

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет»  
(ПНИПУ)**

На правах рукописи

**ПЕРМЯКОВА ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА**

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

05.17.04 – технология органических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК**

Научный руководитель –  
Доктор химических наук, профессор  
Вольхин Владимир Васильевич

Пермь  
2019

## Содержание

Введение.....	4
ГЛАВА 1 Литературный обзор.....	9
1.1 Жиродержащие отходы как сырье для производства эфиров жирных кислот .....	9
1.1.1 Источники и ресурсы жиродержащих отходов, продукты, получаемые при их переработке .....	9
1.1.2 Изменения состава масел при их термической обработке .....	12
1.2 Традиционные технологии получения эфиров жирных кислот из жиродержащих отходов .....	15
1.2.1 Технология щелочной переэтерификации растительных масел.....	15
1.2.2 Технология кислотной переэтерификации растительных масел.....	18
1.2.3 Технологии переэтерификации растительных масел в гомогенизированных системах.....	19
1.2.4 Технология двухстадийной переработки растительных масел с примесью FFA20	
1.2.5. Другие технологии переработки ЖО .....	22
1.3 Математическое моделирование фазовых равновесий на основе модели UNIFAC26	
1.4 Общие итоги анализа литературных данных и задачи исследования .....	29
ГЛАВА 2 Методики анализа, методы исследования.....	32
2.1 Методика определения составов триглицеридов и жирных кислот и перечень основных используемых реактивов .....	32
2.2 Методика определения кислотного числа .....	33
2.3 Методики изучения фазовых равновесий в исследуемых системах.....	34
2.4 Метод экстракции жирных кислот из масел спиртами C1-C2 .....	36
2.5 Методика кислотно-катализируемой этерификации жирных кислот.....	36
2.6 Методика щелочно-катализируемой переэтерификации триглицеридов .....	37
2.7 Методика совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации жирных кислот и переэтерификации триглицеридов.....	37
ГЛАВА 3 Научные основы технологии переработки жиродержащих отходов.....	39
3.1 Основные подходы к переработке ЖО с повышенным содержанием свободных жирных кислот .....	39
3.2 Основные операции технологического процесса при переработке ЖО.....	42
3.3 Фазовые равновесия в системах, включающих триглицериды, высшие жирные кислоты, эфиры жирных кислот и низкомолекулярные спирты .....	45
3.3.1 Разработка модифицированного метода моделирования фазовых равновесий на основе модели UNIFAC .....	45
3.3.2 Применение модифицированного метода моделирования для расчета фазовых равновесий и ряда технологических параметров .....	58
3.3.3 Выбор веществ-гомогенизаторов для применения в технологии переработки ЖО .....	64
3.3.4 Влияние кислотного катализатора $H_2SO_4$ на фазовые равновесия в системах, включающих TAG–FFA–AlcOH .....	69
3.4 Физико-химические параметры основных технологических операций при переработке ЖО .....	83
3.4.1 Определение физико-химических параметров технологической операции экстракции.....	83
3.4.2 Определение физико-химических параметров и реакционно-массообменные процессы при проведении технологической операции кислотно-катализируемой этерификации.....	95
3.4.3 Определение физико-химических параметров технологической операции щелочно-катализируемой переэтерификации.....	107

3.4.4 Определение физико-химических параметров технологической операции совмещенных реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированных системах .....	112
ГЛАВА 4 Разработка модификаций технологической схемы применительно к переработке разных по составу ЖО .....	122
4.1 Выбор комбинаций технологических операций для формирования модификаций технологической схемы .....	122
4.2 Рекомендуемый подход к аппаратурному оснащению модификаций технологической схемы .....	125
4.3 Рекомендации по применению МТС при решении конкретных задач при переработке ЖО .....	129
4.3.1 МТС, включающие операцию экстракции, кислотнo-катализируемой этерификации жирных кислот и щелочно-катализируемой переэтерификации триглицеридов .....	129
4.3.2 МТС, включающие операцию совмещенных кислотнo-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированных системах .....	142
ГЛАВА 5 Переработка опытных партий жиросодержащих отходов .....	148
5.1 Переработка опытной партии ЖО-1 .....	148
5.2 Переработка опытной партии ЖО-2 .....	154
5.3 Расчет себестоимости продуктов переработки опытных партий ЖО .....	159
Выводы .....	162
Заключение .....	164
Список сокращений и условных обозначений .....	167
Список литературы .....	168
Приложение А. Уравнения коррекции КГВ при варьировании состава основных компонентов систем .....	179
Приложение Б. Значение КГВ, вычисленные по UNIFAC-mod .....	185
Приложение В. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе TAG <sub>Sun</sub> – OIA <sub>66</sub> – EtOH – EtOIA <sub>75</sub> .....	187
Приложение Г. Дополнение к разделу физико-химических параметров при проведении технологической операции кислотнo-катализируемой этерификации .....	191
Приложение Д. Значения КГВ, рассчитанные по UNIFAC-mod, для опытных партий ЖО197	
Приложение Е. Акт испытаний и патент .....	198

## Введение

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

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

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

**Цель работы** – разработка научных основ технологии переработки жиросодержащих отходов с высоким содержанием свободных жирных кислот в

сложные эфиры жирных кислот и спиртов C1-C4 при регулируемом фазовом состоянии реакционных систем, включающих триглицериды, высшие жирные кислоты и низкомолекулярные спирты.

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

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

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

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

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

#### **Научная новизна работы:**

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

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

углеводородной цепи и ее искажений за счет двойных связей, количественных соотношений между триглицеридами и спиртами, температуры жидкой фазы, а также впервые выявленное влияние на фазовый состав исследованных систем кислотности среды за счет  $H_2SO_4$ , используемой в качестве катализатора.

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

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

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

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

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

**На защиту диссертационной работы выносятся:**

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

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

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

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

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

**Публикации.** По содержанию диссертационной работы опубликовано 15 печатных работ, включая 5 статей, опубликованных в журналах перечня ВАК; 2 статьи, входящие в международные базы цитирования, и 7 материалов в трудах научных конференций, получен 1 патент РФ.

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

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

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

## ГЛАВА 1 Литературный обзор

### 1.1 Жиродержащие отходы как сырье для производства эфиров жирных кислот

#### *1.1.1 Источники и ресурсы жиродержащих отходов, продукты, получаемые при их переработке*

##### *Источники жиродержащих отходов*

Источниками жиродержащих отходов (ЖО) являются: сфера обслуживания (отходы предприятий общественного и быстрого питания), пищевая промышленность (отходы производства, рафинирования и отбеливания пищевых растительных масел, некондиционные масла и жиры), растительные масла с истекшим сроком годности, непищевые масла [1-10]. В последние годы все большее внимание уделяется переработке жиров и отходов мясоперерабатывающей и рыбоперерабатывающей промышленностей [11-14], а также переработке активного ила, содержащего жиры [15].

##### *Ресурсы жиродержащих отходов*

Ресурсы ЖО могут значительно различаться в зависимости от объемов переработки масличных культур, традиций питания населения и других факторов. Например, в Тайване ресурсы ЖО растительных масел составляют около 70 000 т/год, что позволяет производить около 63 000 тонн биодизеля [16]. Этот факт позволил официально признать ЖО как целесообразный ресурс для коммерческого использования со ссылкой на Waste Dispose Act (WDA). В странах Европейского союза ресурсы ЖО оцениваются на уровне 700 000–1 000 000 тонн/год [17]. Также в странах Европейского союза для производства биодизеля используется рапсовое масло, имеющее низкий спрос как пищевой продукт. В США объемы ЖО оценивают на уровне до 11,3 млн. тонн, в основном в этот объем вошли масла после жарки продуктов [18]. По данным [19] ежегодно в США образуется около 910 млн. кг ресторанных жиродержащих отходов. В Китае объем кулинарных ЖО составляет 4,5 млн. тонн в год [20].

Для России подробной статистики по объему образующихся ЖО на сегодняшний момент трудно получить в связи со слабым контролем за утилизацией таких отходов. Однако все больше появляется исследований в области переработки жиродержащих рыбных отходов [21,22], липидов из микроводорослей [23-25], биомассы микроорганизмов [26], отработанных пищевых масел [27]. Так в работе [27] на основе данных о количестве предприятий общественного питания и среднегодовом объеме отработанных масел после жарки рассчитано, что в г. Казани можно перевести весь автопарк автобусов на топливо, содержащее 20% биодизеля и 80% дизельного топлива. При этом из всего спектра ЖО учитывались только

отработанные масла после жарки продуктов. Таким образом, ЖО можно принять как сырье, коммерчески целесообразное для переработки в крупных городах.

Переработка ЖО требует от производителей дополнительных затрат. Поскольку при сливании в канализацию жиросодержащие отходы могут создавать налеты на трубах и тем самым выводить из строя канализационные системы, такие типы отходов требуют отдельного вывоза и утилизации или установки жиросепараторов. В соответствии с СНиП 2.08.02-89. "Проектирование предприятий общественного питания" для очистки сточных вод предприятий общественного питания от примесей жира следует устанавливать жиросепараторы. При этом речь идет о жире, поступающем от приготовления пищи и мойки посуды, который составляет небольшой процент в объеме ЖО, поступающих в стоки. Если же масла используются в больших объемах (например, обжарка во фритюре), то их слив может нарушить работу даже жиросепаратора. Правильная организация производства, где в качестве сырья используются ЖО, значительно упрощает задачу утилизации ЖО.

#### ***Продукты переработки жиросодержащих отходов***

Основу ЖО составляют природные масла и жиры, большая часть которых является технологической средой при использовании масел и жиров в пищевых технологиях. Основу ЖО составляют триглицериды, но в состав ЖО могут входить свободные жирные кислоты, фосфолипиды, жирорастворимые витамины, продукты термического разложения. Исследования в области переработки животных жиров в ФАЕ только начинаются. При производстве ФАЕ из животных ЖО есть специфические трудности, связанные с твердофазным состоянием такого сырья. Поэтому в настоящий момент целесообразно в первую очередь рассчитывать на спектр продуктов, получаемых при переработке ЖО растительного происхождения.

Традиционным методом переработки чистых растительных масел является производство на их основе эфиров жирных кислот и низкомолекулярных спиртов (метанола или этанола) – ФАЕ. Данная технология широко применяется в странах Европейского союза для производства биодизеля, основу которых составляют ФАЕ. Ее пытаются взять за основу для переработки ЖО.

Поскольку в ЖО помимо триглицеридов могут накапливаться FFA, то продуктами переработки ЖО могут быть не только ФАЕ, но и FFA, имеющие самостоятельные сферы применения. Основные области применения FFA приведены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, FFA на текущий момент активно используются в ряде областей, то есть имеют самостоятельный коммерческий интерес. На текущий момент их производства основаны на использовании чистых растительных масел. Однако использование пищевых масел для производства технических продуктов в последнее время признается недопустимым с гуманистических позиций. Поэтому наиболее целесообразно производство FFA для

технических целей на базе ЖО, полученные продукты используются, например, для лакокрасочных изделий или производства синтетических моющих средств.

Таблица 1. Сферы применения некоторых FFA

FFA	Сфера применения
Пальмитиновая	Эмульгатор синтетических моющих средств Производство смазочных масел Соли в производстве мыл и эмульгаторов
Стеариновая	Производство мыл, моющих средств Производство косметики
Олеиновая	Производство косметики Производство лакокрасочных изделий
Линолевая и линоленовая	Производство косметики Пищевая промышленность

Среди FAE наибольшее применение находят метиловые и этиловые эфиры жирных кислот. В странах Европейского союза метиловые эфиры жирных кислот применяются в качестве *биодизеля*. Объем производства биодизеля в странах ЕС по данным [28] составляет 6 млн. тонн в год, в США 0,75 млн. тонн/год. Одним из энергетических планов Китая является достижение к 2020 году объемов производства эфиров жирных кислот, предназначенных для использования в качестве биодизеля, в количестве до 2 миллиардов литров в год [29]. В основном в указанных странах биодизель производится на основе пищевых чистых растительных масел (рапсовое, оливковое). Однако в последние годы сферы применения FAE значительно расширяются и для увеличения его производства требуются новые виды сырья.

При производстве FAE из чистых растительных масел возможно их использование для косметических и медицинских целей. Например, в качестве эмульгаторов кремов и моющих средств. Также FAE могут применяться в качестве экстрагентов для извлечения липофильных биологически-активных компонентов из растительного сырья [30].

В работах [31,32] показано, что этиловые эфиры линоленовой кислоты, получаемые из масел, содержащих доминирующую долю полиненасыщенных жирнокислотных остатков, могут успешно применяться для лечения и профилактики сердечно-сосудистых заболеваний. Применение этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот не только понижало проявление симптоматики сердечно-сосудистых заболеваний, но и снижало общую смертность [32].

Но наиболее перспективными становятся технические области применения FAE. При этом для технических сфер требования к чистоте получаемых FAE несколько ниже, что особенно актуально при их производстве из ЖО, а не из чистых масел.

Среди относительно новых сфер применения можно отметить использование ФАЕ в качестве пластификатора и регуляторов вязкости при производстве поливинилхлорида (ПВХ). Традиционно используемым пластификатором являются эфиры фталевой кислоты, которые обладают достаточно сильной токсичностью и канцерогенностью, относятся к третьему классу опасности, при этом из готовых изделий при эксплуатации данные эфиры могут частично вымываться, что создает потенциальную угрозу здоровью людей. ФАЕ могут заменить значительную долю эфиров фталевой кислоты при производстве ПВХ [33,34].

Эфиры жирных кислот также могут быть использованы в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессе обработки измельченного вулканизата при переработке резиновых отходов, показана возможность использования ФАЕ на промышленном уровне [35].

Также ФАЕ могут использоваться как сырье для производства амидов жирных кислот, которые в свою очередь имеют широкую сферу применения: производство ПАВ, ингибиторов коррозии, компонентов реакционных сред при переработке пластмасс [33]. При этом ФАЕ в отличие от традиционно применяемых компонентов являются нетоксичными как для человека, так и для окружающей среды, легко разлагаются при попадании в почву или воду, что является несомненным экологическим преимуществом ФАЕ перед традиционными компонентами.

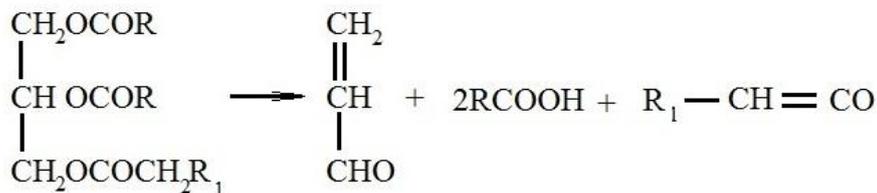
### *1.1.2 Изменения состава масел при их термической обработке*

Своевременное выведение масел из цикла пищевых производств и их вторичное использование позволит решить не менее важную задачу – обеспечение качественных и безопасных продуктов питания. Это связано с тем, что при избыточной продолжительности использования масел в процессах получения пищевых продуктов, в составе последних накапливаются продукты термического разложения TAG, которые могут нести угрозу здоровью населения. Обычно для термической обработки используются рафинированные масла, которые на 98-99% включают TAG, однако, состав масел существенно изменяется при их термической обработке.

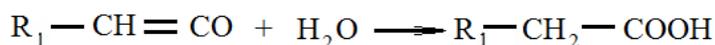
В результате термической обработки масла испытывают существенные изменения. При жарке существенные изменения происходят в их химическом составе. При этом основными процессами, влияющими на состав масел, являются [36]:

- термическое разложение, протекающее при отсутствии кислорода и в условиях высоких температур;
- окислительные реакции, включающие реакции с кислородом с участием свободно-радикального механизма;
- гидролитические реакции.

*Термическое разложение TAG.* При нагревании TAG до температуры выше 160-200°C происходит разложение триглицеридов. При первичном разложении TAG распадаются на акролеин, FFA и кетены [37]:

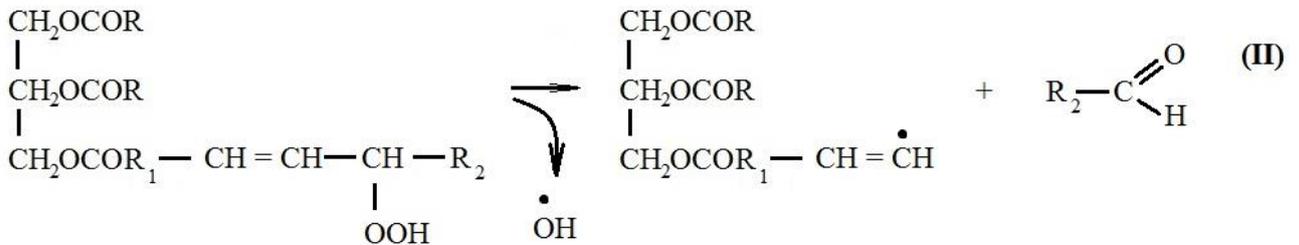
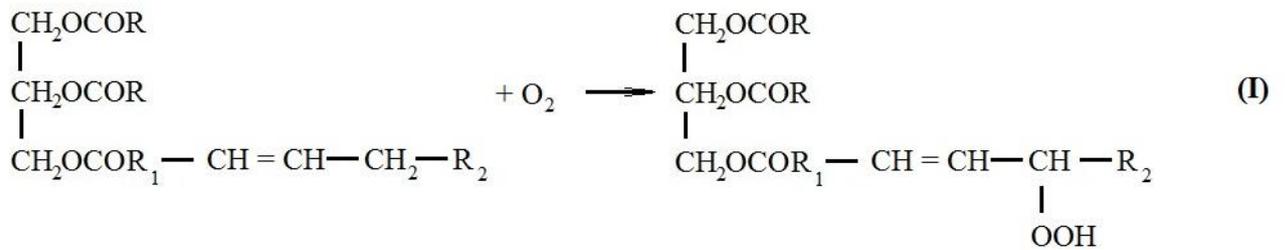


Кетены обладают высокой реакционной способностью и либо полимеризуются, либо реагируют с водой, которая обычно попадает в масла при их использовании в пищевых производствах. При этом образуются жирные кислоты:



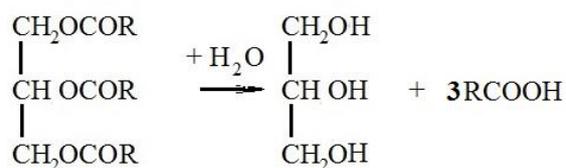
По данным [36] при нагревании масел свыше 180°C в отсутствии или при недостатке кислорода продуктами распада TAG также могут быть алканы, алкены, низшие карбоновые кислоты, кетоны, оксипропиловый эфир, монооксид и диоксид углерода. Остатки ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав TAG, при нагревании могут образовывать димеры и полициклические соединения. Указанные продукты могут быть токсичными, обладать канцерогенными свойствами, а также значительно ухудшать потребительские свойства пищевых продуктов, за счет появления неприятного запаха и/или вкуса.

*Окислительные реакции.* Окислению могут подвергаться не только масла, проходящие термическую обработку, но и масла при длительном хранении в условиях доступа кислорода. В результате окислительных реакций масла и жиры меняют свой химический состав, что приводит к их порче как пищевых продуктов. Обычно этот процесс называют прогорканием масел. При окислении масел, содержащих большое число ненасыщенных жирных кислот в составе TAG, происходит не только окисление, но и разрыв связей с образованием кислородсодержащих продуктов меньшей молекулярной массы. Реакции в основном осуществляются по свободно-радикальному механизму. Так, общую схему можно представить в следующем виде [37].



В результате атаки кислородом углеводородных радикалов свободных жирных кислот и кислот в составе TAG образуются гидропероксиды (этап I), которые в свою очередь распадаются на альдегид и высвобождают свободный радикал (этап II). Далее по свободно-радикальному механизму с участием молекул кислорода происходит постепенный распад молекул TAG с образованием альдегидов, свободных жирных кислот, а также пероксидных соединений [36].

*Гидролитические реакции.* В присутствии воды триглицериды могут распадаться на глицерин, свободные жирные кислоты и промежуточные продукты гидролиза (моно- и диглицериды). При обычных условиях этот процесс происходит достаточно медленно, однако, при повышенных температурах реакция гидролиза осуществляется значительно быстрее, и в ходе термической обработки масел может накапливаться значительное количество FFA. Общее уравнение реакции можно записать в виде:



В результате гидролиза накапливается наибольшее количество FFA.

