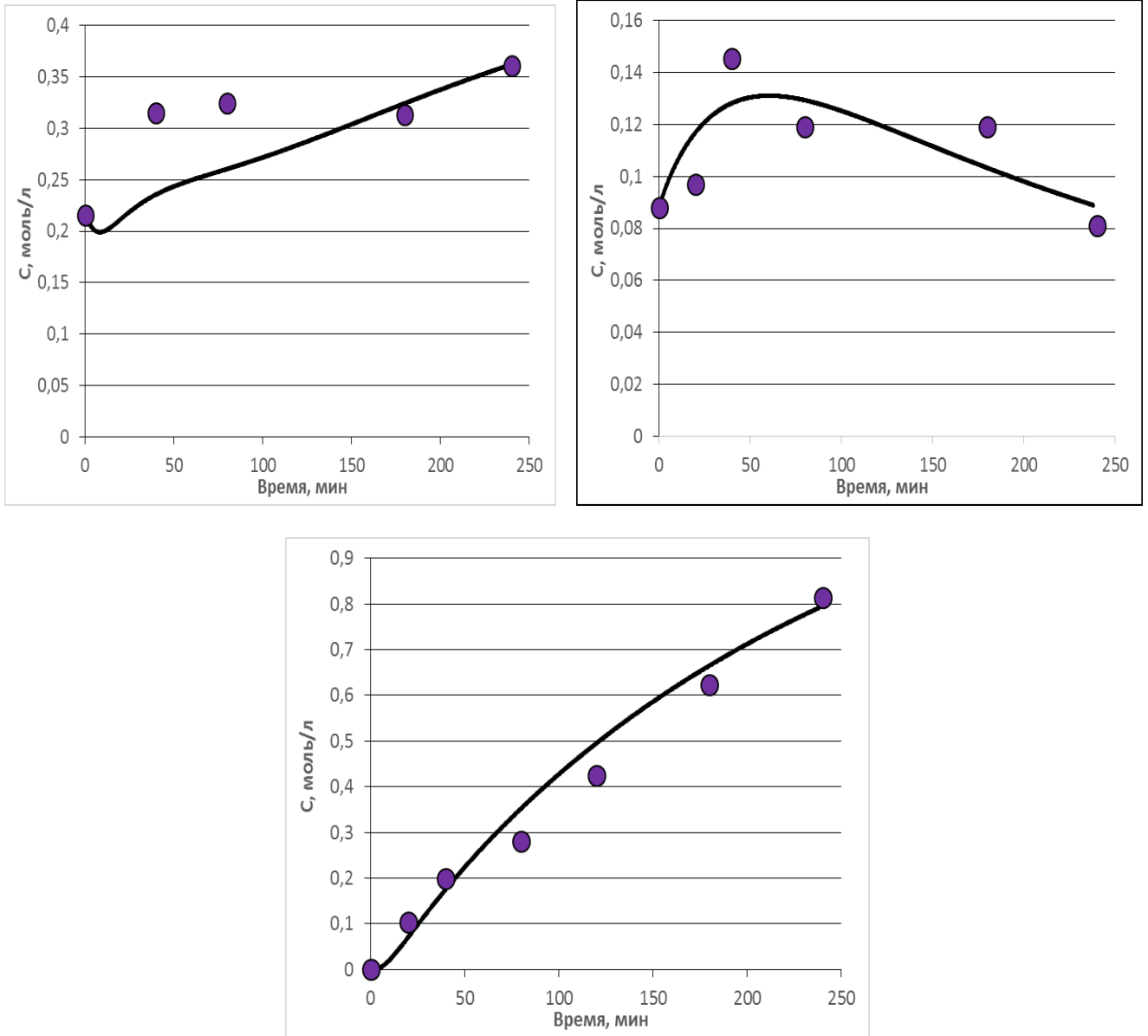


Рисунок Б.5 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе МК (слева), ПВ (справа) и эпоксидов (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК рапсового масла при 30°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

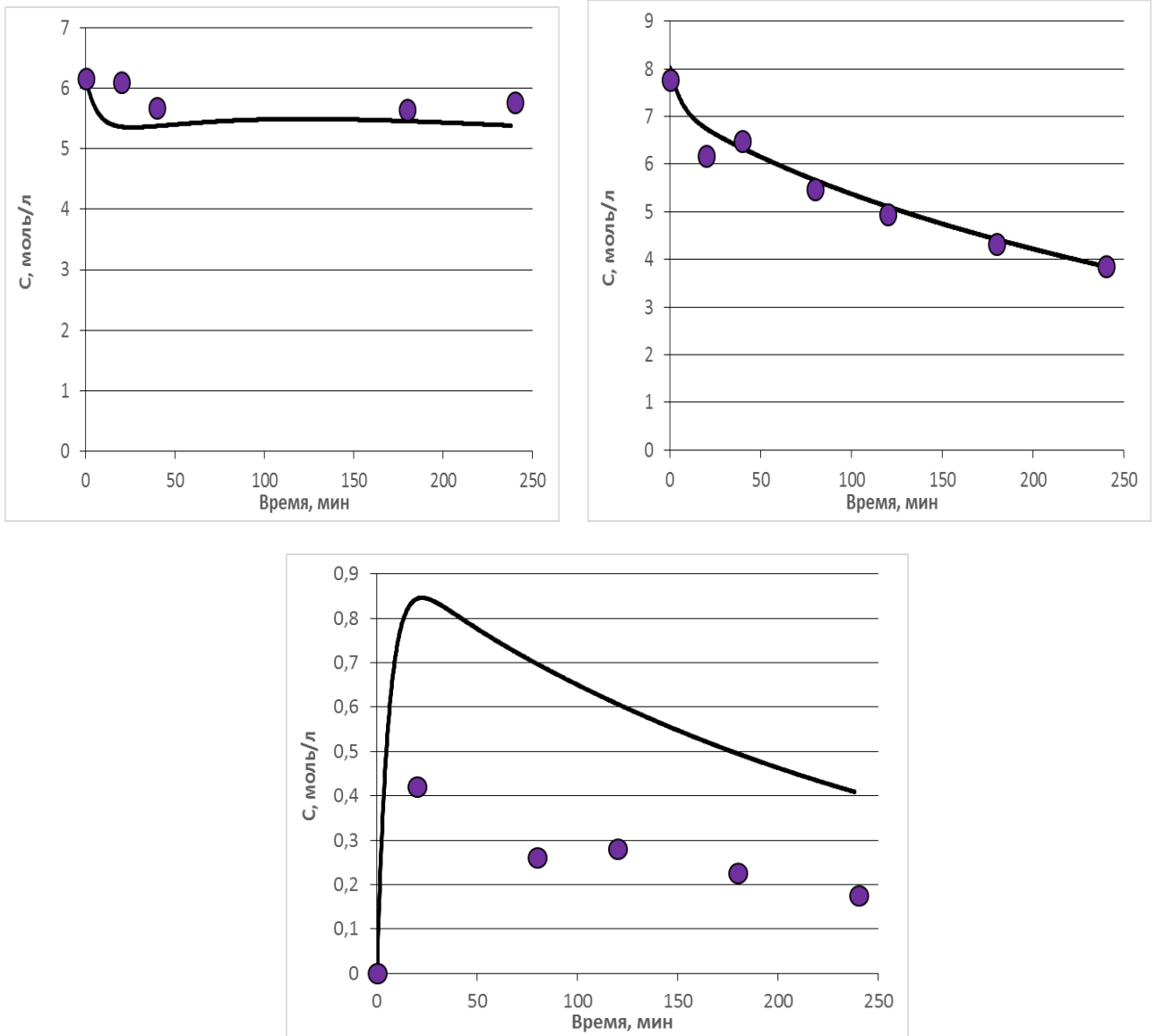


Рисунок Б.6 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе МК (слева), ПВ (справа) и НМК (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК рапсового масла при  $30^{\circ}\text{C}$ . Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