Таким образом, в результате термической обработки масел, особенно при контакте с кислородом и водой в отходах могут накапливаться различные примеси: низкомолекулярные и высокомолекулярные органические кислоты, альдегиды, кетоны, а также перекисные соединения. Накопление потенциально опасных для здоровья продуктов ограничивает число возможных циклов использования растительных масел при производстве пищевых продуктов, возникает необходимость своевременного удаления ЖО из цикла производства продуктов

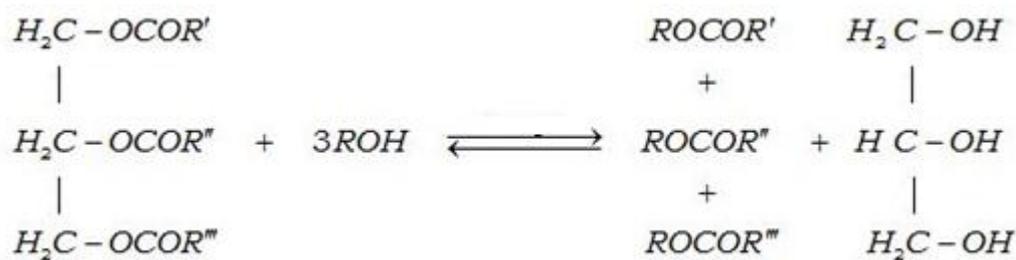
питания. В то же время накопление данных примесей требует специфических методов предобработки ЖО перед тем, как можно будет переходить к основным операциям трансформации отработанных масел в эфиры.

Таким образом, утилизация ЖО является актуальной задачей для производителей пищевой продукции и обеспечения населения качественными продуктами питания. Ресурсы ЖО можно оценить как значимые по объему накопления и целесообразные для осуществления их коммерческой переработки, в результате которой можно получить целый спектр полезных и востребованных вторичных продуктов.

## 1.2 Традиционные технологии получения эфиров жирных кислот из жиродержащих отходов

### 1.2.1 Технология щелочной переэтерификации растительных масел

К наиболее распространенному и часто применяемому способу производства ФАЕ относится щелочно-катализируемая переэтерификация TAG метанолом или этанолом. Общее уравнение реакции:



Основными катализаторами процесса являются щелочи NaOH, KOH, метилаты (этилаты) калия и натрия, может использоваться также металлический Na после растворения в спирте [19, 38-40]. Метилаты и этилаты металлов и металлический натрий показывают наибольший выход реакции переэтерификации. При осуществлении переэтерификации с участием Na 0,35% мас. и мольном отношении TAG:MeOH 1:6 достигается выход продукта 82,2%, и в аналогичных условиях NaOCH<sub>3</sub> дает выход 80,5% за 1 час реакции [19]. Преимуществом метилатов (этилатов) и металлов является предотвращение образования воды и отсутствие побочной реакции омыления. Однако такие типы катализаторов являются более дорогими, поэтому в промышленности используются реже.

Щелочи, как катализаторы, могут давать побочные реакции омыления, что препятствует достижению максимального выхода продукта, но данные катализаторы имеют низкую стоимость, поэтому используются широко в промышленных масштабах [41]. Типичная схема производства ФАЕ на основе щелочно-катализируемой переэтерификации растительных масел представлена на рисунке 1 [42].

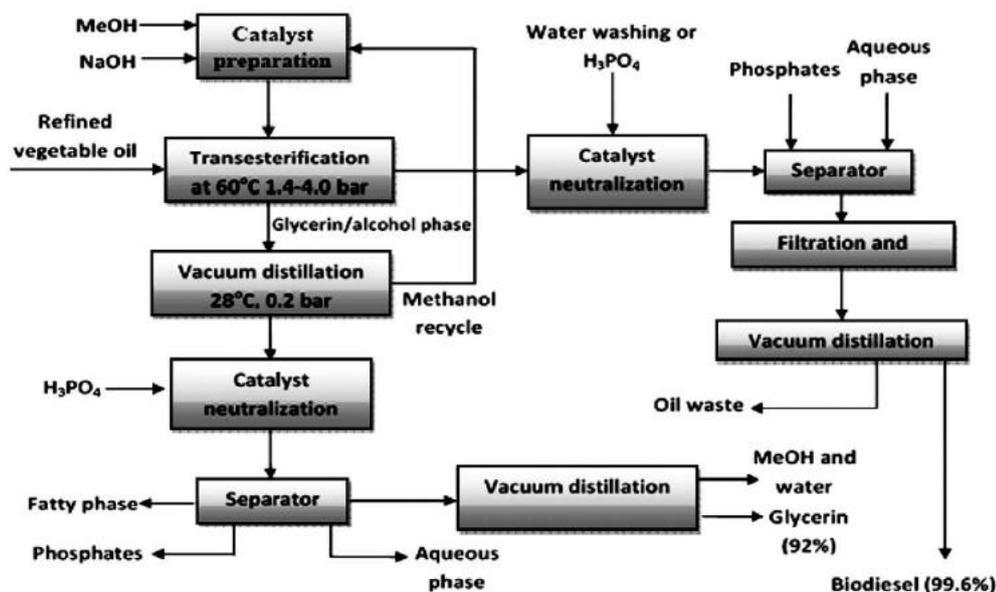


Рисунок 1. Типичная схема производства ФАЕ из растительных масел с использованием в качестве катализатора NaOH или KOH по [42]

Процесс переэтерификации проводят в периодическом или непрерывном режиме в избытке метанола (**MeOH**) или этанола (**EtOH**). При этом используют осушенные спирты, что особенно актуально для этанола. Осушку спирта часто производят цеолитами специфических марок, позволяющими провести концентрирование спирта. Мольное отношение компонентов TAG:MeOH (EtOH) по уравнению реакции составляет 1:3. Однако реакция переэтерификации является обратимой, поэтому для увеличения выхода продукта отношение компонентов берут с избытком спирта по сравнению со стехиометрическим – от 1:6 до 1:20. [41]. Оптимальным отношением компонентов для реакции переэтерификации принимают в интервале 1:6–1:10. Температура процесса при использовании метанола поддерживается на уровне 30-60°C, для этанола – до 70°C при атмосферном давлении [41]. Менее изучены процессы переэтерификации с участием пропанола и бутанола, для которых возможно повышение температуры процесса, что должно значительно сокращать время переэтерификации.

Так, по данным [19] при использовании KOH в качестве катализатора при температуре 60°C, мольном отношении TAG:MeOH 1:30 за 2 часа реакции достигается выход продукта 93%. По данным [43] при щелочной переэтерификации с участием бутанола при отношении компонентов TAG:ButOH 1:15 мольн. за 1 час реакции удается достичь 80% выхода ФАЕ.

По данным [44], полученным при изучении кинетики щелочной переэтерификации, сделан вывод, что реакция протекает в три стадии. Начальный период реакции осуществляется в гетерогенных условиях и характеризуется диффузионным режимом из-за ограниченной взаимной растворимости триглицеридов и спиртов. По мере накопления ФАЕ в реакционной смеси растворимость триглицеридов и спиртов увеличивается, и система переходит в

гомогенное состояние, поэтому скоростьюопределяющим процессом на втором этапе является кинетика химической реакции. Третья стадия наступает при накоплении значительного количества продуктов, в том числе образующих самостоятельные фазы, при этом скорость реакции может уменьшаться. Таким образом, наиболее высокий выигрыш по скорости реакции можно получить за счет управления реакцией на первой стадии, контролируемой процессом массопереноса.

Для интенсификации процесса предлагается использовать различные методы, например, создание высокодисперсной эмульсии в условиях перемешивания жидких фаз или использование веществ-гомогенизаторов. Так, в работе [45] показано, что увеличение интенсивности перемешивания смеси реагентов со скоростью мешалки от 90 до 200 об/мин при отношении TAG:MeOH 1:6 мольн., 1% КОН и 20°C удалось сократить время достижения выхода реакции переэтерификации на уровень 90% с 35 минут до 20 минут.

Ключевым недостатком использования технологий щелочного катализа являются особые требования к чистоте масла. Так в работе [36] показано, что для достижения высокого выхода продуктов переэтерификации максимальная концентрация FFA в сырье не должна быть выше 1% мас., а в ряде работ утверждается, что максимальная концентрация FFA не должна превышать 0,5% мас. [2,19]. Повышенное содержание FFA способствует омылению, в результате чего не только нейтрализуется катализатор, но и значительно затрудняется последующая сепарация продуктов реакции переэтерификации [36]. Этого трудно избежать, так как ЖО обычно содержат значительное количество FFA, по крайней мере, в пределах от 3% до 40% [2].

В качестве одного из способов устранения данного негативного фактора предложена предварительная добавка щелочи для нейтрализации FFA, что вызывает омыление жирных кислот, но образующиеся мыла необходимо отделять от основной части масла, и далее можно проводить переэтерификацию с новой порцией катализатора. За счет двухэтапного введения щелочи удастся достичь трансформацию TAG до 88-95% [36]. По нашему мнению, такая технология применима лишь для малых концентраций FFA, поскольку большой объем продуктов омыления оказывается трудно, а иногда практически невозможно, отделить от основной части масла. Кроме того, подобный метод приводит к образованию в целом большого объема отходов.

Еще одним недостатком технологии с использованием щелочного катализатора является резкое снижение выхода продукта при наличии в реакционной смеси воды. Даже небольшое количество воды в исходном сырье оказывает существенное негативное влияние на выход FAE. Так, по данным [46] при небольших избытках этанола против стехиометрии в ходе переэтерификации хлопкового масла в присутствии всего лишь 0,6% мас. воды выход реакции

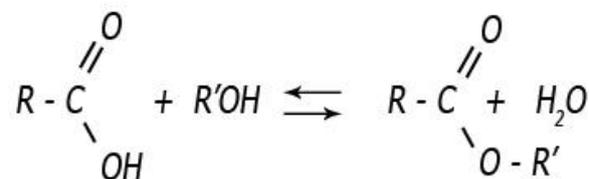
составляет лишь 50%. И даже при увеличении избытка этанола в присутствии воды на уровне 2%мас. выход составляет не более 75%.

Таким образом, традиционная технология с использованием щелочного катализа может применяться только для переработки чистых растительных масел, фактически без примеси FFA и воды. При использовании в качестве сырья ЖО, содержащих примеси, традиционная технология оказывается не приемлемой. В связи с данной проблемой в литературе предложены альтернативные варианты технологии переработки растительных масел, содержащих FFA.

### ***1.2.2 Технология кислотной переэтерификации растительных масел***

Для переработки сырья с высоким содержанием FFA предлагается использовать технологию с участием кислотного катализатора. Наиболее часто в качестве катализатора применяются сильные бренстедовские кислоты – серная, соляная и фосфорная кислоты [47]. Кроме того, в качестве кислотных катализаторов переэтерификации используются также кислоты Льюиса [48,49].

Активность кислотных катализаторов практически не зависит от содержания в смеси FFA, при этом катализаторы данного типа одновременно с переэтерификацией триглицеридов способны осуществлять процесс этерификации FFA. Уравнения реакции кислотной этерификации:



Но при переработке растительных масел, содержащих FFA, наряду с указанным преимуществом кислотный катализ имеет и существенный недостаток – скорость реакции переэтерификации масла при кислотном катализе примерно в 4000 раз ниже, чем при щелочном катализе [50,51]. Вместе с тем, реакция этерификации свободных жирных кислот (без участия TAG) низкомолекулярными спиртами обычно протекает с более высокой скоростью, чем реакция кислотной переэтерификации TAG [52,53].

Все стадии реакции переэтерификации обратимы, и равновесие нередко сдвинуто в сторону обратной реакции. Увеличение выхода конечного продукта обычно обеспечивают за счет применения большого избытка спирта, который поддерживают на уровне мольного отношения 1:20-1:30 TAG:AlcOH [20]. Высокий выход продукта (95% и более) в условиях кислотного катализа (1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) достигается за 48 часов при отношении компонентов TAG:MeOH 1:20-1:30 мольн., при температуре 60°C [36]. В некоторых случаях отношение компонентов повышают вплоть до 1:250 с достижением выхода конечного продукта 98,9% [54].

Одной из причин малой скорости кислотно-катализируемой реакции переэтерификации называют диффузионные ограничения [50]. Масло и спирты (метанол или этанол) ограничено растворимы друг в друге. В то же время катализатор (неорганическая кислота), как предполагают, вероятнее всего должна концентрироваться в спиртовой фазе, а масло относительно слабо растворяется в спирте. Основные реагенты для реакций оказываются, тем самым, разделены по фазам. В таких системах температура при реакции или изменение концентрации катализатора не могут повлиять существенно на общую скорость процесса. Возможным путем интенсификации процессов в гетерогенных системах является непосредственное воздействие на поверхность контакта фаз: за счет значительного увеличения удельной площади поверхности контакта фаз, например, за счет эмульгирования системы, или за счет гомогенизации системы в целом. Но в деталях вопрос о причинах столь низких скоростей кислотной переэтерификации до сих пор остается открытым.

Слабо освещенным в литературе является вопрос кинетических показателей кислотно-катализируемой переэтерификации с участием спиртов большей молекулярной массы, чем С1 и С2 (*n*-пропанол и *n*-бутанол). Так в работе [55] показано, что наибольший выход эфиров 92,2% наблюдается при кислотной (0,1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) переэтерификации с участием 1-пропанола при 90°C, но меньшие выходы 78,1–79,3% наблюдаются для реакций с метанолом (при 65°C), и еще ниже – 66,9% для реакции с этанолом (при 73°C). Однако приведенное исследование ограничивается малым набором данных для адекватного сравнения реакционной способности разных спиртов. В то же время, данные по реакционной способности разных спиртов является ключевой информацией, которая необходима при осуществлении диверсификации продукции на основе FАЕ. Именно недостаток литературных данных не позволяет провести сравнительный анализ и определить оптимальные условия получения FАЕ с участием более широкого спектра низкомолекулярных спиртов.

### *1.2.3 Технологии переэтерификации растительных масел в гомогенизированных системах*

Как было сказано выше, для устранения диффузионных ограничений реакции переэтерификации, предлагается использование веществ-гомогенизаторов. Среди гомогенизаторов в условиях щелочной переэтерификации чаще всего используют тетрагидрофуран, оксолан, диизопропиловый спирт, диметиловый эфир, метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) [56-59]. Так, в работе [60] показано, что при метанолизе рафинированного подсолнечного масла с участием КОН и СН<sub>3</sub>ОК и мольном отношении компонентов TAG:MeOH 1:11,3 и 1:8,5 соответственно в присутствии МТБЭ, как гомогенизатора, удается

достичь 98%-ной и более конверсии триглицеридов за первые 5 минут реакции. То есть, применение гомогенизаторов позволяет существенно ускорить процесс переэтерификации.

В то же время их использование порождает ряд проблем: введение гомогенизаторов требует последующего их отделения от реакционной среды и продуктов производства. Из-за высокой взаимной растворимости гомогенизаторов и других компонентов технологических систем крайне сложным становится процесс их последующего разделения. Кроме того, большинство гомогенизаторов относятся к классу легковоспламеняющихся жидкостей, что требует повышенных мер безопасности при организации производства. Также указанные гомогенизаторы токсичны для человека, что требует создания специальных условий для работы персонала. Все эти факторы значительно удорожают и усложняют процесс производства FAE, поэтому указанные гомогенизаторы в промышленных масштабах практически не применяются.

В работе [44] упоминается, что FAE, то есть продукты переэтерификации, являются гомогенизаторами исходной смеси масла и спирта. Использование FAE в качестве гомогенизаторов пары TAG–AlcOH имеет ряд существенных преимуществ. FAE являются конечными продуктами процесса переэтерификации TAG, поэтому не возникает необходимость их специального удаления из смеси продуктов реакции. При этом FAE (в отличие от многих других гомогенизаторов) малорастворимы в глицерине (побочный продукт переэтерификации), поэтому разделение FAE и глицерина может происходить путем расслаивания. Кроме того, не нужны затраты на приобретение дополнительных реагентов, поскольку можно использовать собственные продукты производства. FAE не токсичны и не относятся к классу легковоспламеняющихся жидкостей, что значительно упрощает технологический процесс. Однако для организации процесса гомогенной переэтерификации в присутствии FAE требуются данные о количестве необходимого гомогенизатора (FAE), влиянии состава FAE и других факторов на результаты гомогенизации. Подробных исследований, направленных на получение необходимых зависимостей, в литературе на текущий момент не найдено.

По нашему представлению все компоненты, как продукты реакции, так и исходные вещества и даже катализаторы реакции, могут влиять на фазовое состояние реакционной системы. Причем влияние каждого компонента может быть различным: одни компоненты могут способствовать гомогенизации ограниченно взаимно растворимых масел и спиртов (например, FAE), а другие, наоборот, будут вызывать расслаивание системы. До сих пор данный вопрос практически не рассмотрен в доступной литературе.

#### ***1.2.4 Технология двухстадийной переработки растительных масел с примесью FFA***

Проблема отрицательной роли FFA при щелочно-катализируемой переэтерификации ЖО привела к возникновению идеи двухстадийной переработке отработанных растительных масел.

Принципы данной технологии отражены в ряде работ [19,20,36]. В рамках этой технологии на первой стадии проводится процесс этерификации FFA в присутствии масла с участием кислотного катализатора. После того, как концентрация FFA за счет этерификации понизится до допустимого уровня менее 1% мас. (лучше – 0,5% мас.), проводят удаление кислотного катализатора из реакционной смеси путем нейтрализации и промывки. На второй стадии в полученную реакционную смесь добавляют щелочной катализатор, и при низком содержании примесей воды осуществляют реакцию переэтерификации триглицеридов с использованием традиционного метода.

Подобная технология позволяет достичь высокой степени конверсий исходного сырья, даже если исходное содержание FFA в ЖО было относительно высокое. Так, при предварительной этерификации отходов свиного жира с кислотным числом в диапазоне 21–26 (что соответствует 10,6–13,1% мас. FFA в жире) за 5 часов реакции при отношении компонентов FFA:MeOH 1:6 и 2% мас.  $H_2SO_4$  количество FFA падает до уровня 0,1% мас. [61]. Далее проводится нейтрализация кислотного катализатора, вакуумное выпаривание для удаления остатков воды, после чего в систему добавляется 1% мас. NaOH и проводится переэтерификация. Выход эфиров в данном варианте технологии удалось поднять до 99,6% [61]. Время предварительной стадии этерификации можно понизить за счет добавления большого избытка спирта: при отношении FFA:MeOH 1:30–1:50 мольн., температуре 65°C и повышении концентрации  $H_2SO_4$  до 10% мас. по отношению к FFA, время этерификации составляет 2 часа [62].

Однако для проведения двухстадийной технологии необходима трудоемкая стадия смены катализатора и удаления воды, образовавшейся в ходе этерификации, поскольку щелочная переэтерификация весьма чувствительна к примеси воды. Вследствие чего требуется осушка масла после стадии этерификации, что усложняет процесс и увеличивает стоимость переработки отходов. Необходимо также удалять продукты нейтрализации двух разных катализаторов на конечной стадии процесса.

Существуют также другие методы удаления избытка жирных кислот из реакционных смесей, в частности, отгонка жирных кислот или их нейтрализация щелочами. Однако при щелочной нейтрализации ЖО происходит образование большого объема хлопьев солей жирных кислот (соапсток), которые сложно отделить от основной массы ЖО в связи со способностью солей жирных кислот образовывать коллоидные растворы в присутствии триглицеридов [63], к тому же эта операция увеличивает объем образующихся отходов. Кроме того, под действием щелочи может произойти распад самих триглицеридов, что снижает общую конверсию сырья в продукт. Отгонка жирных кислот позволяет очистить ЖО без потерь триглицеридов, однако, в связи с высокой температурой кипения жирных кислот, она требует серьезных энергетических

затрат. Даже при вакуум-выпаривании для отгонки жирных кислот требуется сравнительно высокая температура [63].

Таким образом, существующие методы удаления свободных жирных кислот технологически мало приемлемы в связи с большими энергетическими затратами, образованием отходов, значительными потерями сырья, компоненты которого также могут участвовать в дополнительных процессах, что противоречит идее создания ресурсосберегающих и энергоэффективных технологий. Поэтому необходимы новые научные подходы для решения задачи переработки ЖО с повышены содержанием свободных жирных кислот.

### ***1.2.5. Другие технологии переработки ЖО***

#### ***Технологии в сверхкритических условиях***

В последние годы все большее внимание уделяется некаталитическим процессам получения ФАЕ в суб- и сверхкритических условиях [36,42,64-68]. Сверхкритические условия позволяют проводить одновременно реакции этерификации жирных кислот и переэтерификации триглицеридов без использования катализаторов, что устраняет этапы очистки эфиров от продуктов нейтрализации. Реакция в этих условиях протекает достаточно быстро с высоким выходом продукта, что является несомненными преимуществами такой технологии.

По данным [66] показано, что при переработке в сверхкритических условиях (температуре 350°C и давлении 43 МПа) при мольном соотношении компонентов TAG:MeOH 1:42 достигается 95,8% выход ФАЕ при начальном содержании FFA в сырье более 20%. В работе [67] показано, что при переработке чистого масла при температуре 350°C и давлении 43 МПа и объемном соотношении компонентов TAG:MeOH 1:1,7 достигается выход реакции переэтерификации 95,1% за 9 минут. При переработке непищевого масла семян манго, содержащего 6,53% FFA удалось получить максимальный выход эфиров 98,58% при более низкой температуре 200°C и давлении 40 Бар, но за более продолжительное время – 6 часов [69]. В работе [64,65] показано, что жирные кислоты, содержащиеся в сырье, обладают автокаталитическими свойствами и способствуют ускорению реакции переэтерификации.