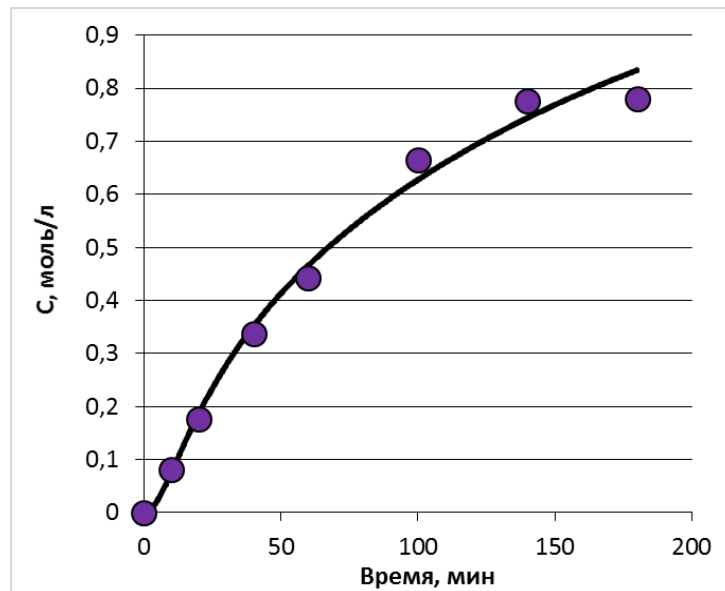
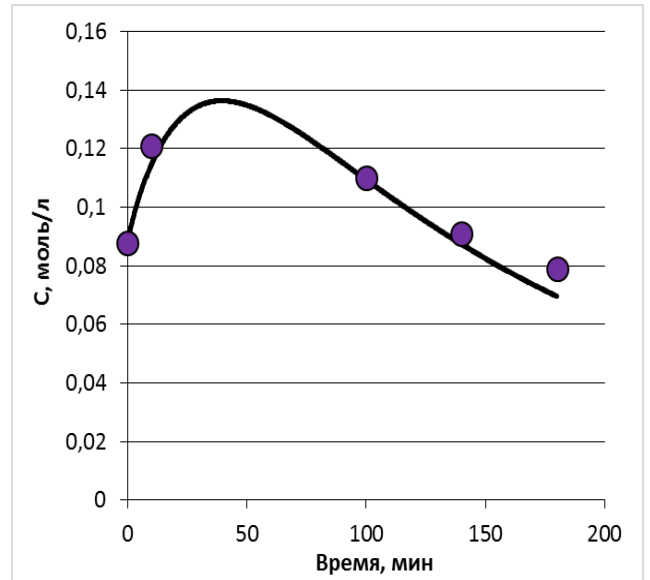
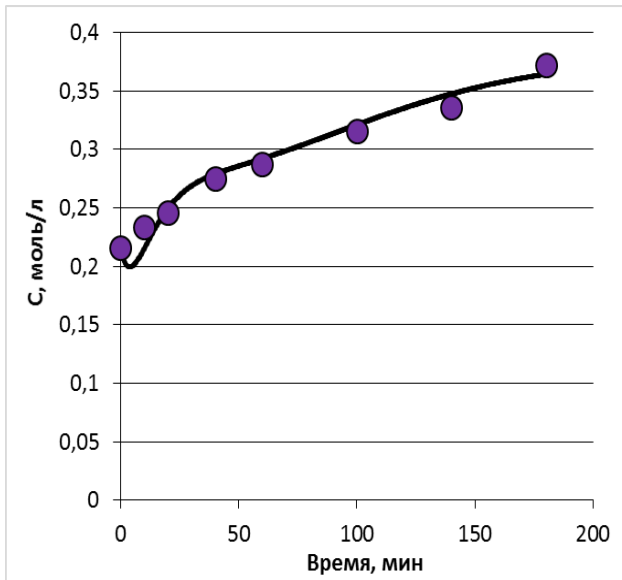


Рисунок Б.7 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе МК (слева), ПВ (справа) и эпоксидов (снизу) во времени при эпоксидировании МЭЖК рапсового масла при 40°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

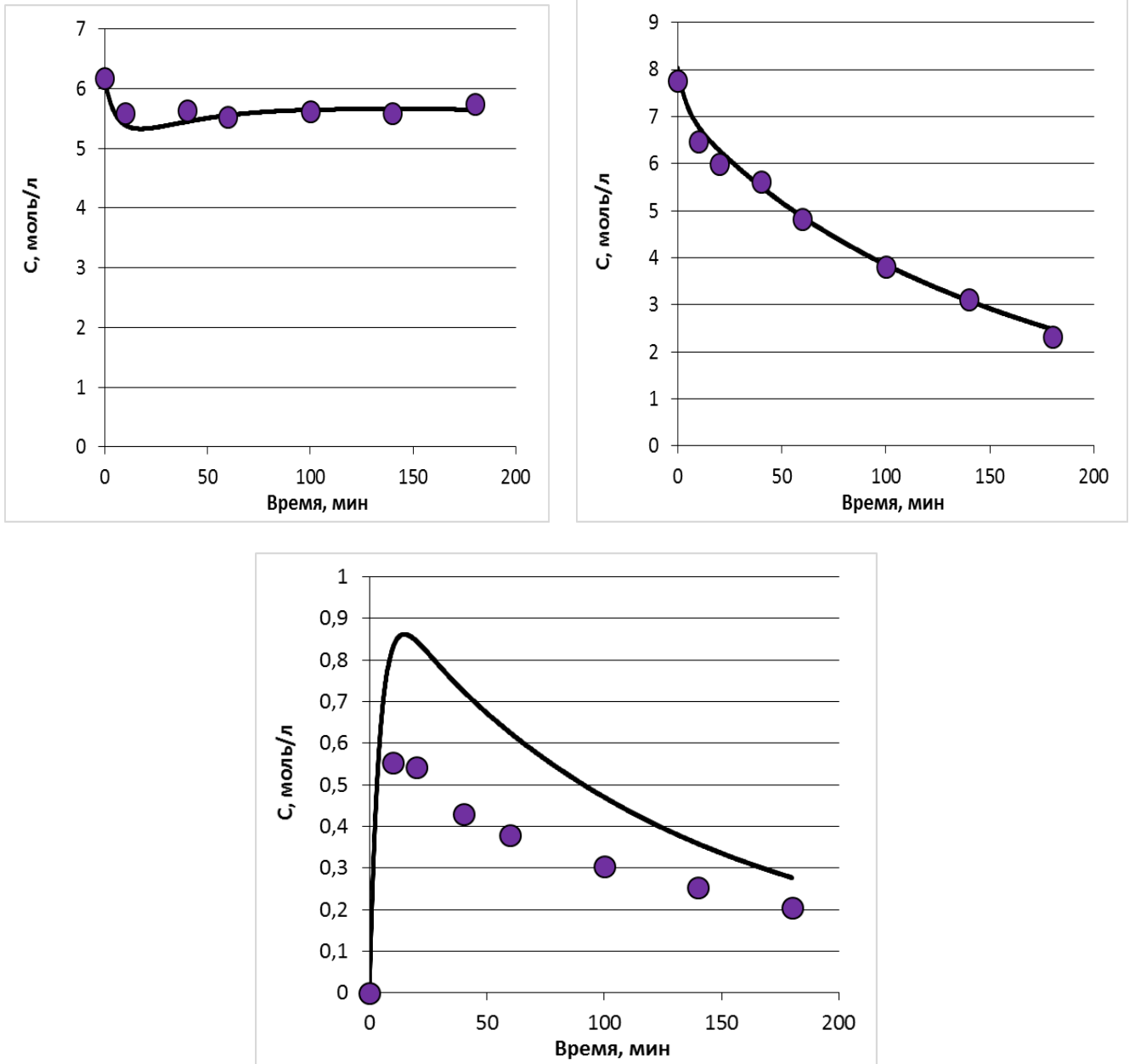


Рисунок Б.8 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе МК (слева), ПВ (справа) и НМК (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК рапсового масла при 40°С. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