В то же время для сверхкритических процессов требуются жесткие условия: повышенная температура (280-350°C) и высокое давление (10-45 МПа) [36,42]. Для организации такого технологического процесса необходимо специальное оборудование, выдерживающее высокое давление и температуры. Стоимость покупки и эксплуатационные затраты на оборудование значительно выше, чем на оборудование для мягких условий. Кроме того, энергетические затраты на проведение процесса в подобных условиях намного возрастают по сравнению с

низкотемпературными процессами. Все это в целом приводит к более высокой стоимости переработки отходов. Поэтому в промышленных масштабах данный вариант технологии пока широко не применяется.

### ***Технологии с использованием ферментного катализа***

В качестве катализаторов реакций этерификации и переэтерификации используют ферменты – липазы. Основными преимуществами данных катализаторов является возможность осуществления процесса в мягких условиях (температуры реакции до 50°C), возможность использования ЖО в качестве сырья, так как ферменты не чувствительны к примесям FFA и воды.

Типичными липазами, используемыми для переработки масел с высоким содержанием FFA, являются панкреатическая липаза, а также ферменты, полученные из культур микроорганизмов *Candida Antarctica*, *Mucor meihei*, *Geotrichum candidum*, *Pseudomonas carapacia*, *Geobacillus* [20,36,70]. Обычно в технологиях ферментного катализа реакции протекают при температурах в диапазоне 30-50°C, мольном отношении TAG:AlcOH в диапазоне 1:6–1:3, концентрации катализатора 3-30 %мас., время реакции 3-50 часов [20].

Но ферментные катализаторы в свободном виде быстро теряют свою активность: некоторые дезактивируются уже при двухкратном использовании, поэтому часто ферменты иммобилизуют на различных носителях, что увеличивает количество циклов их использования до 6 раз [36]. В то же время введение иммобилизованной липазы в безводный раствор усложняет фазовое состояние (помимо двух жидких фаз появляется твердая фаза фермента). Для интенсификации массопереноса реакционные среды либо интенсивно перемешивают, либо используют органические гомогенизаторы, например, 1,4-диоксан, трет-бутанол [36,42,71]. При этом использование дополнительных веществ-гомогенизаторов ведет к появлению серьезных проблем с очисткой продуктов процесса, что подробнее было рассмотрено в разделе гомогенных технологий. Помимо этого, иммобилизованные липазы обычно проявляют меньшую удельную активность по сравнению с чистыми ферментами. Так, в оптимальных условиях реакции (температура 50°C, TAG:MeOH 1:6 мольн., 1,7% липазы *Candida Antarctica*) 95%-ый выход эфиров достигается за 40 часов реакции [71]. При использовании иммобилизованной липазы Lipozyme-TL IM и температуре 24°C и TAG:MeOH 1:4 мольн. выход продуктов переэтерификации на уровне 95% получен лишь через 105 часов реакции [72].

Сравнительный анализ [36] показал, что каждый тип фермента наиболее качественно осуществляет реакции лишь с участием определенного типа спирта: одни липазы эффективно катализируют реакции со спиртами нормального строения, но показывают низкие выходы реакции переэтерификации при использовании разветвленных спиртов. Некоторые липазы

осуществляют реакции с большими выходами продукта при участии спиртов с более длинными радикалами (бутанол, пропанол), но медленно реагируют с метанолом. Многие липазы почти полностью дезактивируются метанолом [20,73]. Еще одним недостатком ферментных катализаторов является их высокая стоимость.

Таким образом, при настоящем уровне исследований ферментные катализаторы не являются универсальными при использовании разных спиртов, а также уступают по многим параметрам другим типам катализаторов и не могут использоваться в широких масштабах, тем более их пока трудно использовать при переработке ЖО, обычно содержащих различные примеси.

### *Технологии с использованием гетерогенного катализа*

Использование гетерогенных катализаторов для реакций переэтерификации и этерификации обладает рядом существенных достоинств: гетерогенные катализаторы значительно проще удаляются из реакционной системы, отсутствует необходимость отмывки от них продукта, возможно многократное использование катализаторов в периодических технологических процессах.

В качестве гетерогенных катализаторов используют широкий спектр твердофазных веществ разного химического состава. Известны катализаторы на основе CaO, MgO, шпинели, двойных гидроксидов [20, 74-75], щелочи, нанесенные на активированные угли [76]. В качестве кислотных гетерогенных катализаторов применяют кислоты (чаще H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), нанесенные на ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также гетерополиокислоты (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>3</sub>Mo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и другие), цеолиты и ионообменные смолы [20,75,77].

Вещества такого разнообразного набора сильно различаются по своим физико-химическим свойствам и устойчивости в реакционных условиях. Так, при переработке ЖО с повышенным содержанием FFA при использовании многих типов гетерогенных катализаторов выход реакции переэтерификации сильно зависит от состава используемого сырья, в частности, от количества FFA в сырье. Например, при метанолизе растительного масла в течение 1 часа при температуре кипения метанола, использовании CaO в качестве катализатора и мольном отношении TAG:MeOH 1:12 удается достичь 93% выхода FAE. В тех же условиях переработка кулинарных жиросодержащих отходов приводит к снижению выхода эфиров до 66% [20]. Кроме того, щелочные гетерогенные катализаторы обычно чувствительны к примесям воды в сырье, а ряд катализаторов дезактивируется кислородом воздуха [20], что требует специфических герметичных аппаратов.

Некоторые кислотные гетерогенные катализаторы не чувствительны к FFA и способны одновременно осуществлять этерификацию FFA и переэтерификацию FAE, поэтому считаются

достаточно перспективными для переработки отходов. Однако катализаторы на основе титана и циркония для достижения приемлемого выхода продукта требуют значительного повышения температур процесса (до 230°C), а при снижении температуры до 120°C при сопоставимых остальных условиях удается достичь лишь 40% выхода FAE [20]. Авторам [78] удалось получить катализатор на основе сульфатированного диоксида циркония, который позволяет достичь выхода продукта как этерификации, так и переэтерификации более 98% за 1 час реакции, но при температуре 120°C, что требует специальной аппаратуры для процессов под высоким давлением.

Для рабочего состояния цеолитов также требуется высокие температуры процесса – около 460°C [20]. Большое число типов ионообменных смол показывают хорошие выходы для реакции этерификации, но оказываются практически не приемлемыми для переэтерификации TAG. Так, при переэтерификации растительных масел метанолом при 60°C, отношении TAG:MeOH 1:6 мольн. за 8 часов реакции удается достичь лишь 0,7% выхода FAE [20]. Увеличение выхода продукта при использовании ионообменных смол возможно лишь при значительном избытке спирта (1:100 мольн.) или при увеличении температуры до 150-200°C. Лишь некоторые типы ионообменных смол способны эффективно проводить переэтерификацию триглицеридов. Так, в работе [79] показана эффективность ионообменной смолы INDION 225 Н проводить переэтерификацию триглицеридов при мягких условиях: при температуре 68,5°C и мольном отношении TAG:MeOH 1:12 достигается 91% выход реакции за 5 часов. Сохранение каталитической активности доказано при 6-кратном использовании катализатора. Однако использование указанной ионообменной смолы требует большого расхода катализатора – 15% мас. по отношению к массе масла. Кроме того, приведенное исследование ограничилось лишь переработкой масла с низким содержанием жирных кислот. Эффективность этого катализатора в более широком диапазоне содержаний жирных кислот и в присутствии примеси воды не доказана.

Использование гетерополикислот позволяет достичь приемлемых технологических параметров. Например, при переэтерификации растительных масел метанолом при 65°C, мольном отношении TAG:MeOH 1:20 за 8 часов реакции выход FAE составил 98,9% [20]. В то же время авторы отмечают, что при температурах более 60°C катализаторы на основе гетерополикислот значительно теряют активность из-за реакций с примесями, содержащимися в отходах [20].

В литературе также отмечается, что использование твердофазных катализаторов затруднено из-за значительных диффузионных затруднений, вызванных тем, что реакционная система представляет собой трехфазную систему (две жидкие и одна твердая фазы) [42]. Для обеспечения качественного массопереноса компонентов требуется интенсивное перемешивание

реакционных смесей, что безусловно увеличивает энергетические затраты на процесс производства эфиров.

Таким образом, каждый вид из большого набора гетерогенных катализаторов требует своих специфических режимов для осуществления каталитического процесса (высоких температур, большого избытка спирта, интенсивного перемешивания), а также жестких требований к сырью: отсутствие воды и дезактивирующих примесей, иногда жирных кислот, в сырье. Часто гетерогенные катализаторы применимы лишь для одной из параллельно протекающих реакций (либо этерификации, либо переэтерификации). В таких условиях переработка отходов разного состава становится не возможной, поскольку не существует универсального типа гетерогенного катализатора, который мог быть использован для разного типа сырья, различных спиртов и в относительно мягких условиях.

### **1.3 Математическое моделирование фазовых равновесий на основе модели UNIFAC**

Как было показано выше, в большинстве случаев ключевой проблемой различных вариантов технологических процессов являются диффузионные ограничения по причине низкой взаимной растворимости масла и спирта (метанола или этанола). Это вынуждает искать пути интенсификации массопереноса компонентов через границу раздела фаз или, как наиболее кардинальное решение проблемы, проведение гомогенизации смеси реагентов. Управление таким процессом невозможно без знания данных фазового равновесия для систем, включающих TAG и FFA (на базе различных масел), с учетом присутствия в системах разных спиртов и эфиров жирных кислот. В литературе предлагается способ удаления FFA из растительных масел перед их переработкой путем экстракции, но для осуществления этого процесса необходим расчет материального баланса, который требует знаний состава равновесных фаз на протяжении всего процесса экстракции [80]. Кроме того, операция экстракции отличается низкой скоростью, что требует дополнительных исследований по ее интенсификации.

Переработка ЖО осложняется тем, что жирнокислотный состав TAG и FFA в таких отходах может существенно различаться в зависимости от источника отходов – вида растительных масел, которые используют в производстве, условий их термической обработки. Использование при переработке разных видов сырья, отражающих многообразные ЖО, может стать серьезным препятствием при организации общего технологического процесса их переработки. Тем более, что при переработке каждого вида отходов при решении задачи диверсификации продукции возникает необходимость использования разных спиртов. При этом приходится учитывать их технологическую эффективность – либо спирт максимально полно

извлекает FFA при экстракции, либо он наиболее эффективный реагент для проведения реакций этерификации и переэтерификации. При решении всех этих задач данные по фазовым равновесиям в полном объеме можно получить только с использованием метода математического моделирования, в качестве исходных данных для которых потребуется лишь компонентный состав системы. Расчет можно проводить для систем любого состава, включающих разные спирты, а также при разных температурах. Тем самым не требуется проводить в большом объеме весьма трудоемкие эксперименты.

Среди основных моделей, которые применяются для расчета данных фазового равновесия, является модель UNIFAC, которая широко применяется для систем, включающих FAE [81-84]. Основными преимуществами использования данной модели являются возможность расчета фазовых равновесий в системах, включающих как полярные, так и неполярные компоненты, наличие большого объема доступных банков данных по необходимым для расчета параметрам, наличие разработанного программного обеспечения.

Однако модель UNIFAC в своем классическом варианте применяется для систем, включающих низкомолекулярные соединения. Адекватность применение модели подтверждается для спиртов с длиной углеводородного радикала до 8 атомов углерода (C8), карбоновых кислот до C6, алканов до C18 [85]. Увеличение длины углеводородных радикалов приводит к расхождению расчетных и экспериментальных данных. Так в работе [86] показано, что расчет данных фазового равновесия по модели UNIFAC оказывается неадекватным при моделировании систем, включающих триглицериды и высшие жирные кислоты, что значительно ограничивает возможность применения этого расчетного метода для технологии переработки отходов.

Причина несоответствия расчетных данных экспериментальным может лежать в области самого принципа построения метода UNIFAC. Согласно модели UNIFAC вклад компонента в формирование фазового равновесия в системе жидких неэлектролитов представляют суммой вкладов составляющих их функциональных групп, каждая из которых независимо от других групп вступает во взаимодействие со всеми другими группами, представленными в системе. Однако природе этих взаимодействий обычно не уделяется должное внимание в публикациях, что затрудняет выбор путей адаптации модели UNIFAC к высокомолекулярным соединениям, для которых наблюдается отклонение расчетных данных от экспериментальных. До сих пор переход к системам, включающим высокомолекулярные вещества, вынуждает идти по пути подбора для конкретных веществ значений коэффициентов группового взаимодействия, используемых при расчетах фазовых равновесий. Таким путем удастся существенно сблизить расчетные и экспериментальные данные для конкретных веществ, например, для олеиновой кислоты (C<sub>18,1</sub>) [87]. Поскольку для каждой группы компонентов даже близкого состава

приходится эмпирически подбирать свойственные им параметры для расчета, затруднительно прогнозировать данные фазового равновесия для широкого спектра систем. Практически отсутствует теоретическая база для расчета необходимых параметров группового взаимодействия для рассматриваемых при переработке ЖО систем, что делает модель UNIFAC зависящей от доступного набора экспериментальных данных. Проблема эмпирического подбора используемых при расчете коэффициентов сохраняет свою актуальность вплоть до настоящего времени [88-90].

Стремление раскрыть природу и целенаправленно корректировать при расчетах вклад парных взаимодействий в общий результат проявилось в работах [85,91]. Авторы обратили внимание на необходимость корректировать значения рассчитываемых с помощью модели UNIFAC коэффициентов активности за счет учета процессов ассоциации. Однако данная коррекция требует значительных изменений в алгоритме расчета и не предусматривает возможность комбинировать модифицированный расчет и использование уже существующего программного обеспечения.

При использовании других моделей ставилась задача учета не только процессов ассоциации. Так, в рамках модели GC-PPC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) [92] для систем, содержащих эфиры жирных кислот, введены вклады дисперсионной ( $A^{\text{Disp}}$ ) и полярной ( $A^{\text{Pol}}$ ) составляющих. В рамках модели UNIFAC такие взаимодействия пока не учитывались. Как показывает наша практика расчетов, расхождение расчетных и экспериментальных данных неизбежно проявляется в системах при появлении ярко выраженных дисперсионных сил, а также при изменении полярности жидких сред. Стала очевидной необходимость учета вклада этих взаимодействий в рамках модели UNIFAC.

Возникают также затруднения при использовании модели UNIFAC для определения фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Алгоритм расчета обычно предусматривает обработку данных по групповому составу трехкомпонентных систем. Реальные технологические системы, как правило, характеризуются сложным набором химических соединений. Выход из этого положения предложен на примере триацилглицеринов, на основе которых был сформирован единый псевдокомпонент усредненного состава [88]. Результаты исследования подтвердили возможность такого объединения веществ, однако, при формировании интегральных компонентов нельзя не учитывать различия физико-химических свойств веществ даже одного класса, что не было принято во внимание алгоритмом, представленным в цитируемой публикации.

Таким образом, широко используемый метод моделирования на основе модели UNIFAC оказывается сильно зависимым от дополнительного набора экспериментальных данных и не пригоден для теоретического расчета многокомпонентных систем, включающих TAG и FFA с

разными углеводородными радикалами, которые содержатся в ЖО. До последнего времени не решена задача создания такого метода расчета, который позволял бы количественно учитывать при вычислениях особенности межмолекулярных взаимодействий в системах рассматриваемого типа и прогнозировать величину поправок в методику расчета без эмпирического определения коэффициентов, необходимых для каждой конкретной по составу системы, что пока остается единственным практикуемым путем использования модели UNIFAC для расчета фазовых равновесий в системах с высокомолекулярными компонентами.

#### **1.4 Общие итоги анализа литературных данных и задачи исследования**

Как показал анализ литературных данных, ЖО уже сегодня становятся коммерческим сырьем для производства FAE и FFA, являющихся ценными продуктами. Сферы использования FAE и FFA в последние годы расширяются, что делает эти продукты все более востребованными. Процесс переработки ЖО позволяет также решить экологические задачи: своевременный вывод опасных для здоровья людей отработанных масел из сферы пищевого производства, а также утилизацию жиросодержащих отходов, которые затрудняют работу со стоками, выводя из строя работу канализационных систем.

Выявлено, что ни одна из существующих технологий не способна полностью удовлетворить требованиям переработки отходов этого типа. Технологии щелочного катализа трудно использовать для переработки ЖО с повышенным содержанием FFA. Технологии кислотного катализа позволяют перерабатывать отходы с повышенным содержанием FFA, но они характеризуются низкой скоростью процессов из-за гетерогенности системы, что делает их нежелательными с технологической точки зрения. Гомогенизация реакционных систем с помощью специальных веществ-гомогенизаторов при переработке ЖО осложнена необходимостью очистки продуктов от примеси гомогенизатора. Использование FAE в качестве гомогенизаторов на текущий момент изучено мало, ряд ключевых показателей, необходимых для практического освоения этого метода при переработке ЖО, в литературе не приведены.

Технологии с использованием ферментных катализаторов позволяют применять мягкие условия для осуществления технологического процесса, однако, ферменты значительно дороже традиционных катализаторов, быстро дезактивируются в ходе эксплуатации и их работа значительно зависит от типа используемого спирта, состав сырья и других условий. Сверхкритические условия при проведении этерификации и переэтерификации позволяют проводить реакции без использования катализатора, им не мешает присутствие FFA, однако, они нуждаются в значительных экономических затратах на сложное аппаратное оформление, а также требуют большого потребления энергии, необходимой для поддержания высоких

температур и повышенного давления. Технологии с использованием гетерогенных катализаторов показывают хорошие результаты, как по выходу продуктов, так и по упрощению процесса отделения катализатора от полученных продуктов, однако, требуют более жестких условий при проведении реакционного процесса: повышенных температур, учета дезактивации катализатора различными примесями и в ряде случаев нуждаются в большом избытке спирта. Кроме того, специфичность гетерогенных катализаторов, каждый из которых оптимально работает только при определенных наборах компонентов технологических смесей, не позволяет выбрать универсальный тип катализатора для переработки сложных смесей отходов переменного состава в рамках единой технологической схемы. Поскольку каждое из существующих технологических решений не может быть применено для переработки широкого круга различных по составу и свойствам ЖО, возникает необходимость создания технологии их переработки, обладающей способностью приспособления к различным видам варьируемого по составу сырья.

В литературных источниках ограничено также освещение данных о возможности использования в технологии более широкого спектра спиртов, включая пропанол и бутанол, для реакций этерификации и переэтерификации, что не позволяет успешно применять при переработке ЖО известные технологические разработки при решении задачи диверсификации продукции.

Интенсификация процессов переработки ЖО во многом зависит от регулирования фазового состава технологических систем. При этом мало используются как экспериментальные, так и расчетные методы получения данных о фазовом составе систем, в том числе, в ходе реакций этерификации и переэтерификации, вызывающих изменение химического и фазового состава систем. В литературе практически не учитывается, что каждый компонент системы может влиять на фазовый состав систем и на результаты распределения компонентов между фазами в гетерогенной системе, что требует дополнительных исследований.

Определение фазового состава сложных систем, включающих высокомолекулярные компоненты, требует проведения многочисленных трудоемких экспериментов. В то же время расчеты фазового равновесия данных систем, включающих триглицериды и высшие жирные кислоты, на основе модели UNIFAC пока не дают адекватных результатов. Анализ литературных данных показывает, что проблемы расчета фазовых равновесий обычно связаны с формальным подходом при использовании модели без учета специфических межмолекулярных взаимодействий, которые начинают играть определяющую роль в системах, включающих в свой состав триглицериды и высшие жирные кислоты. Поэтому требуется модифицирование модели UNIFAC, прежде чем ее применять для моделирования указанных систем.

На основе результатов анализа проблем, существующих при переработке ЖО, были сформулированы основные задачи исследования в данной работе:

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

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

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

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

## ГЛАВА 2 Методики анализа, методы исследования

### 2.1 Методика определения составов триглицеридов и жирных кислот и перечень основных используемых реактивов

Состав триглицеридов и жирных кислот определяли методом газовой хроматографии после перевода компонентов в метиловые эфиры жирных кислот в соответствии со стандартами ГОСТ 31665-2012 «Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот» и ГОСТ 31663-2012 «Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот».

Для определения составов триглицеридов с содержанием жирных кислот менее 1%, готовили метиловые эфиры жирных кислот. Для этого в пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup> взвешивали навеску продукта массой 1 г и растворяли в 10 см<sup>3</sup> гексана. В полученный раствор пипеткой вносили 0,5 см<sup>3</sup> метанольного раствора гидроокиси калия, закрывали пробирку пробкой и интенсивно встряхивали в течение 2 мин. Затем в течение 5 мин отстаивали полученный раствор для отделения глицерина и декантировали верхний слой, содержащий метиловые эфиры. Отбирали микрошприцем 1 мм<sup>3</sup> полученного раствора и вводили в колонку хроматографа.

Для определения составов жирных кислот использовали метод кислого метанолиза. Для этого к 0,5 г препарата жирной кислоты прибавляли 30 мл 1% раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в метаноле. Смесь помещали в колбу с обратным холодильником и кипятили в течение 3 часов. 1 мл полученной смеси растворяли в 2 мл гексана, перемешивали. Затем в течение 5 мин отстаивали для разделения фаз, далее верхний слой декантировали, отбирали из него 1 мм<sup>3</sup> полученного раствора и вводили в колонку хроматографа.

Для выполнения анализа использовали газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с капиллярной колонкой HP FFAP 50 м × 0.32 мм × 0,5 мкм и пламенно-ионизационным детектором (ПИД), газ-носитель – гелий. Идентификацию метиловых эфиров жирных кислот проводили по чистым препаратам эфиров жирных кислот. Полученные хроматограммы обрабатывались специализированной программой «Хроматэк-Аналитик 2.5».

Для экспериментов использовали различные масла как смесь триацилглицеридов: подсолнечное масло, рафинированное по ГОСТ 52462-2005; рафинированные оливковое и кукурузное масла, а также льняное масло, препараты олеиновой кислоты, O1A<sub>66</sub> (Merck) и O1A<sub>71</sub> (Sigma Aldrich), стеариновой кислоты StA<sub>61</sub> (Sigma Aldrich), пальмитиновой кислоты PalmA<sub>97</sub> (Sigma Aldrich), лауриновой кислоты LaurA<sub>98</sub> (Sigma Aldrich); этилолеата разных марок: EtO1A<sub>33</sub>

(Sigma Aldrich) и EtOIA<sub>75</sub> (Acros Organics), метанол MeOH (х.ч., ЗАО «Вектон»). Подстрочный индекс у символов препаратов означает содержание (мас.%) основного вещества. В качестве условного обозначения препаратов триглицеридов приняли TAG<sub>Sun</sub>, TAG<sub>Oliv</sub>, TAG<sub>Ln</sub>, TAG<sub>Corn</sub>, где подстрочный индекс указывает тип растительного масла: Sun – подсолнечное, Oliv – оливковое, Ln – льняное, Corn – кукурузное. Состав используемых в исследовании реактивов приведен в таблице 2 и 3. Состав этиловых эфиров жирных кислот определен прямым газохроматографическим анализом.

Таблица 2. Составы используемых в работе образцов жирных кислот

Жирная кислота	Содержание, мас. %				
	LaurA <sub>98</sub>	PalmA <sub>97</sub>	StA <sub>61</sub>	OIA <sub>71</sub>	OIA <sub>66</sub>
Лауриновая (12.0)*	98,3	-	-	3,5	4,2
Миристиновая (14.0)	0,4	-	1,0	0,3	0,3
Пальмитиновая (16.0)	-	97,7	36,4	5,6	7,2
Стеариновая (18.0)	-	-	60,8	1,7	2,0
Пальмитолеиновая (16.1)	1,3	1,5	-	7,0	9,1
Олеиновая (18.1)	-	-	-	71,1	66,4
Линолевая (18.2)	-	0,8	-	9,0	6,8
Неидентифицированные	-	-	1,8	1,8	4,0

\*) Значения в скобках – количество атомов углерода в цепи и число двойных связей

Таблица 3. Составы используемых в работе триглицеридов растительных масел и препаратов эфиров жирных кислот

Жирная кислота	Содержание, мас. %					
	TAG <sub>Sun</sub>	TAG <sub>Oliv</sub>	TAG <sub>Ln</sub>	TAG <sub>Corn</sub>	EtOIA <sub>33</sub>	EtOIA <sub>75</sub>
Лауриновая (12.0)	0,4	-	1,4	-	-	0,2
Миристиновая (14.0)	-	-	-	0,1	-	-
Пальмитиновая (16.0)	7,3	12,6	6,1	12,6	32,9	10,5
Стеариновая (18.0)	4,9	4,5	4,3	2,3	4,3	2,2
Пальмитолеиновая (16.1)	-	1,4	0,7	-	-	-
Олеиновая (18.1)	22,8	69,2	17,6	23,1	33,3	75,1
Линолевая (18.2)	63,2	8,3	15,7	58,9	25,7	11,2
Линоленовая (18.3)	-	1,8	53,0	0,5	0,8	-
Неидентифицированные	1,4	2,2	1,2	2,5	3,0	0,8

\*) Значения в скобках – количество атомов углерода в цепи и число двойных связей

## 2.2 Методика определения кислотного числа

Для определения содержания препаратов высших жирных кислот в масляной и спиртовой фазах, включающих примеси разных жирных кислот, использовали метод определения кислотного числа (ГОСТ Р 52110-2003). Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> взвешивали навеску массой 3-5 г с точностью до 0,01 г. Затем к навеске приливали 50 см<sup>3</sup> спирто-эфирной нейтрализованной смеси. Содержимое колбы

перемешивали взбалтыванием. К раствору добавляли несколько капель фенолфталеина. Полученный раствор масла при постоянном взбалтывании быстро титровали раствором гидроксида калия или гидроксида натрия молярной концентрации (KOH или NaOH)=0,1 моль/дм<sup>3</sup> до получения слабозеленой окраски, устойчивой в течение 30 с. Кислотное число рассчитывали по формуле:

$$КЧ = \frac{5,61 \cdot V}{m} \quad (1)$$

V – объем титранта, мл; m – масса навески, г.

Спирто-эфирная смесь представляла собой смесь этанола и диэтилового эфира (х.ч., ЗАО «Вектон») в объемном соотношении 1:1.

## **2.3 Методики изучения фазовых равновесий в исследуемых системах**

### **2.3.1 Метод изотермического титрования**

Для определения точек на биналях методом изотермического титрования при атмосферном давлении использовали стеклянную ёмкость, объемом 50 см<sup>3</sup>, помещали известные массы двух компонентов системы. Сосуд погружали в термостат, снабженный магнитной мешалкой, температуру в термостате фиксировали. В этот же термостат помещали бюретку, содержащую третий из компонентов системы. Бюретку и стеклянный сосуд выдерживали для полного прогрева компонентов в течение 10 минут. Затем из бюретки начинали медленно добавлять третий компонент в сосуд при постоянном перемешивании. Добавку третьего компонента прекращали после помутнения раствора. После этого стеклянный сосуд взвешивали для определения массы добавленного компонента. Полученный состав смеси отмечали на фазовой диаграмме, далее эксперимент повторяли с другим соотношением первых двух компонентов. Совокупность полученных точек на фазовой диаграмме соответствует бинальной кривой. Навески для приготовления исходных растворов отбирались на аналитических весах марки «A&D GR200», точность измерения ±0,001г.

### **2.3.2 Визуально-политермический метод**

При определении бинальной кривой для двух- (трех-) компонентных систем визуально-политермическим методом готовили смесь из двух (трех) компонентов системы с известными массами, полученную смесь помещали в пробирки и плотно закрывали пробками, тщательно перемешивали. Пробирки помещали в термостат, затем медленно нагревали со скоростью 1°С/мин, при этом отмечали температуру точки гомогенизации системы. Далее смесь нагревали на 2-3 градуса выше точки гомогенизации и выключали нагрев. При медленном охлаждении определяли точку обратного перехода – точку помутнения (расслаивания). Эксперимент повторяли 3 раза. Сходимость опытов фиксировалась при разнице

температур прямого и обратного перехода системы не более  $0,5^{\circ}\text{C}$ . Визуальное определение точки расслаивания производилось в термостате с прозрачными стенками, точность поддержания температуры составляла  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Навески для приготовления исходных растворов отбирались на аналитических весах марки «A&D GR200», точность измерения  $\pm 0,001\text{г}$ .

Поскольку в данной работе ставилась задача обоснования парных и отличных от них взаимодействий, было предусмотрено определения количеств вещества в молях в каждой фазе, для этого каждый компонент системы дозировали не только весовым, но и объемным методом, а эксперименты в термостате производили в градуированных герметичных пробирках с ценой деления  $0,1\text{ см}^3$ .

Аналогичные эксперименты проводились для других соотношений компонентов. Далее строили политермы растворимости как зависимости температуры расслаивания системы от содержания третьего компонента при постоянном соотношении двух остальных компонентов. Из политермы растворимости вычисляли состав точки расслаивания системы при необходимой температуре.

Для исследования четырехкомпонентной системы изучены треугольные разрезы тетраэдрической фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы. При этом каждый разрез тетраэдра характеризуется постоянным соотношением двух компонентов и переменным составом остальных компонентов системы. Определение бинодали проводилось аналогично трехкомпонентной системе.

### ***2.3.3 Метод определения составов равновесных фаз***

Для определения нод и составов равновесных фаз в изучаемых системах проводилось определение полного состава равновесных фаз. Для этого в сосуд, объемом  $100\text{ см}^3$  помещались все компоненты системы в заданном соотношении. Сосуд помещали в термостат, снабженный магнитной мешалкой, смесь нагревалась до нужной температуры при постоянном интенсивном перемешивании в течение 20 минут. Далее перемешивание останавливали до полного расслаивания системы. Из верхней и нижней фазы отбирали пробы для анализов.

Содержание жирных кислот определяли по кислотному числу (2.2), содержание эфиров жирных кислот определяли газохроматографическим анализом (2.1), содержание спиртов определяли гравиметрическим методом после выпаривания. Триглицериды определяли по разнице суммарной массы системы и массы идентифицированных компонентов. Навески для приготовления исходных растворов и компонентов фаз отбирались на аналитических весах марки «A&D GR200», точность измерения  $\pm 0,001\text{г}$ .

## 2.4 Метод экстракции жирных кислот из масел спиртами C1-C2

Для экстракции жирных кислот метанолом и этанолом готовили 5 г смеси известного состава, моделирующую ЖО, которая состояла из триглицеридов растительного масла и одного или нескольких препаратов FFA, приведенных в разделе 2.1. Смесь помещали в термостат, снабженный верхнеприводной пропеллерной мешалкой при заданной температуре. В этот же термостат помещали пробирку с навеской спирта (метанола или этанола) в заданном к триглицеридам соотношении. Смеси выдерживали в течение 10 минут для полного прогрева. Далее спирт приливали к смеси TAG и FFA, перемешивали с заданной интенсивностью и временем, необходимым для конкретного опыта. Далее смесь оставляли в термостате до полного расслаивания и образования прозрачных фаз. Далее каждую из фаз отбирали и анализировали на состав компонентов согласно методике 2.3.3.

При необходимости многоступенчатой экстракции полученные после расслаивания нижнюю и верхнюю фазы разделяли и к нижней фазе (рафинату) прибавляли новые порции спирта, процесс экстракции повторяли.

## 2.5 Методика кислотно-катализируемой этерификации жирных кислот

Для проведения кислотно-катализируемой реакции этерификации использовали реакционный сосуд, объемом 250 мл, подключенный к обратному холодильнику, и помещали в водный термостат, снабженный магнитной мешалкой. В данный сосуд помещали необходимую навеску FFA (от 5 до 30 г), в дополнительную емкость вводили необходимые навески спирта и серной кислоты, используемой в качестве катализатора, в заданных соотношениях. Две емкости размещали в термостате и находящиеся в них компоненты нагревали в течение 10 минут. Далее спирт с серной кислотой вливали в реакционный сосуд, включали перемешивание и начинали отсчет времени реакции.

Через необходимые для конкретного эксперимента интервалы времени отбирали пробы из реакционной смеси. Пробы взвешивали и сразу анализировали по методике определения кислотного числа (2.2), либо при необходимости определения составов получаемых эфиров методом газовой хроматографии (2.1). Из общего значения кислотного числа вычитали то значение кислотного числа, которое определено в холостом опыте при аналогичных соотношениях компонентов, но без жирных кислот, таким образом, получали кислотное число, характеризующее содержание FFA.

Для выполнения экспериментов использовали реактивы: метанол MeOH (х.ч., ЗАО «Вектон»), этанол медицинский, *n*-пропанол PropOH (х.ч., ЗАО «Вектон»), изопропанол IsoprOH (х.ч., ЗАО «Вектон») *n*-бутанол ButOH (х.ч., ЗАО «Вектон»), *n*-пентанол (х.ч., ЗАО

«Вектон»), *n*-гексанол (х.ч., «Реахим»), *n*-октанол (х.ч., «Реахим»), серная кислота (х.ч., «Сигма Тек»).

## **2.6 Методика щелочно-катализируемой переэтерификации триглицеридов**

Для проведения реакции переэтерификации использовали реакционный сосуд, объемом 250 мл, подключенный к обратному холодильнику, и помещали в водный термостат (или песчаную баню), снабженные верхнеприводной пропеллерной мешалкой. В данный сосуд помещали необходимую навеску TAG, в дополнительную емкость взвешивали заданную условиями эксперимента массу спирта и щелочного катализатора в необходимых для реакции соотношениях. Щелочной катализатор тщательно размешивали до полного растворения в спирте. Две емкости размещали в термостате и находящиеся в них компоненты нагревали в течение 10 минут до заданной температуры. Далее спирт с щелочным катализатором вливали в реакционный сосуд, включали перемешивание и начинали отсчет времени реакции. Режим перемешивания поддерживали на уровне  $Re=8100$ .

Через необходимые для конкретного эксперимента интервалы времени отбирали пробы из реакционной смеси. Пробу помещали в делительную воронку, нейтрализовали раствором фосфорной кислоты и промывали теплой дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Промытые эфиры с примесью непрореагировавшего масла скапливались в верхней части воронки. После промывки эфиры вливали в стеклянный бюкс и высушивали при 105°C для удаления остатков воды.

Далее отбирали около 200 мкл точно взвешенной пробы и растворяли в 2 мл гексана, полученный раствор анализировали на газовом хроматографе аналогично методике 2.1. Для выполнения экспериментов использовали реактивы: КОН (х.ч., «Реахим»), гексан (х.ч., ЗАО «Вектон»),  $CH_3OK$  (*Sigma Aldrich*),  $C_2H_5OK$  (*Sigma Aldrich*).

## **2.7 Методика совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации жирных кислот и переэтерификации триглицеридов**

Для проведения совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации использовали реакционный сосуд, объемом 250 мл, подключенный к обратному холодильнику и верхнеприводной пропеллерной мешалке и погруженный в водный термостат. В данный сосуд помещали необходимую навеску TAG и FFA, в дополнительную емкость вводили заданные условиями эксперимента навески спирта и серной кислоты, используемой в качестве катализатора, в необходимых для реакции соотношениях. Две емкости размещали в термостате и находящиеся в них компоненты нагревали в течение 10 минут до

заданной температуры. Далее спирт с серной кислотой вливали в реакционный сосуд, включали перемешивание и начинали отсчет времени реакции.

Через необходимые для конкретного эксперимента интервалы времени отбирали по две пробы из реакционной смеси. Одну пробу взвешивали и сразу анализировали по методике определения кислотного числа (2.2). Вторую пробу помещали в делительную воронку, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. После промывки эфиры вливали в стеклянный бюкс и высушивали при 105°C для удаления остатков воды. Далее отбирали около 200 мкл точно взвешенной отмытой пробы и растворяли в 2 мл гексана, полученный раствор анализировали на газовом хроматографе аналогично методике 2.1. Для выполнения экспериментов использовали реактивы: этанол медицинский, *n*-пропанол PropOH (х.ч., ЗАО «Вектон»), *n*-бутанол ButOH (х.ч., ЗАО «Вектон»).

По изменению кислотного числа определяли количество эфиров, образовавшихся в ходе этерификации, а с помощью газохроматографического метода определяли общее количество образовавшихся эфиров. По разнице полученных значений находили количество эфиров, образовавшихся за счет реакции переэтерификации.

## **ГЛАВА 3 Научные основы технологии переработки жиросодержащих отходов**

### **3.1 Основные подходы к переработке ЖО с повышенным содержанием свободных жирных кислот**

Анализ литературных данных на момент начала данной работы показал, что отсутствует эффективная технология переработки ЖО с повышенным содержанием свободных жирных кислот и, тем более, нет решения задачи утилизации разных по составу ЖО в рамках одного производства. В данной работе поставлена задача использовать разные подходы к переработке неодинаковых по составу ЖО, но при этом ограничиться на производстве одним набором основных аппаратов. Обоснованный выбор определенного варианта технологии для переработки каждого типа ЖО позволяет не только проводить технологический процесс в наиболее благоприятных условиях, но и производить различные продукты в зависимости от потребности рынка. Так, использование спиртов С1-С4 позволяет производить расширенный спектр сложных эфиров, что важно в целях диверсификации продукции.

Основным фактором, который влияет на особенности производства сложных эфиров из ЖО, является содержание в их составе FFA. Именно этот показатель предопределяет основные подходы к переработке ЖО. В рамках одного из них планируется решить задачу удаления FFA из масляной фазы и далее проводить щелочно-катализируемую переэтерификацию TAG, и второй – кислотнo-катализируемые реакции этерификации FFA (в присутствии TAG) и переэтерификация TAG (в присутствии FFA). Однако при реализации второго варианта более предпочтительным было бы совмещение процессов этерификации FFA и переэтерификации TAG, но для этого предложения пока не было найдено решения.

**Удаление FFA.** Данный подход предполагает удаление каким-либо способом FFA из состава ЖО до уровня, при котором становится целесообразно проводить щелочную переэтерификацию очищенных масел. Как было показано в главе 1, существуют разные способы удаления FFA при очистке масел, но многие из них технологически не приемлемы при переработке сложных по составу ЖО. В ряду этих способов можно выделить экстракцию FFA спиртами С1-С2, но в известном варианте это медленный процесс. Вместе с тем очистка ЖО от FFA с помощью экстракции спиртами С1-С2 представляется как перспективный процесс для дальнейшей разработки. Экстракцию можно проводить в мягких условиях, для нее не требуется введение дополнительных компонентов, кроме тех, которые уже используются в технологическом процессе, она не способствует накоплению нежелательных примесей в образующихся экстракте и рафинате. При применении процесса экстракции следует также

иметь ввиду необходимость сохранения гетерогенности системы масло–спирт от начала и до его завершения, но свободные жирные кислоты способствуют переходу соответствующих систем в гомогенное состояние. Количественная оценка возможности поддержания системы в гетерогенном состоянии в ходе процесса производится на основе данных фазового равновесия.

Возможен альтернативный вариант удаления FFA из ЖО за счет его включения в кислотно-катализируемую реакцию этерификации (в присутствии фазы TAG). Система при этом скорее всего окажется в гетерогенном состоянии и триглицериды могут практически исключаться из реакции, но спирт будет частично переходить в масляную фазу, а концентрация FFA будет изменяться в ходе реакции, и для организации процесса в этих условиях требуется знание фазовых равновесий в технологической системе в зависимости от ее состава на разных этапах производства.

Таким образом, задача удаления FFA из ЖО является важной операцией технологического процесса и требует дальнейшей разработки.

**Кислотно-катализируемые реакции конверсии FFA и TAG.** В противоположность первому подходу, в данном варианте технологии, прежде всего, предусматривается использование реакций этерификации FFA и переэтерификации TAG при их отдельной переработке, продуктами обеих реакций являются сложные эфиры жирных кислот и спиртов C1-C2. FFA и TAG, как исходные вещества для переработки, появляются после экстракции свободных жирных кислот из ЖО. При проведении реакций планируется использовать кислотный катализатор. Однако, как было показано в главе 1, кислотная переработка TAG во много раз медленнее, чем щелочная, и кислотно-катализируемая реакция этерификации FFA также имеет низкую скорость. В настоящей работе показано, что особенно низкая скорость кислотной переработки TAG связана с гетерогенным состоянием системы, в которой неизбежно возникают диффузионные ограничения, поскольку растительные масла и спирты (C1, C2) обычно ограничено растворимы друг в друге. Низкая взаимная растворимость этих компонентов усугубляется при наличии кислотного катализатора,  $H_2SO_4$ , что впервые установлено и ниже подробно описано в данной работе. Выходом из данного положения становится необходимость гомогенизации реакционной системы, которую можно провести за счет сочетания ряда эффектов. В литературе в основном предлагается введение дополнительных компонентов-гомогенизаторов, но использование дополнительных гомогенизаторов (соразтворителей) имеет свои существенные недостатки (глава 1). В данной работе поставлена задача осуществить гомогенизацию системы за счет регулирования в ней состава собственных компонентов (исходных веществ и продуктов реакций), не прибегая к использованию специальных дополнительных веществ. При этом удастся как сохранить заданное фазовое состояние, так и целенаправленно изменять его в ходе процесса

взаимодействия. При решении задачи совмещения кислотно-катализируемых реакций этерификации FFA и переэтерификации TAG было предложено использовать два соразтворителя – FFA (как исходный компонент ЖО) и FAE (как рецикл продукта), что позволило перевести реакционную систему EtOH – FFA+FAE –TAG в гомогенное состояние. Решение этих задач потребовало широкого использования результатов, полученных с помощью расчетных методик на основе модифицированного метода UNIFAC-mod.