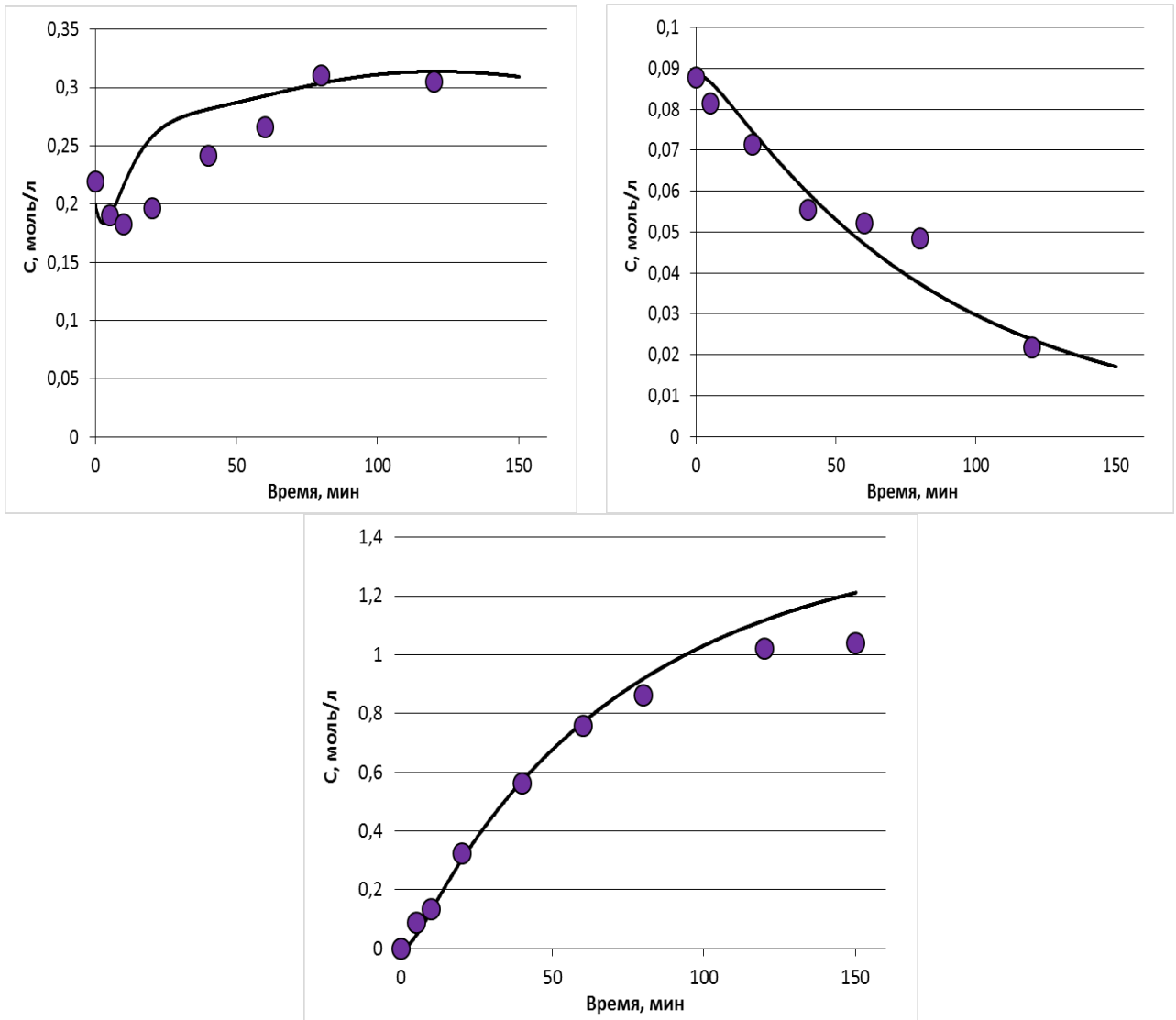


Рисунок Б.9 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе МК (слева), ПВ (справа) и эпоксидов (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК рапсового масла при 50°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))



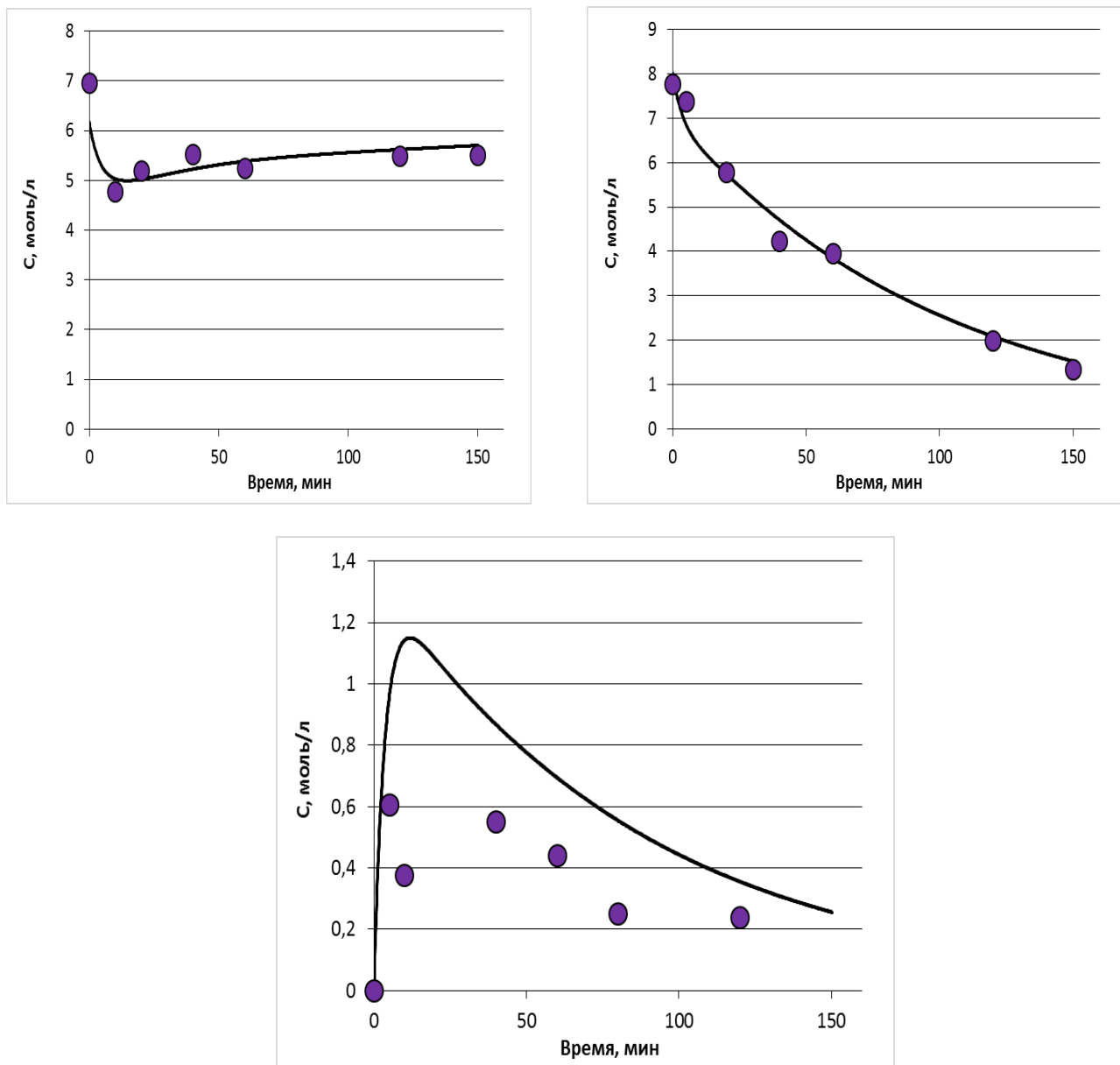


Рисунок Б.10 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе МК (слева), ПВ (справа) и НМК (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК рапсового масла при 50°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

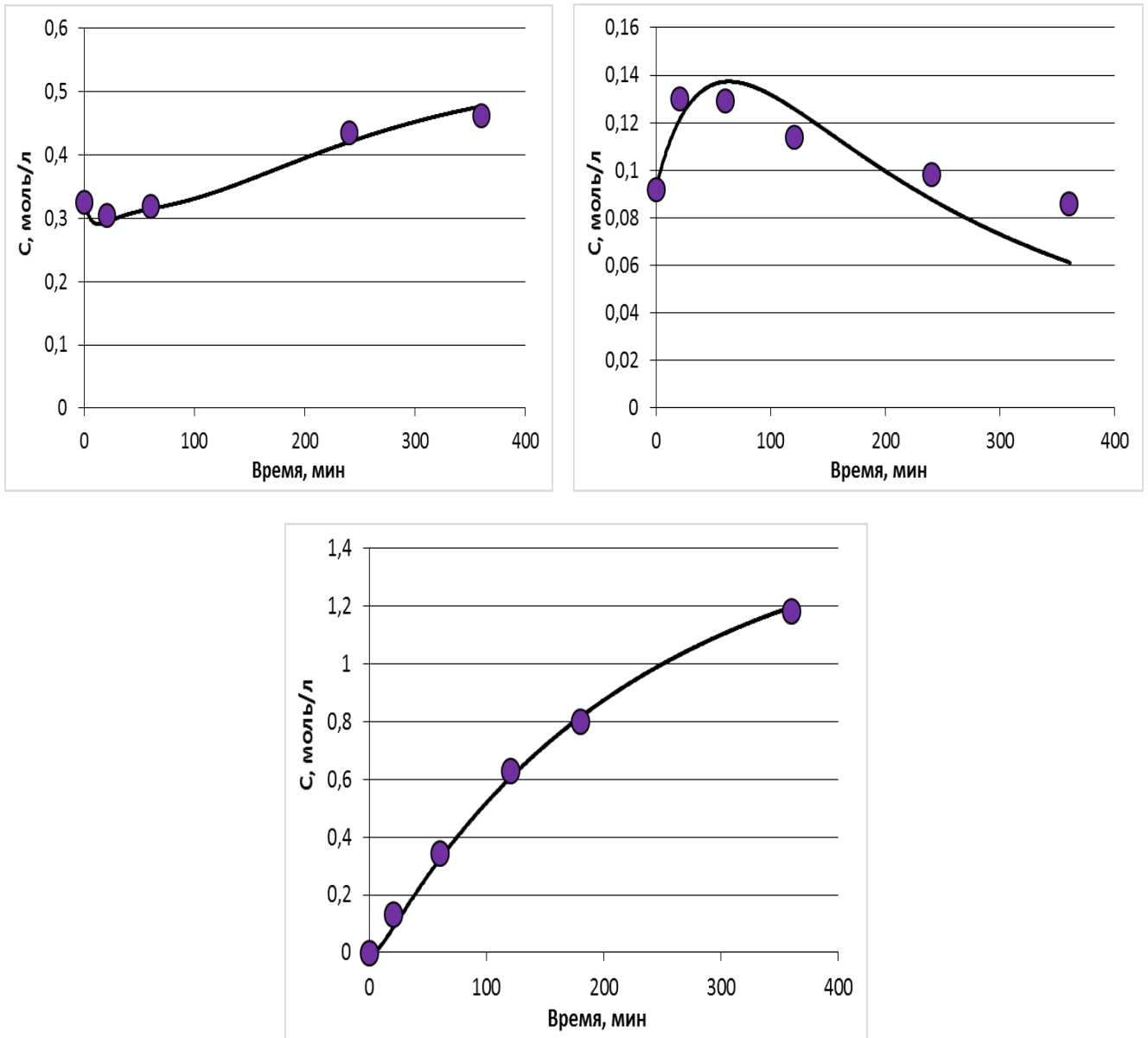


Рисунок Б.11 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе МК (слева), ПВ (справа) и эпоксидов (снизу) во времени при эпоксидировании МЭЖК льняного масла при 30°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

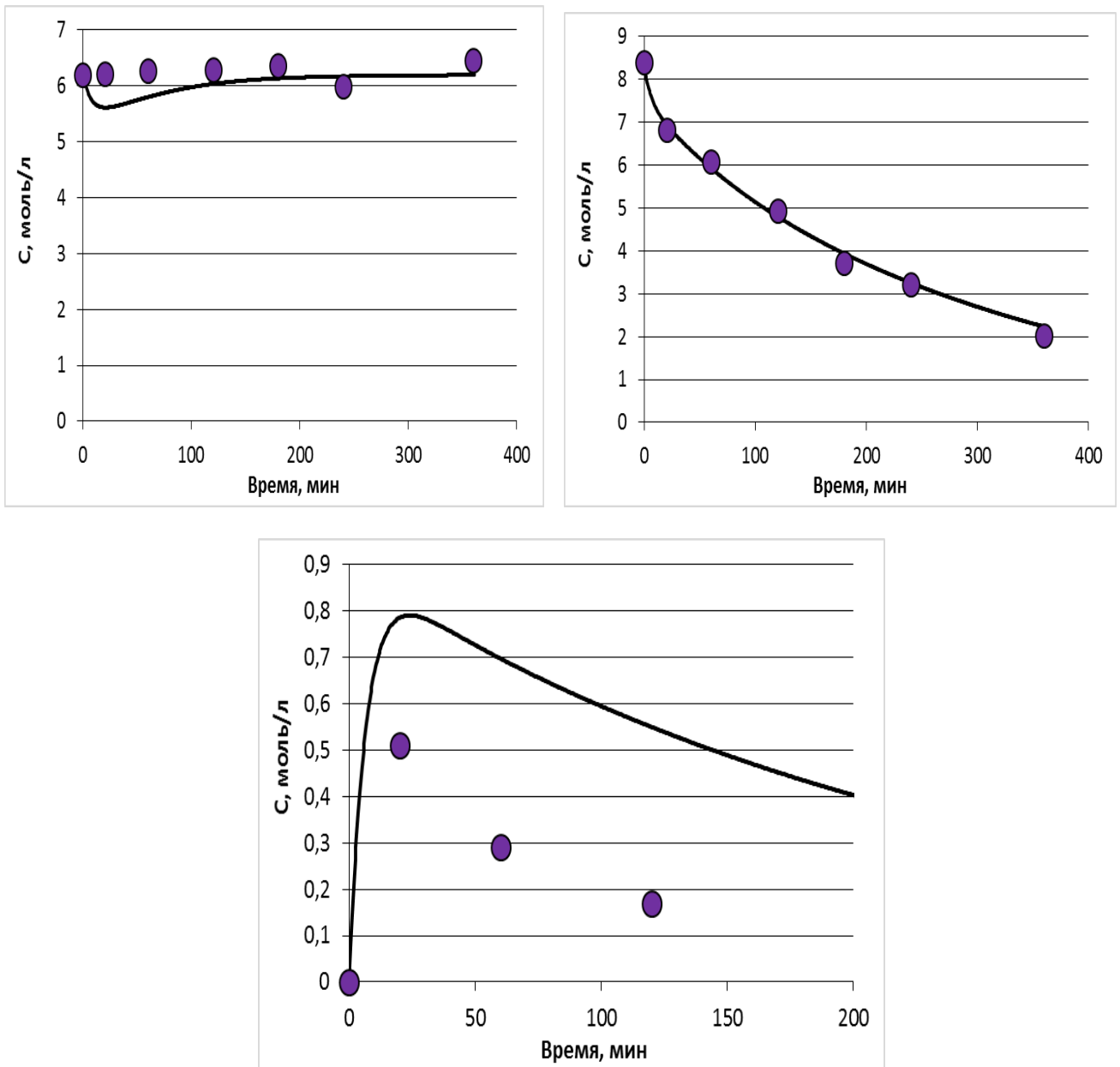


Рисунок Б.12 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе МК (слева), ПВ (справа) и НМК (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК льняного масла при 30°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