Таким образом, детальное знание и умение контролировать фазовое состояние реакционных систем становится необходимой стадией разработки научных основ переработки ЖО. При этом решение задачи осложняется тем, что фазовое состояние реакционных систем может изменяться на разных стадиях процесса, и это отражается на механизме и скорости технологических процессов. Эти особенности процессов при переработке FFA и TAG не нашли подробного отражения в публикациях, но сам факт изменения фазового состояния системы в ходе процесса отмечается в работах по щелочной переэтерификации [44]. Поскольку до настоящего времени этот вопрос применительно к переработке ЖО систематически не изучался, проведение соответствующего исследования было определено в качестве задачи данной работы. Именно данные по фазовым состояниям систем позволили целенаправленно регулировать основные физико-химические параметры процессов и условиях их проведения. Поэтому при разработке научных основ технологии переработки ЖО проводился систематический анализ зависимости показателей процессов от фазового состояния технологических систем. Кроме того, ряд параметров процессов удалось вычислить непосредственно на основе данных фазового равновесия, что отражено в разделе 3.3.

Объекты исследования (ЖО) обычно содержат органические соединения одних и тех же классов, но их свойства значительно варьируются при изменении состава углеводородных радикалов, что типично для TAG и FFA, формирующих основной состав ЖО. Последние могут существенно различаться по общему содержанию FFA. В таких условиях получение данных фазовых равновесий экспериментальным путем становится затруднительным в связи с большим объемом необходимой трудоемкой работы. Поэтому при разработке научных основ технологии переработки ЖО потребовалось широко использовать расчетные методы. Но модель UNIFAC, предназначенную для расчета фазовых равновесий, пришлось адаптировать для многокомпонентных систем высокомолекулярных органических соединений.

Использование для расчетов фазовых равновесий реакционных систем UNIFAC-mod позволило при разработке научных основ технологии переработки ЖО выявить пути целенаправленного регулирования фазового состава реакционных систем, устранить диффузионные ограничения для ряда процессов и улучшить за счет этого кинетические

параметры. А также удалось повысить скорость взаимодействия реагентов и выйти на высокие степени конверсии FFA и TAG.

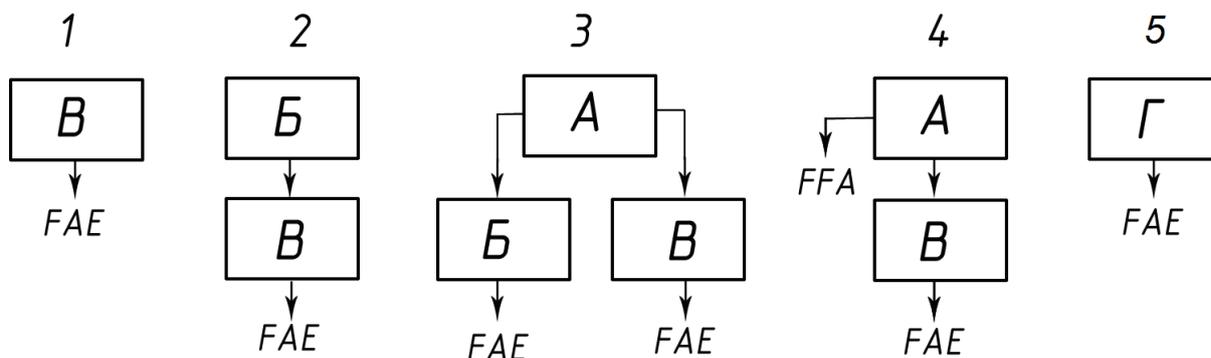
### 3.2 Основные операции технологического процесса при переработке ЖО

Для переработки разных по составу и свойствам ЖО предлагается применить несколько вариантов технологических схем, построенных по принципу комбинирования ограниченного числа технологических операций. Соответственно, были выделены основные технологические *операции*, определены наиболее рациональные варианты их комбинации и граничные условия их применения.

Основными параметрами, которыми необходимо руководствоваться при выборе операций переработки ЖО, являются:

- содержание FFA в сырье;
- вид масла, из которого получен ЖО;
- требуемый для получения сложных эфиров вид спирта;
- необходимость выделения FFA как самостоятельного продукта.

В зависимости от этих параметров конкретные варианты технологии переработки ЖО могут включать разные наборы технологических операций. Основные технологические операции и варианты их наборов, которые могут быть использованы в технологии переработки ЖО, приведены на рисунке 2.



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

Рисунок 2. Варианты наборов основных технологических операций при переработке ЖО.

Таким образом, в технологии переработки ЖО можно ограничиться четырьмя основными технологическими операциями.

**Экстракция** – извлечение FFA из ЖО низкомолекулярными спиртами (метанолом или этанолом).

**Этерификация** – реакция образования сложных эфиров при взаимодействии FFA и спиртов с использованием серной кислоты в качестве катализатора. Продуктами данной операции являются FAE и вода.

**Щелочная переэтерификация** – химическая реакция между триглицеридами и спиртами с участием щелочного катализатора, в результате которой образуются эфиры жирных кислот и низкомолекулярных спиртов и глицерин.

**Совмещенная этерификация и переэтерификация** – химические реакции этерификации и переэтерификации с участием кислотного катализатора, в результате которых планируется получить эфиры жирных кислот и низкомолекулярных спиртов, глицерин и вода.

Рассмотрены следующие варианты сочетания операций и условия их выбора. Вариант сочетания операций **№1** ограничивается лишь операцией щелочной переэтерификации, которая является классическим способом производства FAE из чистых растительных масел. Данный вариант операции применим лишь для масел, содержащих менее 0,5-1% мас. свободных жирных кислот в их составе и практически не допускает содержание воды в системе.

Вариант сочетания операций **№2** представляет собой двухстадийный процесс, в котором на первой стадии происходит этерификация FFA с участием кислотного катализатора в присутствии масла. Реакцию проводят до остаточного содержания FFA 0,5-1% мас. Далее кислотный катализатор нужно нейтрализовать, и в систему ввести щелочной катализатор, после чего возможна переэтерификация триглицеридов. Но при этом должна быть исключена также примесь воды в реакционной смеси. Для операции этерификации (вариант **№2**) требуется выбор соотношения компонентов, необходимых для протекания реакции в гомогенных условиях.

В данной работе особое внимание уделено вариантам сочетания операций **№3**, **№4** и **№5**, менее освещенных в литературе. Варианты **№3** и **№4** включают стадию экстракции, в результате которой происходит извлечение FFA из ЖО метанолом или этанолом. Извлечение FFA осуществляют до остаточного содержания FFA в TAG на уровне 0,5-1% мас. Извлеченные при этом FFA либо могут использоваться после удаления спирта как конечный коммерческий продукт (вариант **№4**), либо в полученный при экстракции раствор FFA в спирте добавляется кислотный катализатор, и проводится этерификация FFA (вариант **№3**). Для очищенного масла становится возможна щелочная переэтерификация. Варианты технологии, базирующиеся на экстракции, целесообразно использовать при содержании FFA в сырье не более 10% мас., поскольку (по результатам расчетов) высокие концентрации FFA в сырье приводят к необходимости большего числа ступеней экстракции, что увеличивает общий расход спирта. Использование операции экстракции в технологии позволяет несколько снизить ограничения на уровень примесей воды в сырье, возможно, это связано с тем, что при экстракции вода

извлекается в спиртовую фазу и ее содержание в масляной фазе понижается. Расчет условий проведения операции экстракции проводится на основе данных фазового равновесия.

Вариант №5 предполагает проведение совместной этерификации и переэтерификации в гомогенизированной смеси реагентов в присутствии кислотного катализатора. Реакции протекают параллельно в одной системе. Гомогенизация смеси осуществляется либо за счет выбора соответствующего спирта (*n*-пропанола или *n*-бутанола), либо за счет наличия в реакционной системе двух гомогенизаторов – FFA и FAE, первые из них поступают вместе с сырьем, а вторые являются продуктами реакции и часть их необходимо включать в рецикл. Кислотно-катализируемые процессы допускают наличие воды в сырье. Содержание FFA в спирте при данном варианте технологии не ограничивается. Расчет количества рецикла гомогенизатора проводится с учетом его свойств на основе данных фазового равновесия.

Каждый из технологических вариантов рассчитан на определенный фазовый состав смеси реагентов. Например, для реакции этерификации необходимы гомогенные условия. При этом FFA и спирты в бинарных системах в большинстве случаев взаимно растворимы. Но используемая в качестве катализатора кислота ( $H_2SO_4$ ) смещает фазовое равновесие в смесях реагентов в сторону гетерогенного состояния и может вызывать расслаивание системы, при этом реагенты, необходимые для этерификации, оказываются разделенными по разным фазам, что создает диффузионные ограничения для химических реакций. Поэтому влияние на фазовый состав компонентов необходимо учитывать для каждой конкретной системы.

Более сложные по составу системы, например включающие два вида гомогенизаторов, приходится рассматривать как четырехкомпонентные. Такая ситуация возникает в техническом варианте сочетания операций №5, при этом задача усложняется, поскольку состав системы усложняется в ходе реакции и, в то же время, важно поддерживать гомогенное состояние системы в ходе рабочего цикла. Особую заботу вызывает то, что в процессе этерификации расходуются свободные FFA, а они вносят важный вклад в гомогенизацию смеси реагентов. Определенная компенсация расхода FFA в ходе этерификации может достигаться за счет образования FAE, но обычно требуется некоторый избыток эфиров в качестве гомогенизаторов. При расчете необходимого количества FFA и FAE приходится также учитывать зависимость их эффективности как гомогенизаторов от состава углеводородных радикалов, входящих в состав молекул этих соединений. Соответствующие расчеты фазовых равновесий подводятся для систем, используемых при реализации варианта №5. При выборе вариантов №3, №4 и №5 приходится учитывать, что экстракция, в отличие от химической реакции, требует изначально гетерогенного состояния, причем желательно, чтобы экстрагент и очищаемый компонент (масло) были минимально растворимы друг в друге. Если состав масла и FFA таков, что область

расслаивания небольшая, то экстракция может осуществляться с потерями масла или большим расходом экстрагента.

Вне зависимости от выбранного варианта технологии общей задачей является разделение продуктов реакции после завершения химических стадий процесса. Наиболее выгодный путь разделения – это расслаивание, которое также зависит от фазового состава конечной системы. При этом продукты реакции имеют иной состав по сравнению с исходной системой. Основными компонентами системы становятся FAE, глицерин и избыточный спирт. При таком составе системы FAE легче поддаются отделению за счет расслаивания. Но и на этой стадии детальное знание фазового состава системы и возможность его регулирования в ходе процесса являются необходимыми условиями для осуществления конкретных вариантов технологии переработки ЖО с учетом многообразия их состава.

Для оптимизации условий протекания операций как экстракции в гетерогенных системах, так и реакции этерификации и переэтерификации при использовании метанола или этанола, когда необходима гомогенизированная система, требуется знание соответствующих физико-химических параметров, которые могут быть рассчитаны с учетом данных фазового равновесия реакционных систем. В целях оптимизации выбранных вариантов технологии необходимо изучение кинетических закономерностей протекания технологических принципов с учетом фазового состояния используемых систем. Поэтому разработка научных основ, определяющих условия выполнения основных технологических операций, включает исследования фазовых равновесий результаты которых приведены далее в разделах 3.3–3.6.

### **3.3 Фазовые равновесия в системах, включающих триглицериды, высшие жирные кислоты, эфиры жирных кислот и низкомолекулярные спирты**

#### ***3.3.1 Разработка модифицированного метода моделирования фазовых равновесий на основе модели UNIFAC***

Поскольку знание данных фазового равновесия оказывается необходимым для решения технологических задач переработки ЖО, значительное внимание в данной работе уделено моделированию фазовых равновесий. Расчетные методы позволяют значительно упростить определение данных фазовых равновесий в системах TAG–FFA–AlcOH, и на их основе – ряда технологических параметров. Именно таким путем проведены расчеты материального баланса процесса экстракции свободных жирных кислот из масляной фазы, а также выбор в каждом случае метода переработки ЖО в зависимости от его состава. Один из самых распространенных методов моделирования фазовых равновесий – расчет по модели UNIFAC. Как было сказано выше, существенным недостатком данного метода моделирования является его низкая

адекватность применительно к расчетам для систем типа TAG–FFA–AlcOH. Поэтому в первую очередь нужно было провести модифицирование модели UNIFAC. В разделах 3.3.1-3.3.2 отражены пути и результаты модификации метода моделирования на основе модели UNIFAC в исследованных системах, что позволило сблизить расчетные и экспериментальные данные фазовых равновесий и широко использовать моделирование в интересах технологии переработки ЖО.

Эксперименты показали, что каждый компонент системы оказывает влияние на распределение других компонентов между фазами в гетерогенных системах. Однако влияние FFA и продуктов реакции этерификации и переэтерификации (FAE), а также катализатора реакции ( $H_2SO_4$ ) на фазовое равновесие в рассматриваемых системах в литературе отражено слабо, поэтому в разделах 3.3.3-3.3.5 приведены более подробные экспериментальные данные, позволившие уточнить роль в них ряда компонентов.

#### **Особенности межмолекулярного взаимодействия в исследуемых системах**

Результаты экспериментов показали, что в исследуемых системах начинают проявляться особенности межмолекулярных взаимодействий, которые влияют на взаимную растворимость компонентов этой системы. Это, в свою очередь, определяет составы контактирующих фаз и возможность полного перехода системы в гомогенное состояние. Экспериментально определено изменение состава контактирующих жидких фаз (обогащенных маслом или этанолом) при последовательном увеличении содержания в составе смеси FFA, представленных при проведении экспериментов препаратами: LaurA<sub>98</sub>, StA<sub>60</sub>, OIA<sub>71</sub>, OIA<sub>66</sub>. Результаты экспериментов приведены (рисунок 3) в форме зависимостей количеств компонентов TAG,  $v_{TAG}$ ; StA,  $v_{StA}$ ; OIA,  $v_{OIA}$ , моли, в масляной фазе (левые части рисунков) и в спиртовой фазе (правые части рисунков), от общего содержания FFA в каждой разной по составу порции смеси,  $v_{FFA}^f$ , полученные при 70°C. При низком содержании FFA в смеси взаимная растворимость TAG и EtOH весьма ограничена. Но последовательное повышение содержания в ней FFA вызывает изменение состава масляной и спиртовой фаз по всем компонентам, представленным в системе. Судя по изменению характера зависимостей содержания компонентов в жидких фазах от количества введенных в смесь FFA процесс растворения можно разделить на две области.

В первой области составов и вплоть до эквимолярности отношения TAG : FFA (1 : 1) в масляной фазе экспериментальные зависимости близки линейным, но при избытке FFA против точки эквимолярности (перекрещивание линий TAG и FFA, отражающих зависимости  $v_{TAG}$  и  $v_{FFA}$  от  $v_{FFA}^f$ , левые части рисунка 3), резко усиливается поступление EtOH в масляную фазу и отток TAG из масляной фазы в спиртовую. После точки эквимолярности проявляется вторая область составов растворов. Если в первой области доминирует парное взаимодействие TAG и FFA, то во второй – процесс растворения не коррелируется с какими-либо парными

соотношениями, и определяющим фактором становится полярность контактирующих фаз, что более подробно рассмотрено ниже.

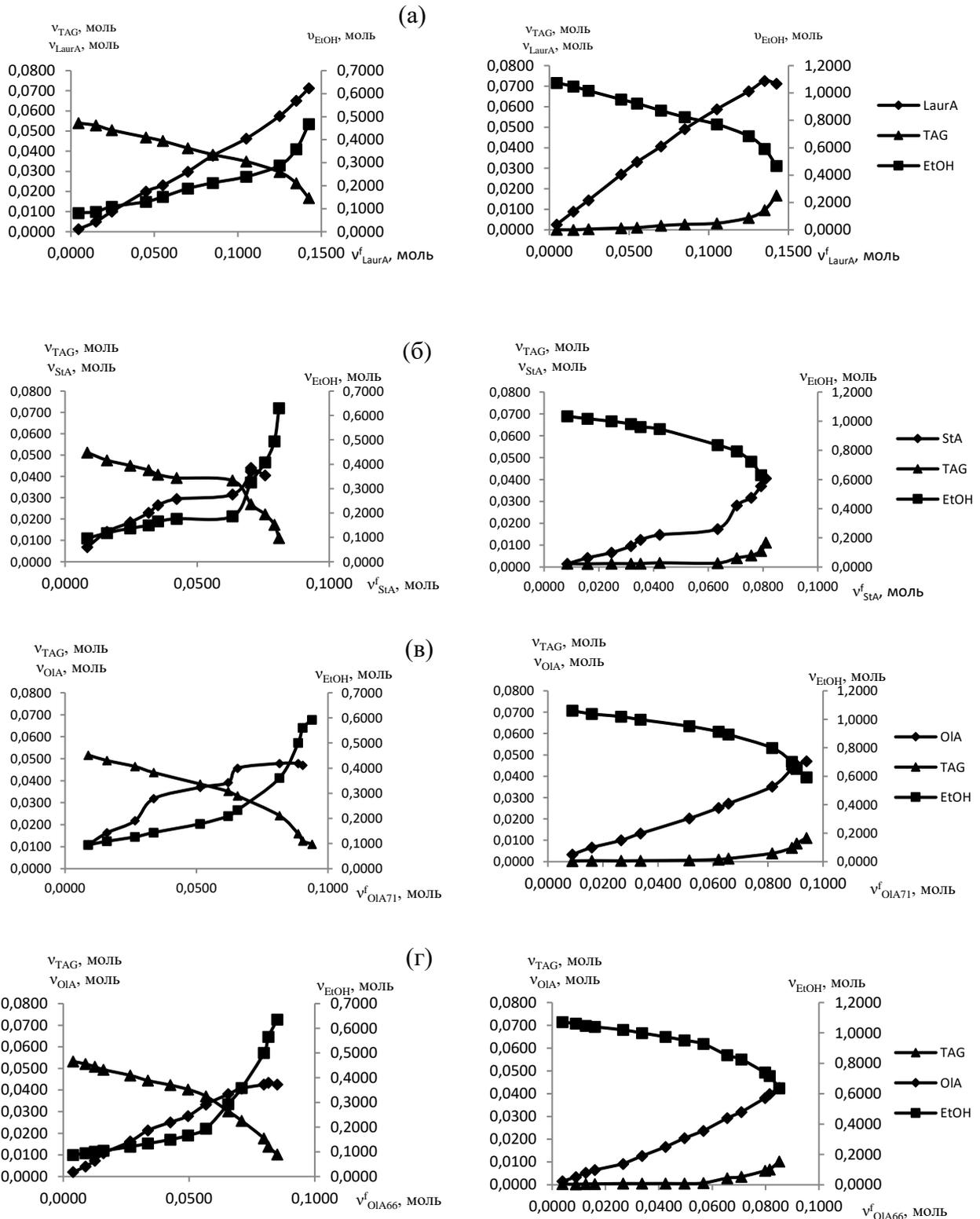


Рисунок 3. Зависимость  $v_{TAG}$ ,  $v_{FFA}$ ,  $v_{EtOH}$  от  $v_{FFA}$  при  $70^{\circ}C$ : левые рисунки – для масляной фазы; правые рисунки – для спиртовой фазы, FFA: (а) – LaurA<sub>98</sub>; (б) – StA<sub>60</sub>; (в) – OIA<sub>71</sub>; (г) – OIA<sub>66</sub>.

**Полярность среды.** Для оценки полярности жидких неэлектролитов использовали значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon^{t^{\circ}\text{C}}$  (таблица 4) индивидуальных веществ при  $t, ^{\circ}\text{C}$  [93].

Таблица 4. Значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon^{t^{\circ}\text{C}}$  индивидуальных веществ при  $t, ^{\circ}\text{C}$

Компонент	$\epsilon^{t^{\circ}\text{C}}$	Компонент	$\epsilon^{t^{\circ}\text{C}}$
Оливковое масло	3,1 <sup>20</sup>	Этанол	24,3 <sup>25</sup>
Касторовое масло	2,6 <sup>27</sup>	Этилолеат	3,2 <sup>27</sup>
Льняное масло	3,4 <sup>20</sup>	Этилпальмитат	3,2 <sup>20</sup>
Олеиновая кислота	2,5 <sup>20</sup>	Этилстеарат	3,0 <sup>40</sup>
Стеариновая кислота	2,3 <sup>116</sup>	Этиллаурат	3,4 <sup>20</sup>

Близость значений  $\epsilon$  для масел и высших жирных кислот предопределяет их способность к неограниченной взаимной растворимости и этот фактор нельзя игнорировать. Соответственно, при анализе фазовых равновесий необходимо учитывать две разные области состава растворов – первая до эквимолярности TAG и FFA в масляной фазе и вторая после преодоления этого соотношения за счет дополнительного введения FFA в смесь компонентов.