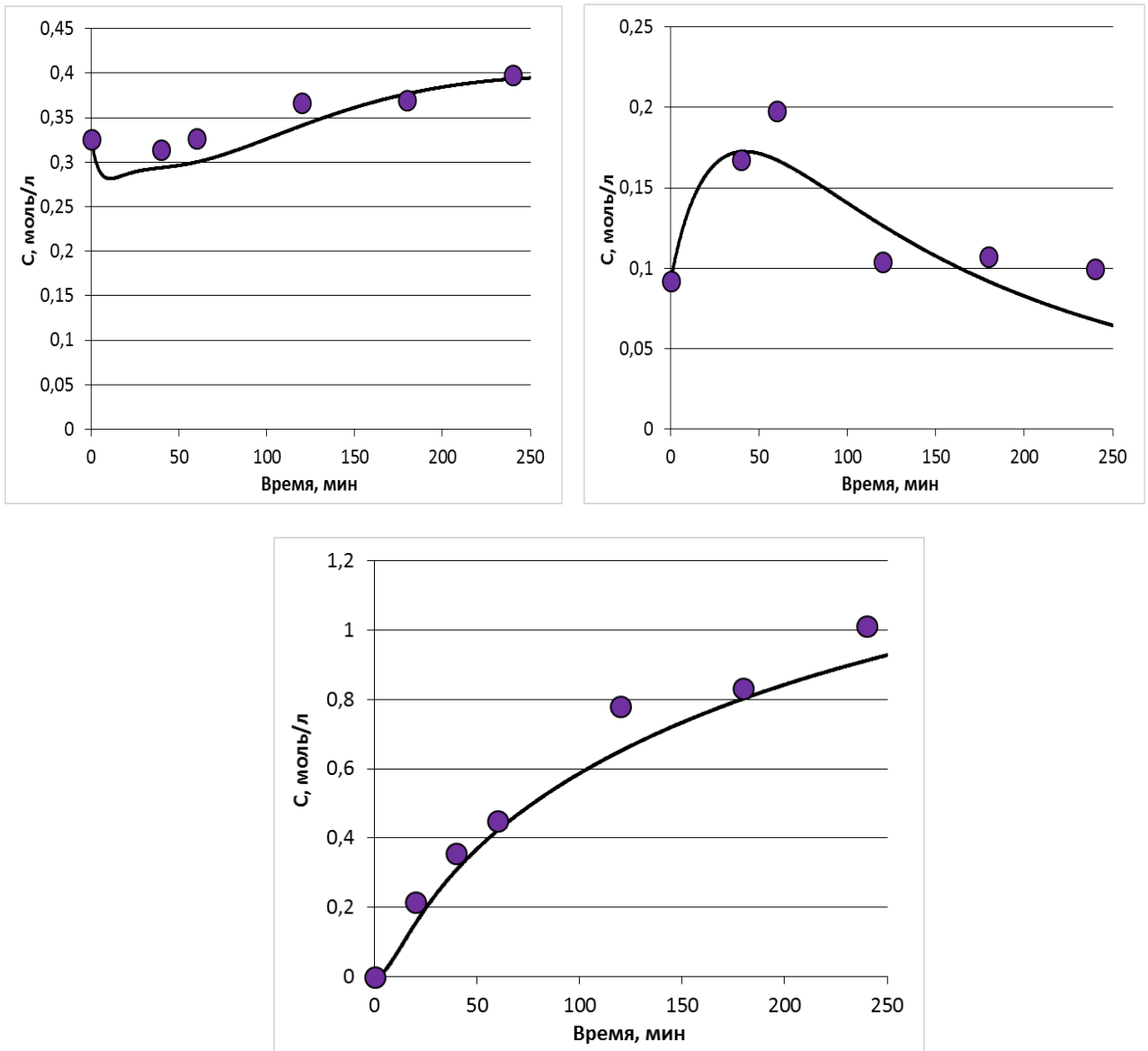


Рисунок Б.13 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе МК (слева), ПВ (справа) и эпоксидов (снизу) во времени при эпоксидировании МЭЖК льняного масла при 40°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

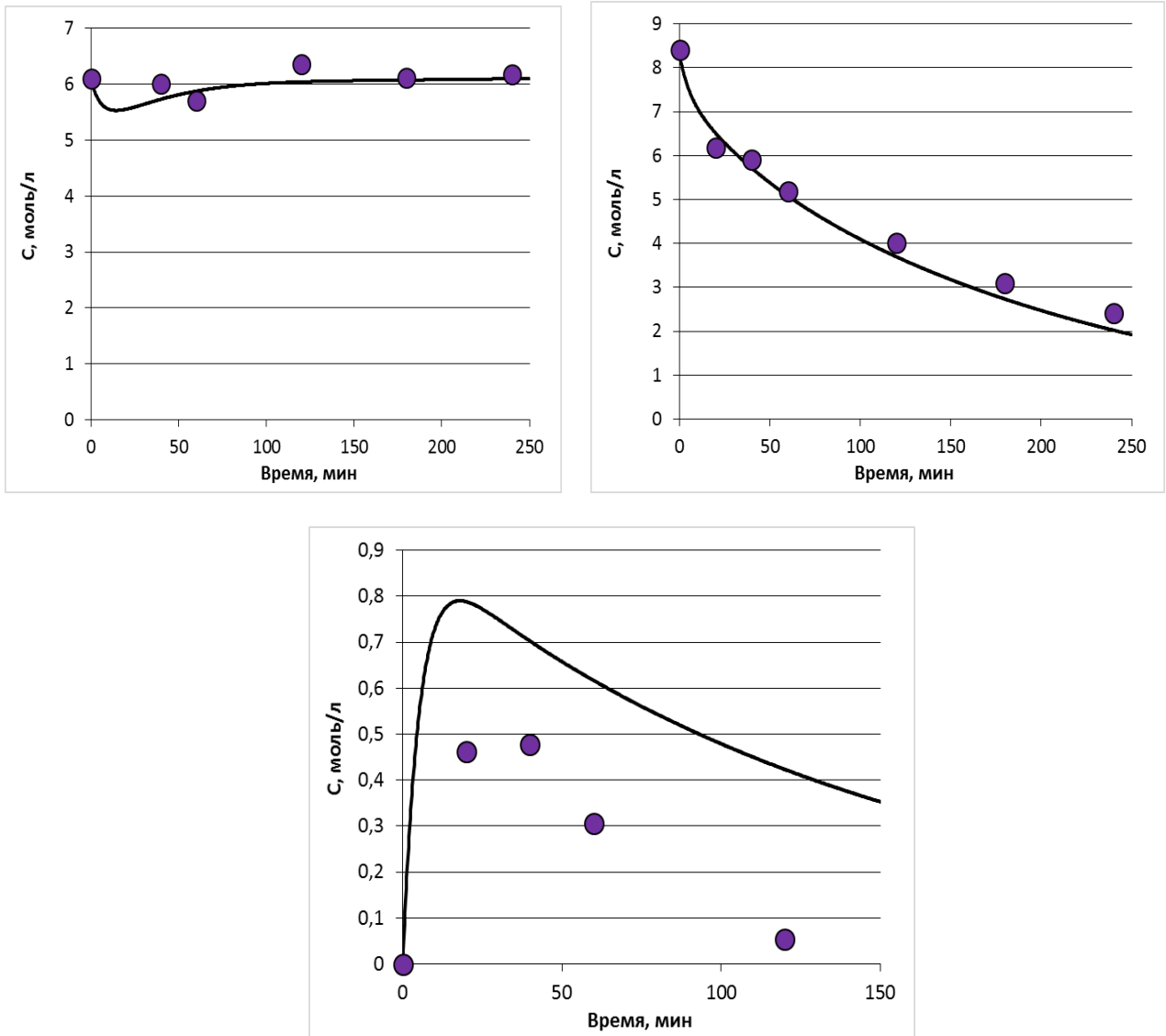


Рисунок Б.14 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе МК (слева), ПВ (справа) и НМК (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК льняного масла при 40°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

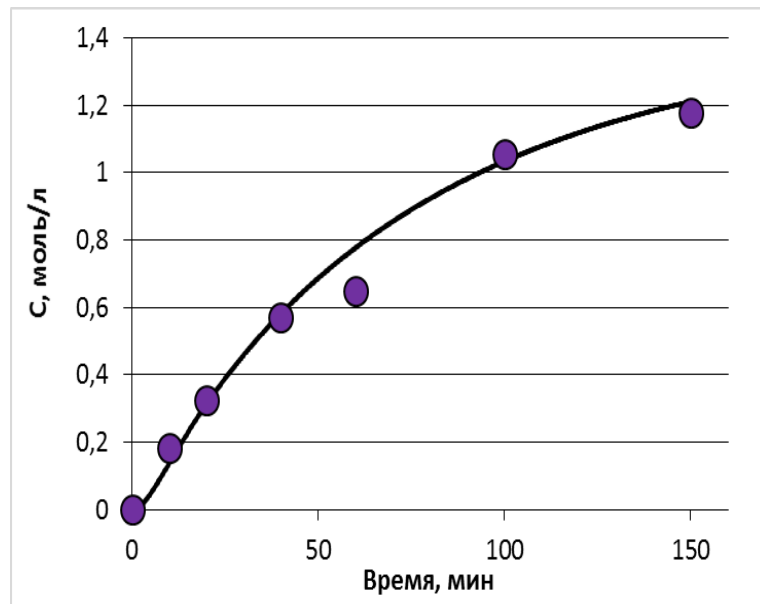
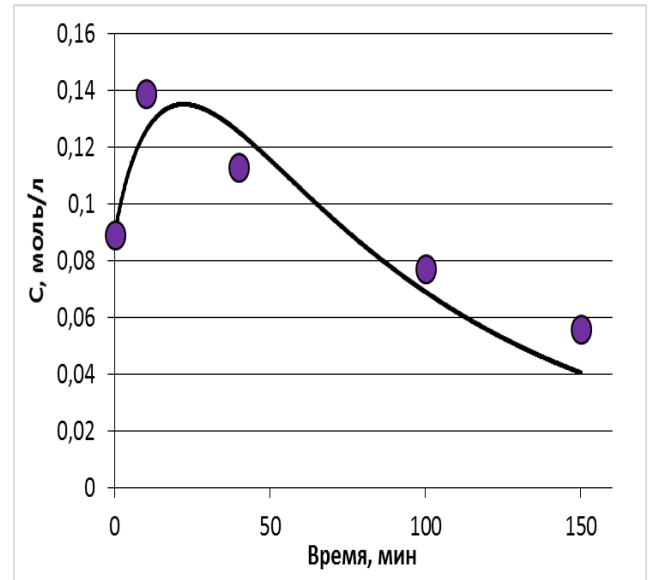
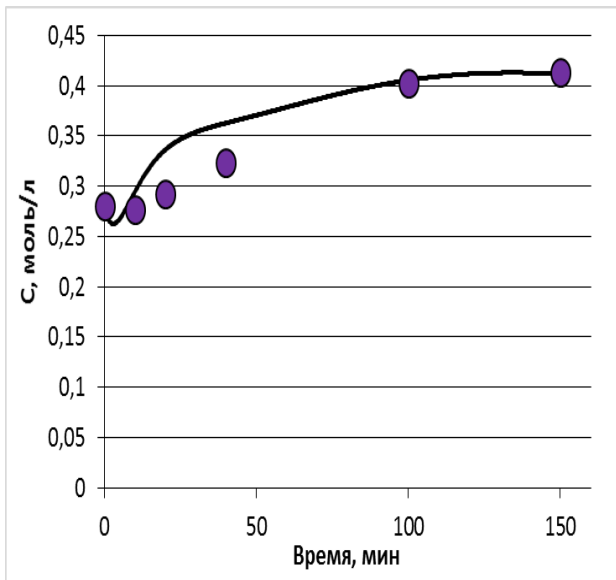


Рисунок Б.15 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе МК (слева), ПВ (справа) и эпоксидов (снизу) во времени при эпоксидировании МЭЖК льняного масла при 50°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

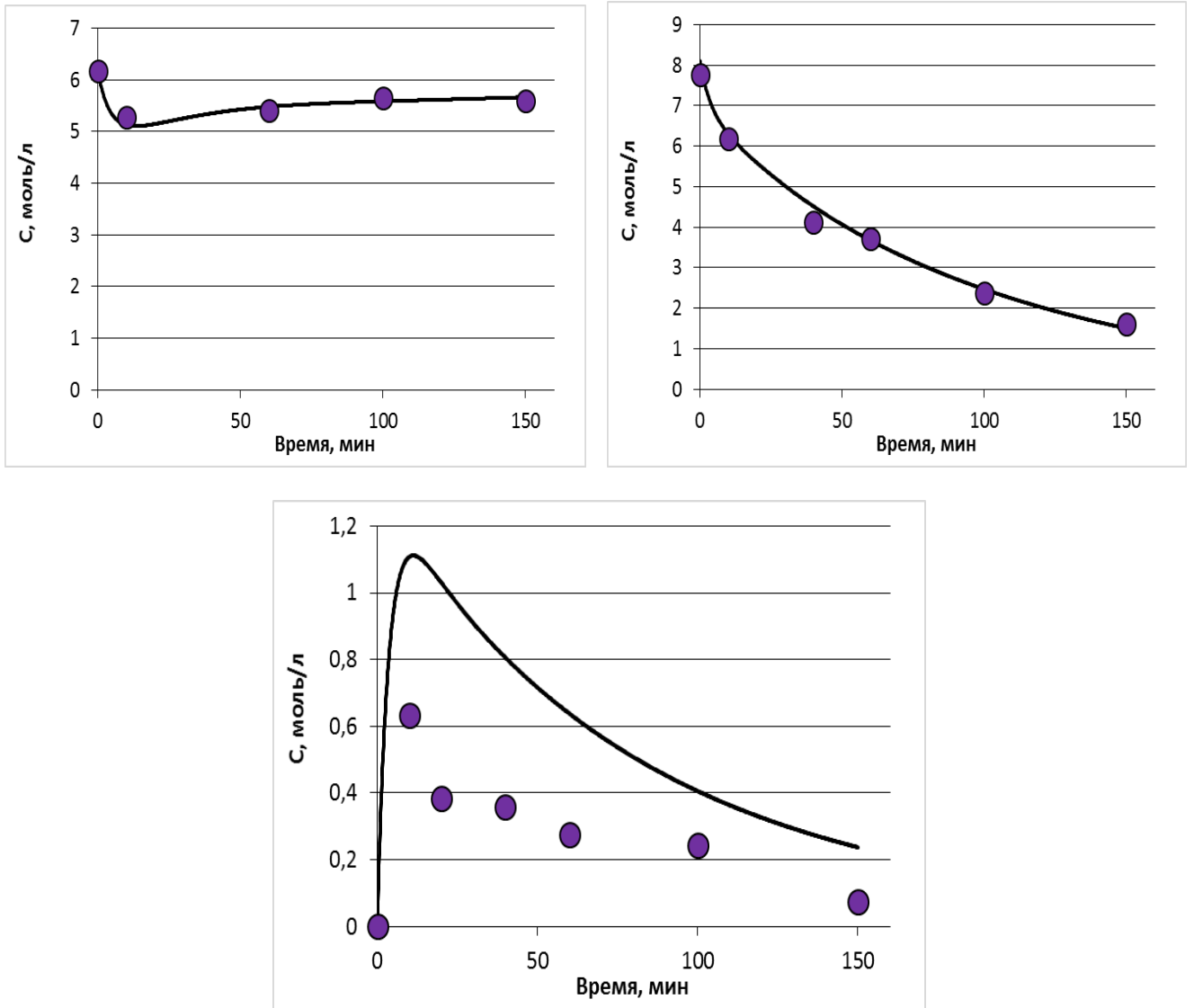


Рисунок Б.16 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе МК (слева), ПВ (справа) и НМК (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК льняного масла при 50°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.12) – (4.24))