Для оценки полярности растворов неэлектролитов использовали уравнение Лихтенеккера (логарифмический закон смешения) для статистических смесей компонентов [94].

$$\log E = \varphi_1 \cdot \log E_1 + \varphi_2 \cdot \log E_2 + \varphi_3 \cdot \log E_3 \quad (2)$$

Для систем TAG–FFA–EtOH, где FFA – LaurA<sub>98</sub>, StA<sub>60</sub>, OlA<sub>71</sub>, OlA<sub>66</sub>, получены расчетные данные и построены графические зависимости изменения  $\epsilon$  масляной и спиртовой фаз в зависимости от содержания FFA вплоть до критической точки, в которой достигается гомогенизация смеси компонентов.

По экспериментальным данным для StA<sub>60</sub> и OlA<sub>71</sub> (рисунок 4 а, б) наиболее интенсивное сближение значений  $\epsilon$  контактирующих фаз начинается после преодоления точки эквимолярности TAG и FFA в масляной фазе. Если в отсутствии в системе FFA разность  $\epsilon$  для них достигает около 24 единиц, то в эквимолярной точке она сокращается до 12,8–14,4 единиц (для разных FFA) и далее наступает период интенсивного сближения значений  $\epsilon$  двух фаз. Взаимная растворимость фаз усиливается, что проявляется, прежде всего, в обогащении масляной фазы спиртом, а спиртовой фазы маслом.

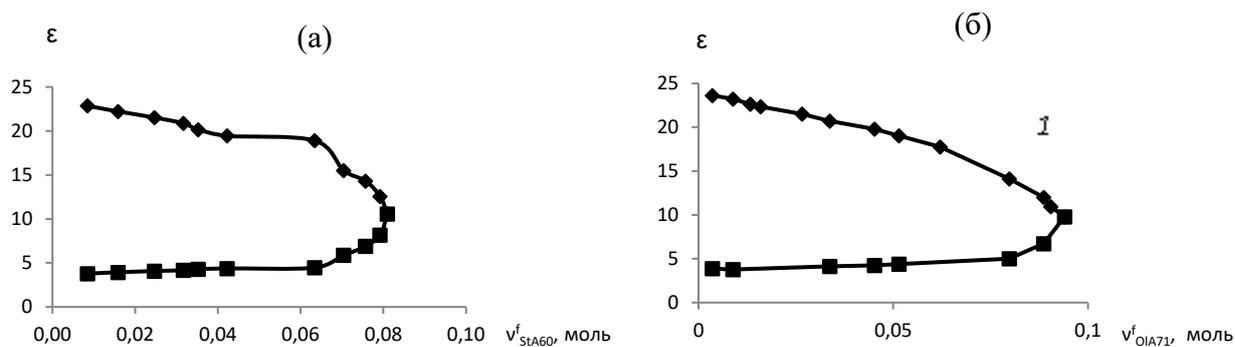


Рисунок 4. Зависимость  $\epsilon$  от  $v_{\text{FFA}}^f$  в масляной и спиртовой фазах для StA<sub>60</sub> (а) и OIA<sub>71</sub> (б): 1 – фаза EtOH, 2 – фаза TAG.

**Дисперсионные силы.** Большое число звеньев  $\text{CH}_2$  в углеводородных радикалах TAG и FFA предопределяет возможность их перекрестного взаимодействия за счет дисперсионных сил, которые на фоне общего эффекта полярности среды можно выделить в самостоятельный вид межмолекулярного взаимодействия. Полученные экспериментальные данные коррелируются с дисперсионным типом межмолекулярного парного взаимодействия TAG и FFA в масляной фазе. В отличие от этой пары веществ дисперсионное взаимодействие с участием EtOH не становится существенным по причине малого числа звеньев  $\text{CH}_2$  в алифатической цепи этанола. Составы эквимольных точек для смесей TAG и разных FFA достигаются при неодинаковых значениях  $v_{\text{FFA}}^f$ : необходимое количество FFA возрастает по мере уменьшения молекулярной массы их радикала, что особенно заметно для LaurA.

**Водородные связи.** В отличие от TAG высшие жирные кислоты растворяются в спиртовой фазе даже при максимальном различии диэлектрической проницаемости их собственной и спиртовой фаз. Доминирующим фактором растворения становятся водородные связи с участием групп  $\text{COOH}$  кислот и групп  $\text{OH}$  спиртов, за счет которых возможно протекание процессов само- и кроссассоциации. Для оценки энергии этих процессов можно использовать такие параметры, как энергия ассоциации  $E/k$  и объемный параметр ассоциации  $k$  [85], значения которых для ряда групп приведены в таблице 5.

Превышение энергии кроссассоциации над энергией ассоциации предопределяет взаимное растворение компонентов, содержащих протонодонорные и протоноакцепторные группы. Судя по приведенным данным (таблица 5) энергетический параметр кроссассоциации групп  $\text{COOH}$  и  $\text{OH}$  (3612,5 К) превышает соответствующий показатель для ассоциации групп  $\text{OH}$  (3125,0 К).

Таблица 5. Параметры само- и кроссассоциации  $E/k$  и  $k$  по данным [85]

Группы или пары групп		$E/k, K$	$k$
Самоассоциация			
COOH		4100,0	0,0020
OH		3125,0	0,0062
H <sub>2</sub> O		3125,0	0,0062
Кросс-ассоциация			
COOH	OH	3612,5	0,0035
COOH	H <sub>2</sub> O	3612,5	0,0035
COOH	COOR	2912,0	0,0038
OH	COOR	1975,2	0,0710
OH	H <sub>2</sub> O	3125,0	0,0062

По данным [37] высшие жирные кислоты в жидком состоянии и в растворах триглицеридов практически не испытывают самоассоциацию, что позволяет не учитывать ее в балансе энергии межмолекулярного взаимодействия. Кроссассоциация становится доминирующим фактором при переходе FFA в спиртовую фазу, несмотря на различие значений  $\varepsilon$  FFA и спиртовой фазы.

Триацилглицерины содержат только протонодонорные группы COOR и не способны к самоассоциации, но остается потенциальная возможность кроссассоциации пар групп COOR и COOH, а также COOR и OH. Однако по значениям  $E/k$  они существенно уступают другим конкурирующим процессам и не выходят на доминирующую роль.

**Теоретические основы моделирования.** Типичным объектом моделирования являются трехкомпонентные системы, при этом компонентами А и В являются жидкие неэлектролиты с ограниченной взаимной растворимостью, а компонент С растворяется в каждом из двух других компонентов. Если при этом взаимная растворимость компонентов А и В повышается, то состав двух контактирующих фаз будет сближаться и в критической точке система переходит в гомогенное состояние. По уравнению UNIQUAC, базирующемся на квазихимической теории жидких смесей, вычисляют коэффициент активности С-компонента смеси как сумму комбинаторной ( $\gamma_i^C$ ) и остаточной ( $\gamma_i^R$ ) частей:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3)$$

Комбинаторная часть коэффициентов активности учитывает свойства чистых компонентов и определяется по уравнению:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (4)$$

Остаточная часть коэффициентов активности определяется энергетическими параметрами взаимодействий между группами:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (5a)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (5b)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (5b)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (5r) \quad l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (5d)$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (5e) \quad \Psi_{mn} = \exp \frac{a_{mn}}{T} \quad (5ж)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (5з) \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (5и)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (5к) \quad R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (5л)$$

где  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$  в системе,  $r_i$  – Ван-дер-Ваальсовский объем молекулы,  $q_i$  – площадь поверхности молекулы,  $k$  – количество типов разных групп в молекуле компонента  $i$ ,  $m$  и  $n$  – номера групп,  $T$  – температура, °С.

При вычислении параметра  $\Psi_{mn}$  по уравнению (5ж) используется экспериментально определенные коэффициенты группового взаимодействия (**КГВ**)  $a_{mn}$  и  $a_{nm}$  для каждой участвующей в эксперименте пары групп [95-97]. В первоисточниках [86,95,96], описывающих модель UNIFAC, значения КГВ определены из экспериментально полученных равновесных данных. При этом КГВ по своему замыслу численно отражают некоторое взаимодействие пары групп, но авторами работ не объясняется физико-химический смысл, вкладываемый в значение коэффициента.

При использовании модели UNIFAC ставится задача рассчитать значение коэффициентов активности  $\gamma_i$  всех компонентов в двухкомпонентных или трехкомпонентных системах. Расчеты по системам, включающим 4 или более компонента, на практике почти не используются, поскольку значительно увеличивается математическое описание расчета.

После расчета коэффициентов активности производится расчет мольных долей компонентов, находящихся в разных фазах равновесной системы при заданной температуре  $T$ . Основной алгоритм расчета приведен в литературе [98,99].

Согласно описанной методике используется следующий алгоритм расчета. В состоянии фазового равновесия для каждого компонента системы можно записать равенство:

$$\gamma_i x_i = \gamma_i^* x_i^* , \quad (6)$$

где  $\gamma_i$  и  $\gamma_i^*$  - соответственно коэффициенты активности  $i$  – го компонента в первой и второй фазах;  $x_i$  и  $x_i^*$  – соответственно мольные доли  $i$  – го компонента в первой и второй фазах.

В условиях равновесия жидких фаз:

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \frac{x_i^*}{x_i} = K_i , \quad (7)$$

где  $K_i$  – коэффициент распределения  $i$  – го компонента между фазами.

Исходя из мольных долей компонентов в полном составе двухфазной системы ( $z_i$ ) и фазового разделения ( $\beta$ ), представляющего собой относительную долю вещества (к суммарному количеству по всем компонентам), присутствующего в первой фазе, запишем уравнение материального баланса:

$$z_i = \beta x_i + (1 + \beta)x_i^* = [\beta + K_i(1 - \beta)]x_i . \quad (8)$$

Суммируя мольные доли компонентов в составе первой фазы ( $x_i$ ), получим уравнение, решением которого можно определить условия фазового равновесия:

$$\sum \frac{z_i}{\beta + K_i(1 - \beta)} - 1 = 0 . \quad (9)$$

Расчет равновесного состава жидких фаз проводили по следующему алгоритму [98]:

1. Принимаем в приближении состав первой фазы ( $x_i$ ).
2. Принимаем в приближении фазовое разделение ( $\beta$ ).
3. Исходя из материального баланса, рассчитываем состав второй фазы ( $x_i^*$ ):

$$x_i^* = (z_i - \beta x_i)/(1 - \beta) . \quad (10)$$

4. Определяем для каждого компонента в обеих фазах коэффициенты активности ( $\gamma_i$  и  $\gamma_i^*$ ) с применением модели UNIFAC [97].

5. Рассчитываем для каждого компонента коэффициент распределения ( $K_i$ ).

6. Решая нелинейное уравнения (9) находим фазовое разделение ( $\beta$ ).

7. После того как  $\beta$  определено, отдельные члены суммы из уравнения (9) обозначаем  $x_i$ .

С этим новым значением состава возвращаемся в п. 3 и продолжаем расчет до достижения заданной сходимости. Обобщенный алгоритм расчета приведен на рисунке 5.

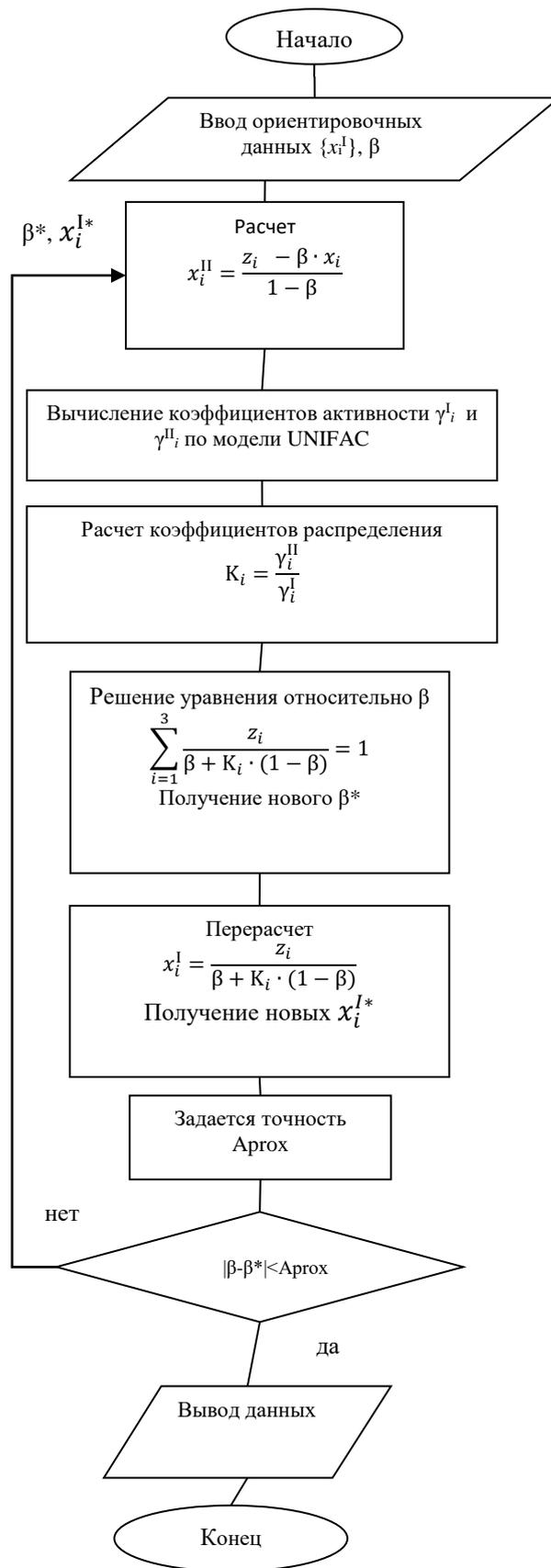
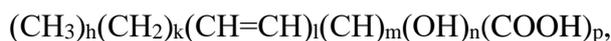


Рисунок 5. Блок-схема классического моделирования составов равновесных фаз в псевдотрехкомпонентных системах

### Представление состава систем в форме интегральных компонентов

Многокомпонентные технологические системы практически не доступны для исследования по алгоритму UNIFAC. Приемлемым выходом из создавшейся ситуации может стать использование представления об интегральных компонентах, что позволяет рассматривать сложную по составу систему как псевдотрехкомпонентную, что значительно упрощает расчет по модели. Псевдомолекулу (интегральную молекулу) смеси жирных кислот можно представить общей формулой:



где значения коэффициентов  $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $p$  могут быть нецелочисленными, но они точно характеризуют состав смеси жирных кислот и отражают статистически количество каждой из групп, входящих в их формулы. Если в смеси присутствует  $j$  количество видов жирных кислот, каждая имеет свою массовую долю  $x_i$ , а  $k_i$ ,  $l_i$ ,  $m_i$ ,  $n_i$ ,  $p_i$  – это количество соответствующих групп в каждой  $i$ -ой кислоте, то их параметры можно вычислить:

$$k = \sum_{i=1}^j x_i \cdot k_i, l = \sum_{i=1}^j x_i \cdot l_i, m = \sum_{i=1}^j x_i \cdot m_i, n = \sum_{i=1}^j x_i \cdot n_i, p = \sum_{i=1}^j x_i \cdot p_i$$

Аналогичным образом рассчитываются параметры  $p$ ,  $n$ ,  $h$  и возможные другие. Для неразветвленных жирных кислот  $h = 1$ , поскольку всегда имеется лишь одна группа  $\text{CH}_3$ . Так, для чистой олеиновой кислоты параметры составляют:  $h = 1$ ,  $k = 14$ ,  $l = 1$ ,  $p = 1$ ,  $m = 0$ ,  $n = 0$ . В случае необходимости в псевдомолекулу можно ввести дополнительные функциональные группы. Расчет псевдокомпонентов спиртов и триглицеридов осуществляется аналогичным путем.

В результате газохроматографического определения жирнокислотного состава различных масел и коммерческих препаратов жирных кислот (таблицы 2 и 3) были рассчитаны интегральные компоненты и средние молярные массы всех сложных по составу компонентов. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6. Состав интегральных компонентов и средние молярные массы (М, г/моль) используемых в работе растительных масел и коммерческих препаратов FFA

Группы	Количество групп в интегральных компонентах:						
	LaurA <sub>98</sub>	StA <sub>61</sub>	OIA <sub>71</sub>	OIA <sub>66</sub>	TAG <sub>Oliv</sub>	TAG <sub>Sun</sub>	TAG <sub>Ln</sub>
CH <sub>3</sub>	1,00	1,00	1,00	1,00	3,00	3,00	3,00
CH <sub>2</sub>	10,03	15,22	13,32	13,55	39,53	36,86	33,21
CH	0	0	0	0	1,00	1,00	1,00
CH=CH	0,01	0	0,96	0,93	2,78	4,48	6,26
CH <sub>2</sub> COO	0	0	0	0	3,00	3,00	3,00
COOH	1,00	1,00	1,00	1,00	0	0	0
OH	0	0	0	0	0	0	0
С в цепи *	12,05	17,22	17,24	17,41	17,36	17,61	17,58
М, г/моль	200,82	273,07	271,40	273,88	857,64	864,48	859,71

\*) С в цепи – количество атомов углерода в одной цепи интегральной молекулы FFA или остатка одной жирной кислоты в молекуле TAG

Количество групп в интегральных компонентах и средние молярные массы используются для корректировки КГВ при моделировании фазовых равновесий исследуемых систем и при непосредственном расчете коэффициентов активности в модели UNIFAC.

***Корректировка численных значений КГВ. Алгоритм модифицированного метода моделирования.***

Традиционно используемые в модели UNIFAC КГВ,  $a_{mn}$ , определяются экспериментально для каждой пары групп, при этом  $a_{mn} \neq a_{nm}$ . При записи пары групп важно учитывать, какая из групп находится в первом положении и какая во втором, на что указывает обозначение «→», как, например, для пар OH → COOH или OH → CH. Если по снижению старшинства расположить основные группы, имеющие значение в данной работе, то получим ряд: COOH > CH=CH > OH > CH<sub>2</sub>COO > CH (CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>). Целенаправленную коррекцию значений КГВ стоит проводить для пары с младшей группой в первом положении. Для коррекции, которая проводится применительно к каждой паре групп, рекомендуется использовать значения КГВ, взятые из базовых источников, наиболее близких по набору пар групп, представленных в системах, исследуемых в данной работе. Величины  $a_{mn}$ , используемые в традиционной модели, не принято относить к определенным взаимодействиям. Однако для высокомолекулярных органических соединений, у которых усиливается роль специфических межмолекулярных взаимодействий, такой подход приводит к существенному расхождению расчетных и экспериментальных данных. В данной работе предложено корректировать принятые за базовые значения КГВ,  $a_{mn}^0$ , с учетом выявленных в соответствующих системах доминирующих факторов, вносящих основной вклад в межмолекулярное взаимодействие. Для коррекции базовых КГВ предложена операция в форме алгебраической суммы:

$$a_{mn} = a_{mn}^0 + a_{mn(cor)} \quad (11)$$

где  $a_{mn(cor)}$  – корректирующее слагаемое, учитывающее поправку к значению  $a_{mn}$  за счет доминирующего межмолекулярного взаимодействия.

В качестве доминирующих взаимодействий могут выступать водородные связи ( $a_{mn}^{H-bond}$ ), дисперсионные взаимодействия ( $a_{mn}^{Disp}$ ), полярность жидкого компонента ( $a_{mn}^{Pol}$ ) и конформация молекул ( $a_{mn}^{Conf}$ ). Методика проведения коррекции величины  $a_{mn}^0$  предусматривает выявление доминирующего межмолекулярного взаимодействия, определение величины корректирующего слагаемого  $a_{mn(cor)}$  и вычисление величины  $a_{mn}$  по уравнению (11). Такие вычисления связаны с конкретными парами групп. Определение значений  $a_{mn(cor)}$  имеет особенности для разных типов межмолекулярных взаимодействий.

В рассматриваемых в данной работе системах согласно модели UNIFAC при проведении расчетов могут быть востребованы численные значения КГВ для следующих пар групп:

$\text{CH}=\text{CH} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{OH} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{CH} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{OH} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}$ ,  $\text{CH} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}$ ,  $\text{CH} \rightarrow \text{OH}$ ,  $\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}$ . При этом варьирование состава жирных кислот, триглицеридов или спиртов в смеси может отразиться на проявление водородных связей, на высаливании из спиртовой фазы FFA или TAG, имеющих различие в длине углеводородных радикалов и/или в конформации радикалов за счет двойных связей. Взаимодействия за счет водородных связей возможны в парах групп:  $\text{OH} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}$ , а другие рассматриваемые пары групп не способны к образованию таких связей. Влияние длины радикала на высаливание описывается взаимодействием пар групп:  $\text{CH} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{CH} \rightarrow \text{OH}$ ,  $\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}$ , включающим разные звенья углеводородной цепи ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ). Влияние конформационных изменений, вызванных искривлением радикала FFA, можно описать взаимодействием пар групп, включающих двойную связь:  $\text{CH}=\text{CH} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{OH} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}$ ,  $\text{CH} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}$ . В приложении А подробно рассмотрена коррекция КГВ при варьировании разных компонентов систем TAG – FFA – AlcOH. В итоге при изменении состава радикалов компонентов TAG или FFA происходит корректировка соответствующего КГВ за счет учета влияния доминирующих межмолекулярных взаимодействий.