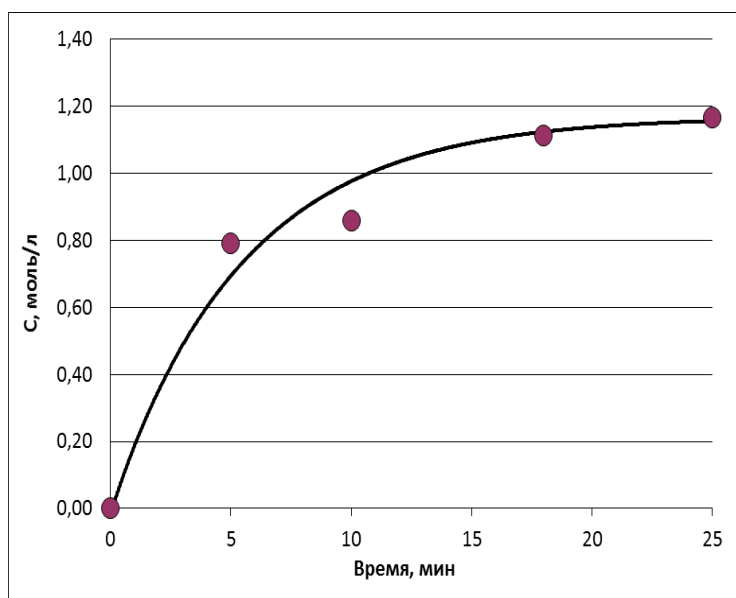
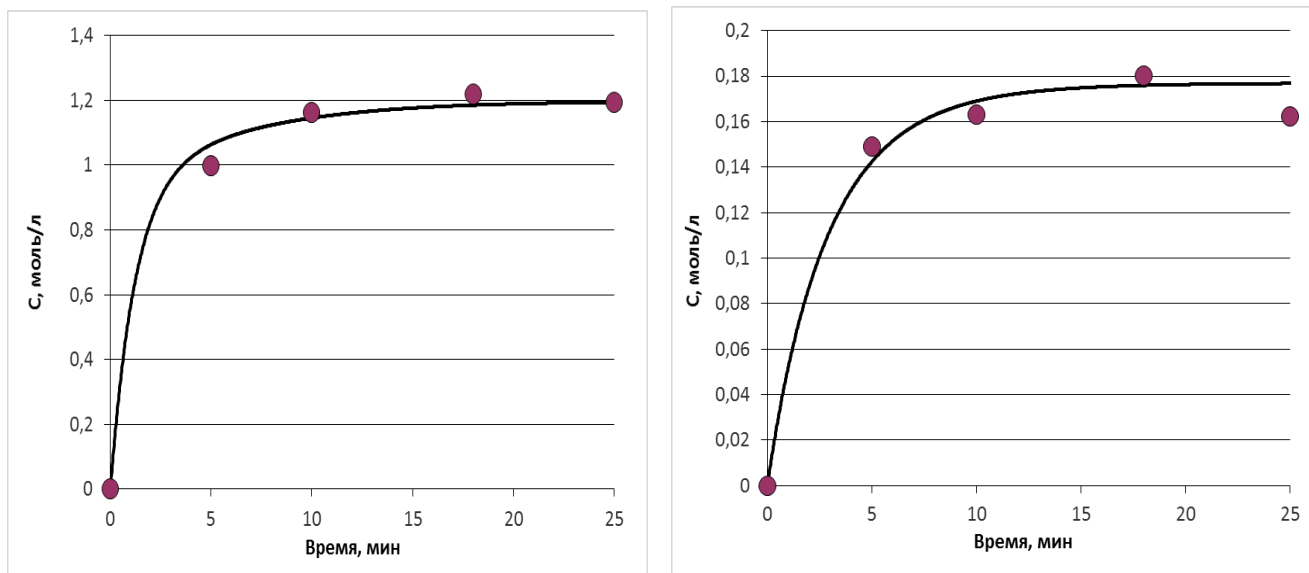


Рисунок Б.17 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе УК (верхний слева), ПВ (верхний справа), эпоксидов (внизу) во времени при эпоксидировании МЭЖК рапсового масла при 40°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.36) – (4.47))



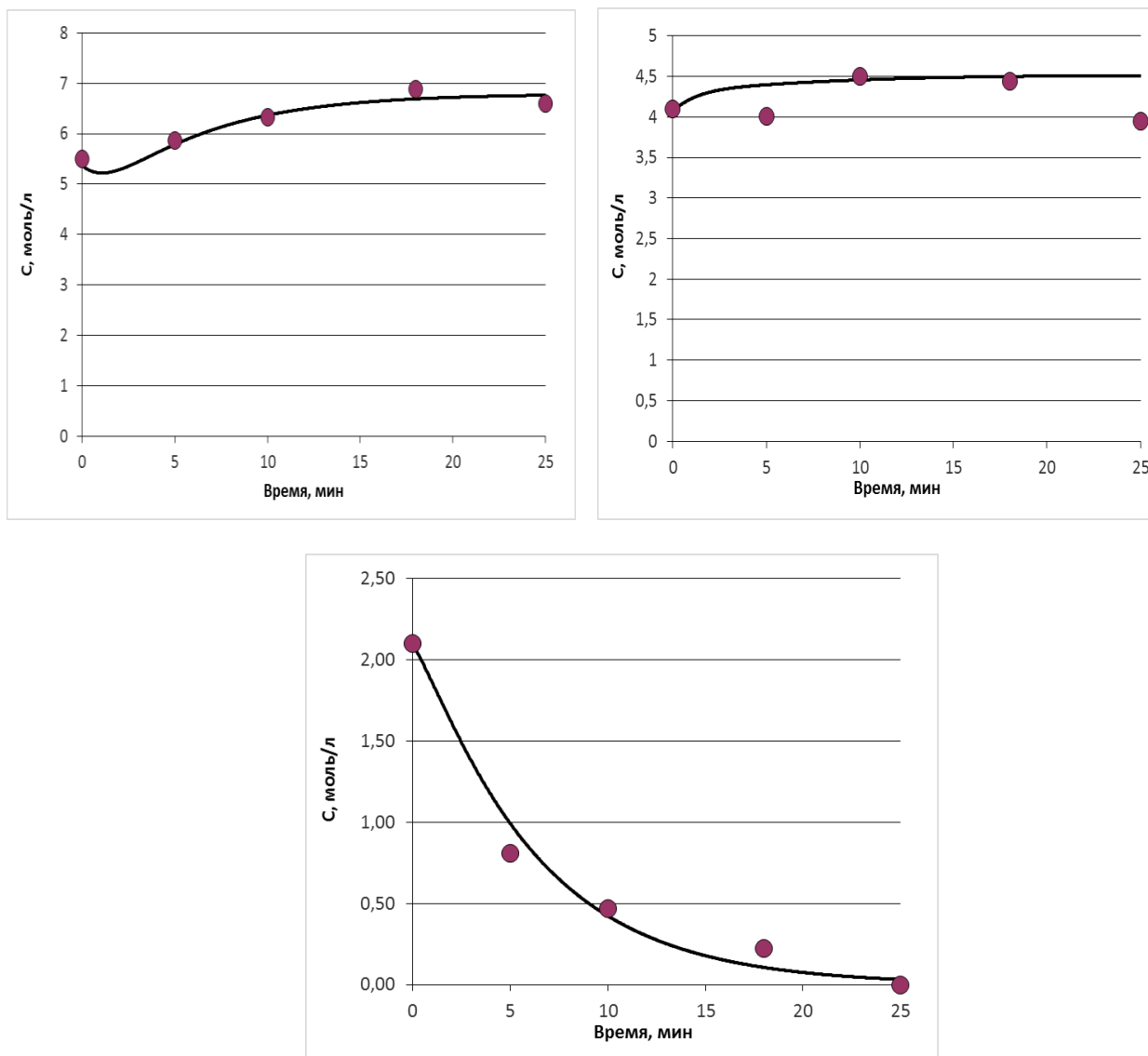


Рисунок Б.18 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе УК (слева), ПВ (справа) и НУК (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК рапсового масла при 40°C. Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.36) – (4.47))