***Алгоритм расчета с использованием откорректированных значений КГВ.***

На основе корректировок значений КГВ (приложение А) на базе модели UNIFAC и приведенного классического метода расчета фазовых равновесий предложен модифицированный алгоритм расчета фазовых равновесий применительно для систем, включающих высшие жирные кислоты, триглицериды и низшие спирты, который в полном варианте представлен на рисунке 6. Расчет проводится до достижения сходимости заданного и вычисленного фазового распределения  $\beta$  до 0,001 мольной доли.

Поскольку при варьировании ЖО меняется как состав TAG, так и состав FFA, то корректирование КГВ необходимо проводить как для КГВ групп, которые зависят от состава FFA, так и для КГВ групп, зависящих от состава TAG, что отражено в алгоритме.

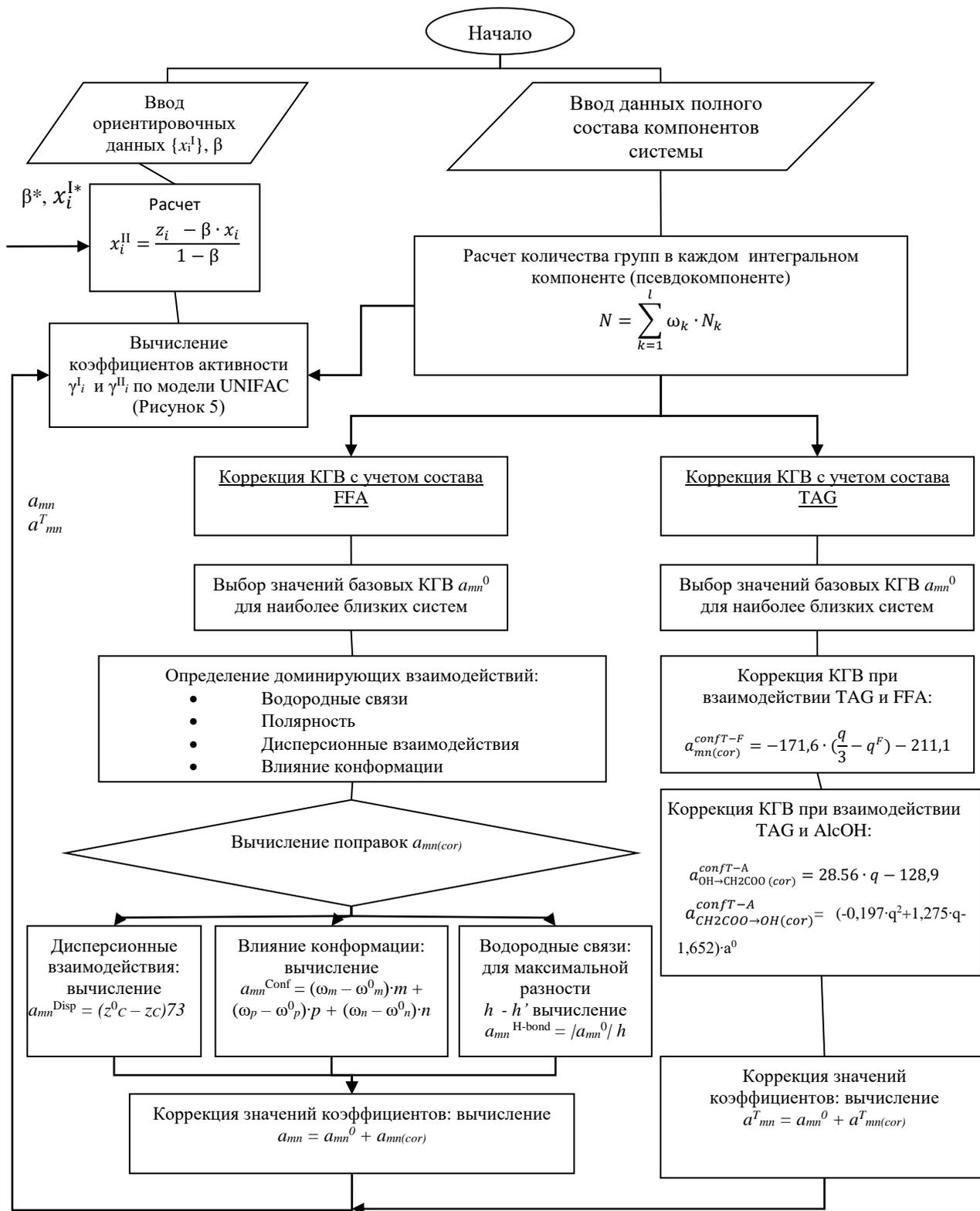


Рисунок 6. Модифицированная блок-схема моделирования составов равновесных фаз в псевдотрехкомпонентных системах

### 3.3.2 Применение модифицированного метода моделирования для расчета фазовых равновесий и ряда технологических параметров

Предложенный алгоритм расчета данных по фазовым равновесиям (UNIFAC-mod), предусматривающий целенаправленные подходы к корректированию значений КГВ и переход к интегральным компонентам в поликомпонентных системах, опробован при моделировании псевдотрехкомпонентных систем TAG<sub>Sun</sub>-FFA-EtOH, где FFA – LaurA<sub>98</sub>, PalmA<sub>98</sub>, StA<sub>60</sub>, OIA<sub>71</sub>, OIA<sub>66</sub>, а также систем TAG<sub>Oil</sub>-OIA<sub>71</sub>-EtOH, где TAG<sub>Oil</sub> – TAG<sub>Oliv</sub>, TAG<sub>Sun</sub>, TAG<sub>Ln</sub>. Методики и результаты расчета опубликованы в [100], экспериментальные данные по исследуемым системам опубликованы в [101,102]. Для каждой системы производилась коррекция индивидуального набора КГВ в соответствии с составом интегральных компонентов и с учетом конформаций молекул веществ, входящих в их состав. Фазовые диаграммы, построенные на основе расчетных и экспериментальных данных для систем приведены на рисунке 7 и 8. Расчетные значения КГВ представлены в приложении Б.

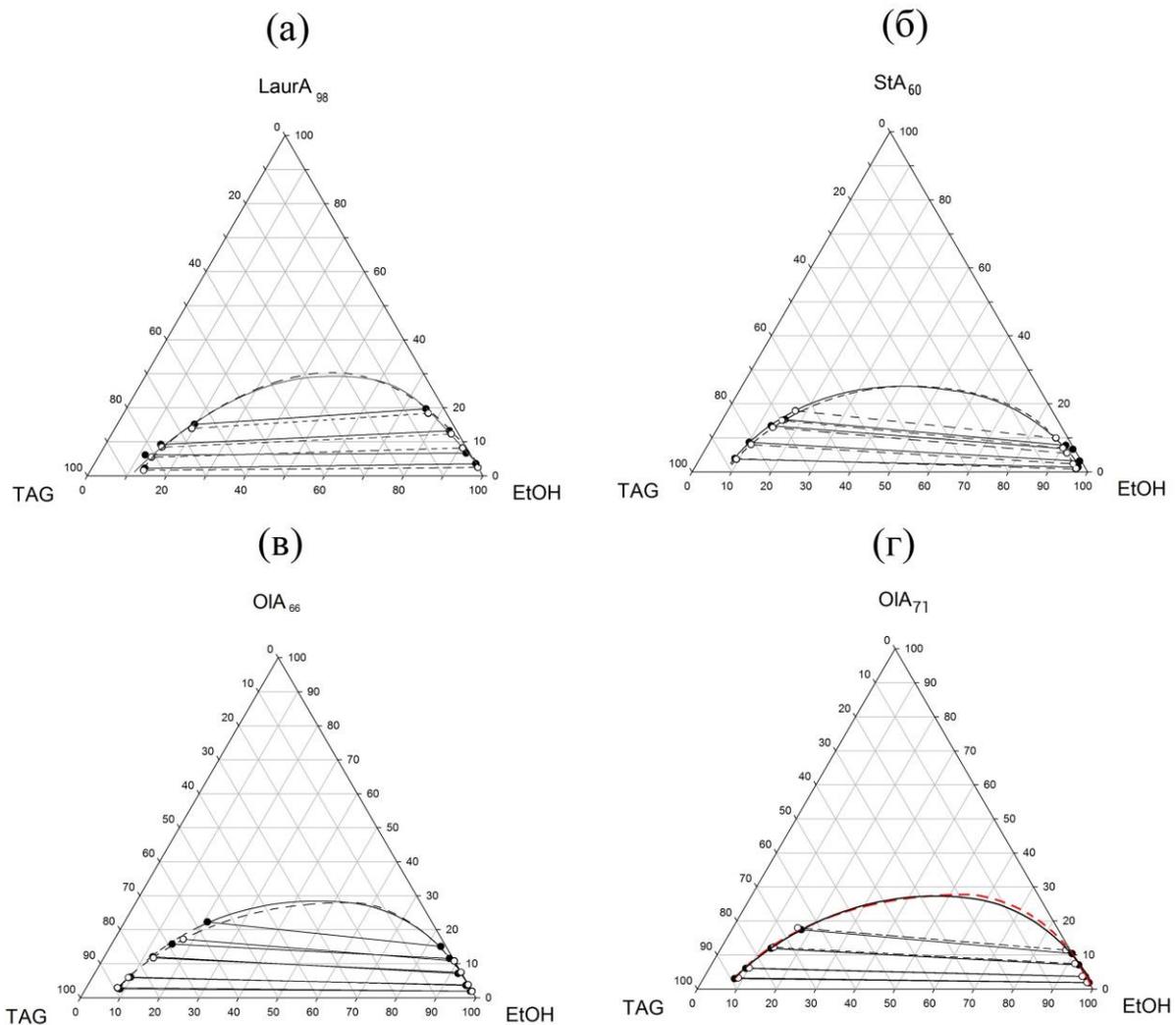


Рисунок 7. Фазовые диаграммы систем TAG<sub>Sun</sub>-FFA-EtOH при 70°C: (а) – LaurA<sub>98</sub>; (б) – StA<sub>60</sub>; (в) – OIA<sub>66</sub>; (г) – OIA<sub>71</sub>; сплошная линия – экспериментальные данные; пунктирная линия – расчетные данные.

Как следует из рисунка 7, применение для моделирования фазовых равновесий алгоритма расчета по UNIFAC-mod позволило повысить точность результатов моделирования сложных по составу смесей высокомолекулярных органических веществ. Приемлемость результатов расчета справедлива также для систем при варьировании состава TAG (рисунок 8).

Достигнута близость фазовых полей на тройной диаграмме, построенных на основе расчетных и экспериментальных данных, что позволяет использовать моделирование при разработке научных основ технологии переработки ЖО разного состава.

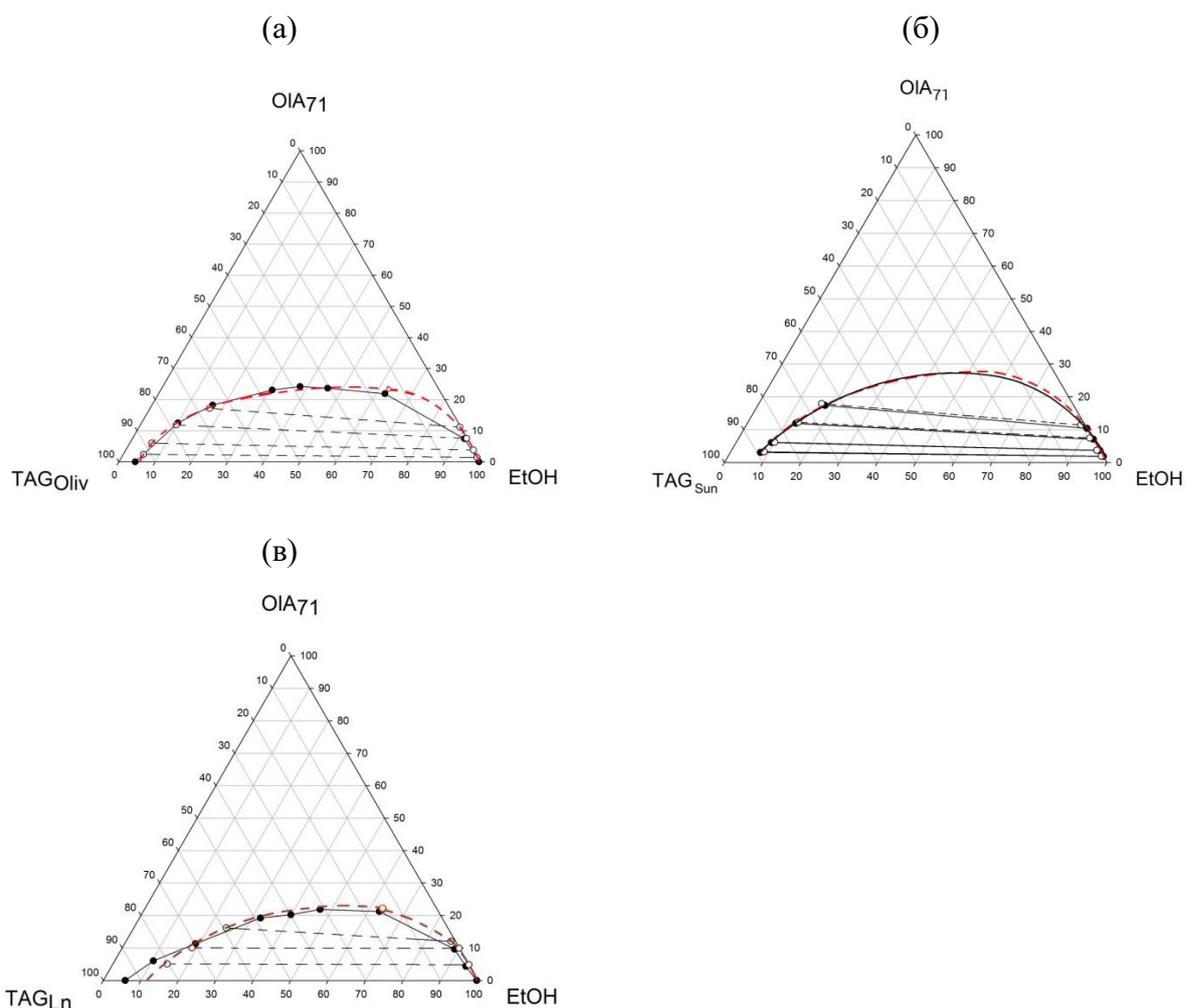


Рисунок 8. Фазовые диаграммы систем TAG<sub>Oil</sub>– OIA<sub>71</sub>–EtOH при 70°C: (а) – TAG<sub>Oiliv</sub>; (б) – TAG<sub>Sun</sub>; (в) – TAG<sub>Ln</sub>; сплошная линия – экспериментальные данные; пунктирная линия – расчетные данные.

Дополнительное подтверждение этого вывода получено для систем TAG<sub>Sun</sub>–FFA–EtOH (70°C), при вычислении значения коэффициента распределения FFA ( $K_{FFA}$ ) между фазами EtOH и TAG<sub>Sun</sub>.

$$K_{FFA} = \frac{C_{FFA/EtOH}}{C_{FFA/TAG}}, \quad (12)$$

где  $C_{FFA/EtOH}$  и  $C_{FFA/TAG}$  – концентрации FFA в спиртовой и масляной фазах соответственно.

При выполнении расчета применены разные варианты модели UNIFAC: классический по [97], UNIFAC-Poling; специально подготовленный для систем с OIA, но без корректировки КГВ для других FFA, по [87], UNIFAC-Batista; и подготовленный по результатам исследования в данной работе, UNIFAC-mod. Полученные значения  $K_{FFA}$  и отклонения для них расчетных данных от экспериментальных  $\delta$  (%), позволяющие сопоставить возможности расчета с использованием разных моделей UNIFAC, приведены в таблице 7.

Таблица 7. Коэффициенты распределения ( $K_{FFA}$ ) и отклонения ( $\delta$ ) расчетных данных от экспериментальных данных (%) в системах TAG<sub>sun</sub>-FFA-EtOH с разными жирными кислотами при 70°C, полученные с помощью разных моделей UNIFAC

Общее содержание FFA, мас. %	Коэффициент распределения $K_{FFA}$			
	эксперимент	расчет по UNIFAC-Poling	расчет по UNIFAC-Batista	расчет по UNIFAC-Mod
<b>LaurA<sub>98</sub></b>				
2,5	1,776	270,5 (15130,9)*	n**	2,017 (13,6)
5	1,661	170,0 (10134,8)	n	1,859 (11,9)
10	1,433	76,682 (5251,2)	n	1,606 (12,1)
15	1,299	n	n	1,419 (9,2)
<b>StA<sub>61</sub></b>				
2,5	0,485	2,767 (470,5)	1,250 (157,7)	0,427 (11,9)
5	0,489	2,666 (444,0)	1,094 (123,7)	0,418 (14,5)
10	0,489	n	0,981 (100,6)	0,549 (12,3)
15	0,507	n	0,946 (86,6)	0,602 (18,7)
<b>OIA<sub>71</sub></b>				
2,5	0,584	0,467 (20,0)	2,255 (286,2)	0,605 (3,4)
5	0,605	0,443 (26,8)	2,285 (278,4)	0,598 (1,2)
10	0,605	0,467 (22,8)	1,984 (228,6)	0,593 (2,0)
15	0,659	0,474 (28,1)	1,445 (119,3)	0,590 (10,5)
<b>OIA<sub>66</sub></b>				
2,5	0,738	0,468 (36,6)	1,762 (138,8)	0,650 (11,9)
5	0,601	0,465 (22,6)	1,699 (182,7)	0,644 (7,2)
10	0,593	0,478 (19,4)	1,335 (125,1)	0,635 (7,0)
15	0,730	0,492 (32,6)	n	0,629 (14,4)
<b>LinolA</b>				
2,5	-	-	-	0,780
5	-	-	-	0,792
10	-	-	-	0,816
15	-	-	-	0,817

\*) в скобках приведены значения отклонений расчетных данных от экспериментальных (%);

\*\*) n – расчет по данному набору коэффициентов не выполняется

Результаты расчета мольных коэффициентов распределения  $K_{FFA}$  для систем, включающих различные масла, приведены в таблице 8. При расчете значений  $K_{FFA}$  с использованием UNIFAC-mod достигнуто достаточно высокое соответствие между расчетными и экспериментальными данными – расхождение между ними не вышло за пределы 1,2–23,1%, в то время как при использовании для расчетов нескорректированных значений КГВ отклонение слишком велико – вплоть до 15130,9%.

Таблица 8. Коэффициенты распределения ( $K_{FFA}$ ) и отклонения ( $\delta$ ) расчетных данных от экспериментальных данных (%) в системе TAG<sub>Oil</sub>–OIA<sub>71</sub>–EtOH с разными маслами при 70°C, полученные с помощью модели UNIFAC-Mod

Общее содержание OIA <sub>71</sub> , мас. %	Коэффициент распределения $K_{FFA}$		
	экспериментальный	расчет по UNIFAC-Mod	$\delta$ , %
<b>TAG<sub>Oliv</sub></b>			
5	0,586	0,629	7,3
10	0,592	0,637	7,6
15	0,596	0,650	9,1
<b>TAG<sub>Sun</sub></b>			
5	0,605	0,598	1,2
10	0,605	0,593	2,0
15	0,659	0,590	10,5
<b>TAG<sub>Ln</sub></b>			
5	0,725	0,943	23,1
10	0,852	0,984	13,4
15	0,880	0,745	15,3

Таким образом, для повышения точности расчетов важно проводить целенаправленную коррекцию значений КГВ при моделировании фазовых равновесий и вычислении ряда параметров в сложных по составу технологических системах, включающих высокомолекулярные органические вещества.