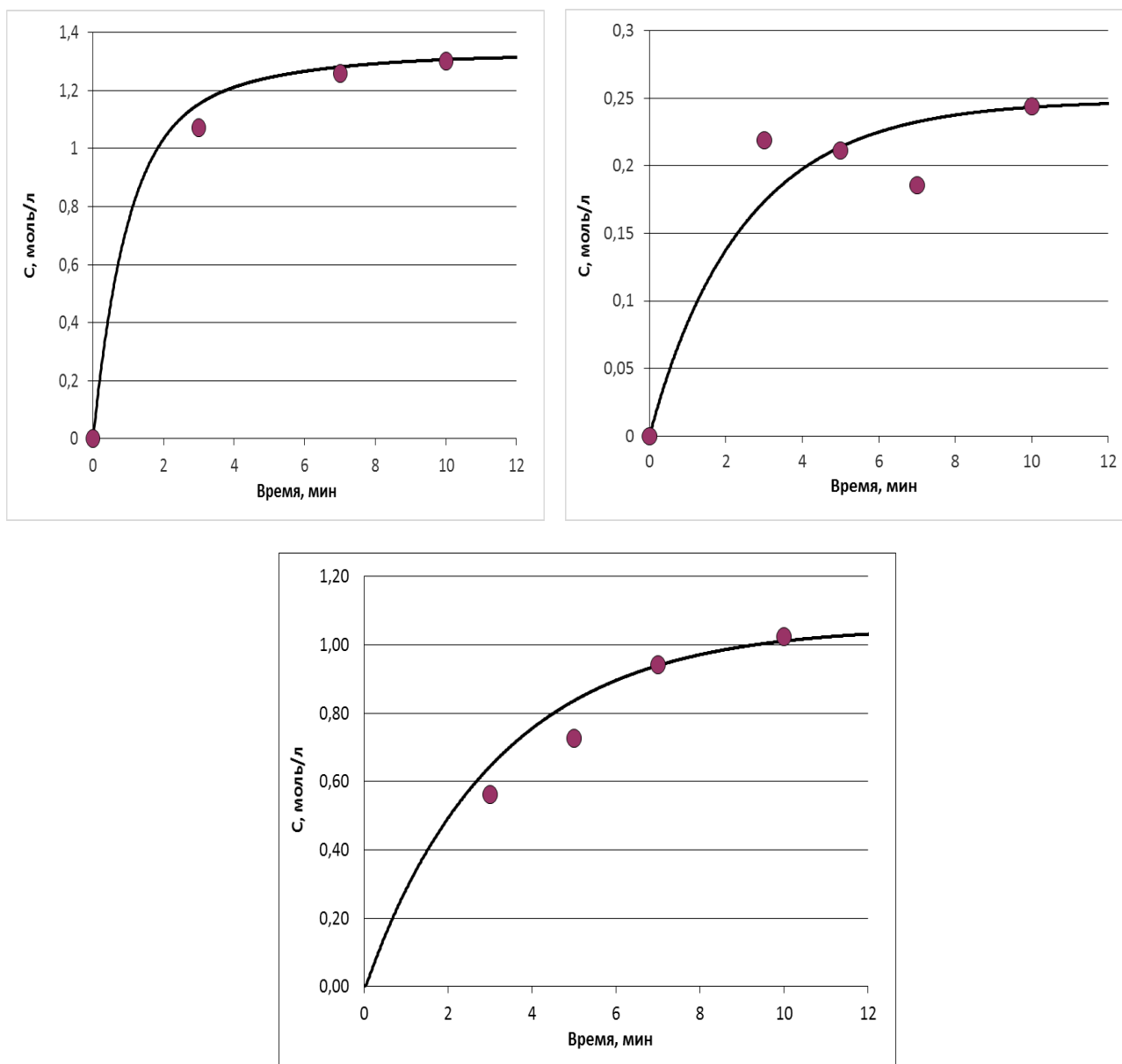


Рисунок Б.19 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в органической фазе УК (верхний слева), ПВ (верхний справа), эпоксидов (внизу) во времени при эпоксидировании МЭЖК рапсового масла при  $50^{\circ}\text{C}$ . Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.36) – (4.47))

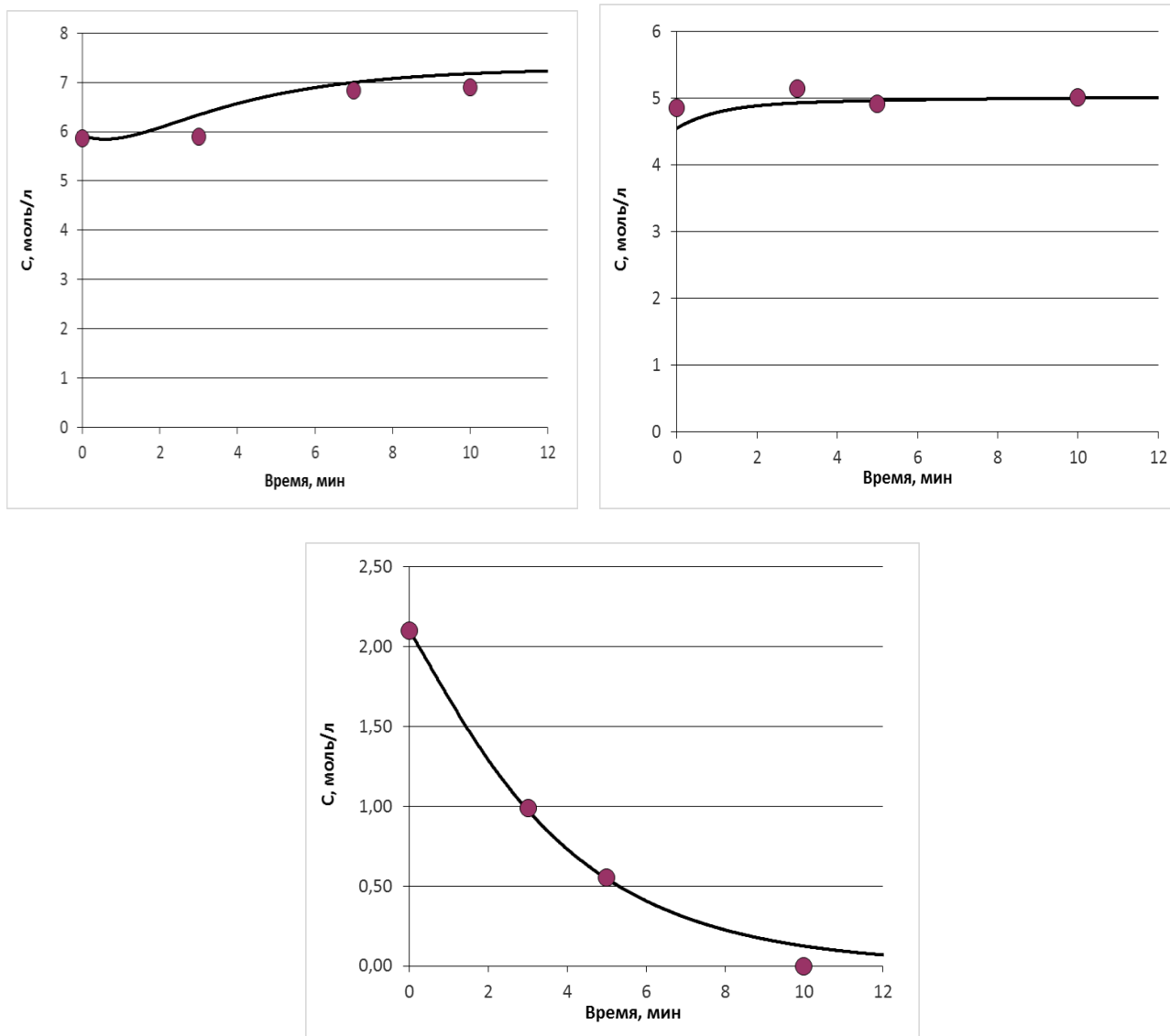


Рисунок Б.20 – Корреляционная зависимость изменения концентрации (в моль/л) в водной фазе УК (слева), ПВ (справа) и НУК (снизу) во времени при эпексидировании МЭЖК рапсового масла при  $50^{\circ}\text{C}$ . Линиями обозначены кривые, рассчитанные по математической модели (уравнения (4.36) – (4.47))