Представленный в данной работе алгоритм расчета позволяет получать данные даже для таких компонентов, которые пока ограничено представлены в экспериментальных условиях. В частности, линолевая кислота является малодоступным реагентом. Расчетная диаграмма для линолевой кислоты (LinolA) в качестве третьего компонента представлена на рисунке 9. Кстати, поле гомогенной фазы на диаграмме самое большое среди исследованных жирных кислот, что благоприятно для технологии. В то же время линолевая кислота широко представлена во многих растительных маслах. Так, линолевая кислота составляет более 60% в составе радикалов TAG подсолнечного масла, соответственно ее содержание может быть высоким в производственных отходах подсолнечного масла, и на нее можно рассчитывать как

на высокоэффективный гомогенизатор в системах, включающих соответствующее отработанное масло и низкомолекулярные спирты, что подтвердилось в последующих экспериментах. Расчеты фазовых равновесий для систем с подсолнечным и льняным маслом, в составе которых остатки линолевой кислоты составляют значительную долю, подтверждают зависимость повышения эффективности жирных кислот как гомогенизаторов с увеличением степени их ненасыщенности. Надежность расчетных данных подтверждается и балансом состава фаз в гетерогенной системе ( $\omega_1$ ) – OIA<sub>71</sub> ( $\omega_2$ ) – EtOH ( $\omega_3$ ), эти данные приведены для температуры 70°C, однако, модель позволяет проводить расчет равновесных данных и при других заданных температурах. Температура может значительно влиять на фазовое равновесие системы, причем это влияние неодинаково для систем разного состава.

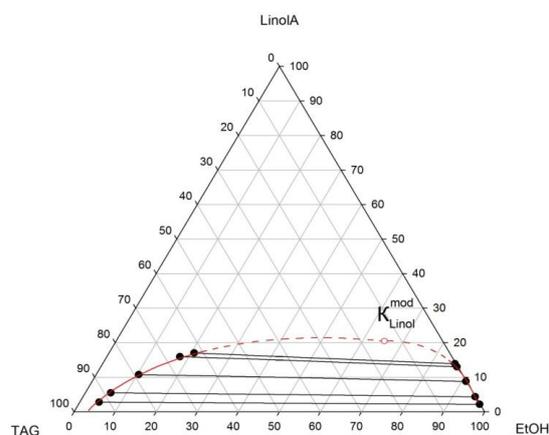


Рисунок 9. Фазовая диаграмма системы TAG-LinolA-EtOH, рассчитанная по модели UNIFAC-mod при 70°C

Так, в таблице 9 приведены данные о составе равновесных фаз системы TAG<sub>Sun</sub>-OIA<sub>71</sub>-EtOH при температурах от 30 до 70°C, полученные расчетным методом (UNIFAC-mod).

По результатам расчета видно, что с повышением температуры увеличивается растворимость TAG в спиртовой фазе и EtOH в масляной фазе, что благоприятно для повышения степени гомогенизации системы в случае необходимости достижения такого результата. Но важен бывает и противоположный результат, например при проведении процесса экстракции. При этом моделирование позволяет рассчитать равновесный состав фаз при экстракции FFA из масляной фазы, для которой также необходимы гетерогенные системы, но с наименьшей взаимной растворимостью масла и спирта. В качестве примера приведены расчетные данные состава равновесных фаз для систем с разными растительными маслами и этанолом (таблица 10).

Таблица 9. Состав равновесных фаз систем TAG<sub>Sun</sub> ( $\omega_1$ ) – OIA<sub>71</sub> ( $\omega_2$ ) – EtOH ( $\omega_3$ ), рассчитанных при разных температурах по UNIFAC-mod

T°С	Общий состав, %масс.			Состав фазы TAG, % масс.			Состав фазы EtOH, %масс.		
	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$
70°С	48,75	2,50	48,75	89,05	3,04	7,91	0,03	1,84	98,13
	47,50	5,00	47,50	84,68	6,07	9,25	0,03	3,63	96,34
	45,00	10,00	45,00	75,36	11,97	12,67	0,03	7,09	92,87
	42,50	15,00	42,50	64,99	17,43	17,58	0,16	10,29	89,56
50°С	48,75	2,50	48,75	89,83	3,23	6,94	0,01	1,64	98,35
	47,50	5,00	47,50	85,28	6,38	8,34	0,01	3,25	96,73
	45,00	10,00	45,00	75,66	12,48	11,86	0,02	6,36	93,63
	42,50	15,00	42,50	65,12	18,03	16,84	0,02	9,30	90,68
30°С	48,75	2,50	48,75	90,46	3,40	6,14	0,01	1,44	98,55
	47,50	5,00	47,50	85,69	6,73	7,58	0,01	2,84	97,15
	45,00	10,00	45,00	75,75	13,01	11,24	0,01	5,59	94,40
	42,50	15,00	42,50	52,67	22,99	34,34	0,01	10,58	89,41

Таблица 10. Состав равновесных фаз систем TAG<sub>Oil</sub> ( $\omega_1$ ) – OIA<sub>71</sub> ( $\omega_2$ ) – EtOH ( $\omega_3$ ), включающих разные растительные масла при расчете по UNIFAC-mod, где Oil = Oliv, Sun, Ln при 70°С

Oil	Общий состав, %масс.			Состав фазы TAG <sub>Oil</sub> , % масс.			Состав фазы EtOH, %масс.		
	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$
Oliv	47,50	5,00	47,50	87,93	6,03	6,04	0,23	3,79	95,98
	45,00	10,00	45,00	78,28	11,83	9,89	0,25	7,54	92,21
	42,50	15,00	42,50	66,39	17,18	16,43	0,31	11,16	88,54
Sun	47,50	5,00	47,50	84,68	6,07	9,25	0,03	3,63	96,34
	45,00	10,00	45,00	75,36	11,97	12,67	0,03	7,09	92,87
	42,50	15,00	42,50	64,99	17,43	17,58	0,16	10,29	89,56
Ln	47,50	5,00	47,50	80,44	5,11	14,45	0,10	4,82	95,08
	45,00	10,00	45,00	71,38	10,06	18,56	0,17	9,90	89,93
	42,50	15,00	42,50	59,17	16,17	24,66	1,18	12,04	86,73

Приведенные данные подтверждают, что экспериментальное и теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий с участием компонентов технологических систем не ограничивается только модифицированием алгоритма расчетов фазовых равновесий, но дает непосредственный выход на возможность расчета состава равновесных фаз в гетерогенных системах и такого важного для данной работы параметра, как коэффициент распределения FFA между фазами.

Моделирование применимо для исследования систем в условиях вариации состава растительных масел. Расчеты можно проводить для любого состава триглицеридов и жирных кислот, что оказалось полезным для технологии переработки разных по составу ЖО. Более того, в рамках разработки научных основ технологии переработки ЖО моделирование фазовых равновесий позволяет получить данные по фазовым равновесиям, которые учитывают длину цепи и число двойных связей углеводородных радикалов триглицеридов и жирных кислот.

Достаточно высокая точность вычисления позволяет использовать эти данные для выбора метода переработки ЖО разного состава, расчета необходимого количества гомогенизаторов для реакционных систем и расчета материального баланса процессов в гетерогенных системах при переработке ЖО.

### **3.3.3 Выбор веществ-гомогенизаторов для применения в технологии переработки ЖО**

Типичным подходом к гомогенизации систем, включающих в свой состав триглицериды и спирты, является использование дополнительных веществ, выступающих в роли гомогенизаторов (соразтворителей) реагентов. В данной работе поставлена задача избежать использования в разрабатываемой технологии дополнительных гомогенизаторов и добиться нужного эффекта за счет компонентов, представленных в составе данных технологических систем. При решении данной задачи исходили из представления о том, что все входящие в состав систем компоненты влияют на их фазовое равновесие, но некоторые из них обладают повышенной способностью выступать в качестве гомогенизаторов смесей TAG и AlcOH, что следует из результатов моделирования фазовых равновесий. К эффективным гомогенизаторам относятся FFA и FAE. При этом суммарный эффект всех органических компонентов системы удастся оценить с помощью UNIFAC-mod. Как уже отмечалось при переработке ЖО содержащиеся в реакционных системах смеси FFA постепенно расходуются, а FAE, наоборот, накапливаются и продолжительный период времени эти компоненты присутствуют одновременно в реакционных смесях. Влияние FFA на фазовое равновесие псевдотрехкомпонентных систем является доминирующим, что подтверждается экспериментальными данными по исследованию межмолекулярных взаимодействий. Если FAE и FFA присутствуют одновременно, то нужно учитывать их общее влияние на фазовое равновесие системы. Однако до сих пор в доступной литературе такая ситуация не обсуждается. В данной работе исследованию эффекта одновременного действия двух гомогенизаторов при их разных соотношениях в реакционной смеси уделено особое внимание и специально исследована фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH – EtOIA<sub>75</sub>. Кроме того, как было показано на примере трехкомпонентных систем TAG<sub>Oil</sub> – FFA – EtOH, необходимо также принять во внимание, что даже небольшие изменения в составе углеводородного радикала гомогенизатора могут коренным образом изменить результаты распределения компонентов между фазами, что не нашло отражения в доступных публикациях. При одновременном использовании двух гомогенизаторов – FFA и FAE – их трудно рассматривать в качестве третьего компонента псевдотрехкомпонентных фазовых диаграмм, и

возникает необходимость перехода к псевдочетырехкомпонентным системам, что осуществлено в данной работе.

В рамках построения фазовой диаграммы псевдочетырехкомпонентной системы TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH – EtOIA<sub>75</sub> были построены тройные оконтуривающие системы TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH и TAG<sub>Sun</sub> – EtOIA<sub>75</sub> – EtOH, а также двойная система TAG<sub>Sun</sub> – EtOH [102,103]. В системе TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH – EtOIA<sub>75</sub> два из четырех компонентов, TAG<sub>Sun</sub> и EtOH, ограниченно растворимы друг в друге. Данные по составу равновесных фаз в двойной системе TAG<sub>Sun</sub> и EtOH представлены в таблице 11.

Таблица 11. Состав равновесных фаз системы TAG<sub>Sun</sub> – EtOH при различных температурах, T, °C

T, °C	Составы фаз, обогащенных TAG <sub>Sun</sub>		Составы фаз, обогащенных EtOH	
	TAG <sub>Sun</sub> , %мас.	EtOH, %мас.	TAG <sub>Sun</sub> , %мас.	EtOH, %мас.
30	99,14	0,86	0,34	99,66
40	98,76	1,24	0,47	99,53
50	98,11	1,89	0,60	99,40
60	96,98	3,02	0,72	99,28
70	95,69	4,31	0,92	99,08

Как видно, компоненты смешиваются лишь в узком диапазоне соотношений. Даже при 70°C гомогенные смеси образуются только при содержании TAG менее 1%мас. и более 94%мас. Рассмотрено раздельное действие OIA<sub>66</sub> и EtOIA<sub>75</sub> как гомогенизаторов. Для этого изучено равновесие в тройных системах TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH и TAG<sub>Sun</sub> – EtOIA<sub>75</sub> – EtOH, для них построены фазовые диаграммы. В таблице 12 представлен состав равновесных фаз, соответствующих переходу из гетерогенного состояния в гомогенное в трехкомпонентных системах при соотношении TAG:EtOH 50:50 %масс.

Таблица 12. Составы равновесных фаз при переходе в гомогенное состояние в системах TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH и TAG<sub>Sun</sub> – EtOIA<sub>75</sub> – EtOH, при соотношении TAG:EtOH 50:50, %мас. и различных температурах T, °C

T, °C	TAG <sub>Sun</sub> – OIA <sub>66</sub> – EtOH			TAG <sub>Sun</sub> – EtOIA <sub>75</sub> – EtOH		
	TAG <sub>Sun</sub>	OIA <sub>66</sub>	EtOH	TAG <sub>Sun</sub>	EtOIA <sub>75</sub>	EtOH
30	37,2	25,6	37,2	22,9	54,2	22,9
40	38,5	23,0	38,5	26,1	47,8	26,1
50	39,6	20,8	39,6	28,6	42,8	28,6
60	40,4	19,2	40,4	32,0	36,6	32,0
70	41,5	17,0	41,5	34,0	32,0	34,0

Результаты эксперимента подтверждают, что  $OIA_{66}$  является более эффективным гомогенизатором, чем  $EtOIA_{75}$ , для расслаивающихся смесей TAG<sub>Sun</sub> и EtOH. Количество  $OIA_{66}$ , необходимой для полного перевода системы в гомогенное состояние, в исследованном диапазоне температур составляет от 25,6%мас. (30°C) до 17,0%мас. (70°C). Гомогенизация смесей TAG<sub>Sun</sub> и EtOH под действием  $EtOIA_{75}$  происходит при более высоких его концентрациях по сравнению с  $OIA_{66}$ . При 30°C система становится гомогенной при концентрации  $EtOIA_{75}$  54,2%мас, а при 70°C – 32,0%мас. При повышении температуры до 70°C необходимое количество как одного, так и другого компонента-гомогенизатора уменьшается.

При исследовании влияния состава углеводородных радикалов FAE на фазовое равновесие в системах TAG–FAE–AlcOH было выявлено также различие во влиянии эфиров разного состава ( $EtOIA_{33}$ ,  $EtOIA_{75}$ ) и этиловых эфиров, полученных из подсолнечного масла и содержащих преимущественно этиллинолеат (67% по основному компоненту) –  $EtLinA_{67}$ . Для иллюстрации сказанного приведены фазовые диаграммы систем с использованием FAE разного состава (рисунок 10).

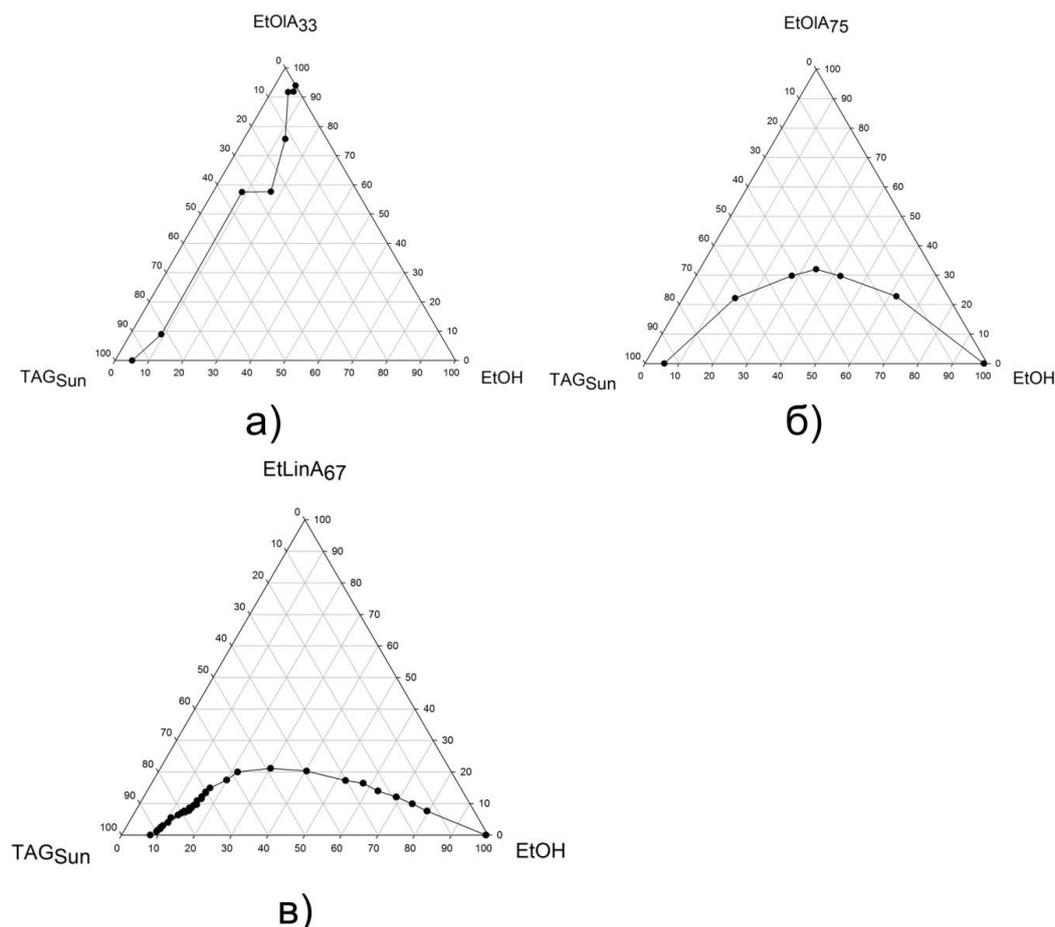


Рисунок 10. Фазовые диаграммы системы TAG–FAE–EtOH, где FAE: а) –  $EtOIA_{33}$ , б) –  $EtOIA_{75}$  и в) –  $EtLinA_{67}$  при 70°C

Как видно из фазовых диаграмм, состав эфиров весьма различно влияет на результаты распределения компонентов между фазами. Эфиры состава EtOIA<sub>33</sub> являются наименее эффективными гомогенизаторами масла и этанола, гомогенная область на фазовой диаграмме узкая, наблюдается в основном при малых концентрациях этанола в смеси. Судя по составу образца EtOIA<sub>33</sub> (таблица 3) общая сумма ненасыщенных эфиров (олеиновой, линолевой и линоленовой кислот) его состава относительно низкая – чуть более, чем 60%, остальная часть приходится на эфиры насыщенных кислот. В образцах EtOIA<sub>75</sub> и EtLinA<sub>67</sub> сумма эфиров ненасыщенных жирных кислот составляет более 86% и 88%, соответственно, и, кроме того, кислотный остаток LinA отмечается более высокой ненасыщенностью. Высокая концентрация эфиров ненасыщенных кислот значительно увеличивает гомогенизирующую способность этих эфиров, что проявляется в расширении гомогенной области на фазовой диаграмме в присутствии EtOIA<sub>75</sub> и особенно EtLinA<sub>67</sub> по сравнению с аналогичной областью системы, включающей EtOIA<sub>33</sub> (рисунок 10, б и в).

В составе эфиров, полученных из подсолнечного масла (EtLinA<sub>67</sub>) наибольшую долю среди ненасыщенных кислот составляют эфиры линолевой кислоты (2 двойные связи в составе радикала), в то время как в образце EtOIA<sub>75</sub> основную долю ненасыщенных кислот составляют эфиры олеиновой (мононенасыщенной) кислоты. Это различие в составе образцов влияет на фазовый состав соответствующих систем, что видно по сокращению гетерогенной области на поле фазовых диаграмм систем, включающих в свой состав ненасыщенные кислоты. Таким образом, в случае использования эфиров с большим числом ненасыщенных связей, увеличивается взаимная растворимость масел и спиртов и для гомогенизации системы требуется меньшее количество FAE (таблица 13).

Таблица 13. Взаимная растворимость TAG<sub>Sun</sub> и EtOH,  $\mu$ , в присутствии 20% мас. FAE различного состава при 70°C

<b>FAE</b>	<b><math>\mu</math> TAG<sub>Sun</sub> в EtOH, % мас.</b>	<b><math>\mu</math> EtOH в TAG<sub>Sun</sub>, % мас.</b>
EtOIA <sub>33</sub>	<1	9
EtOIA <sub>75</sub>	12	14
EtLinA <sub>67</sub>	39	21

В присутствии EtLinA<sub>67</sub> растворимость TAG<sub>Sun</sub> в EtOH увеличивается в 3,25 раз по сравнению с использованием в равном количестве EtOIA<sub>75</sub> в качестве гомогенизатора, и растворимость EtOH в TAG<sub>Sun</sub> в тех же условиях увеличивается в 1,5 раза. В присутствии EtOIA<sub>33</sub> взаимная растворимость TAG<sub>Sun</sub> и EtOH значительно ниже, чем в системах с EtLinA<sub>67</sub> и EtOIA<sub>75</sub>.

Таким образом, состав и количество сложных эфиров являются ключевым фактором, влияющим на их способность выступать в качестве гомогенизаторов системы TAG–AlcOH. Сложные эфиры с большим числом ненасыщенных связей (например, эфиры, полученные из подсолнечного масла) могут быть использованы как эффективные гомогенизаторы системы TAG–EtOH. За счет добавки эфиров в форме рецикла возможно создание гомогенной среды на стадии химических реакции. Это позволит сократить или полностью устранить диффузионные ограничения при проведении реакции переэтерификации. Для более детального рассмотрения результатов исследования псевдочетырёхкомпонентной системы можно обратиться к Приложению В или публикации [103]. В материалах, вынесенных в приложение, представлены также фазовые равновесия в смесях компонентов каждого треугольного разреза четверной системы. В таблице 14 приведены коэффициенты распределения компонентов-гомогенизаторов между фазами в тройных системах TAG<sub>Sun</sub> – Ном – EtOH, где в качестве Ном представлены разные гомогенизаторы.

Таблица 14. Коэффициенты распределения компонента Ном,  $K_{Ном}$ , в гетерогенной системе TAG<sub>Sun</sub> – Ном – EtOH общего состава 47,5%–5%–47,5% мас. соответственно при 70°C

<b>Ном</b>	<b><math>K_{Ном}</math></b>
OIA <sub>66</sub>	0,601
EtOIA <sub>33</sub>	0,278
EtOIA <sub>75</sub>	0,330
EtLinA <sub>67</sub>	0,520

При сравнении значений коэффициентов распределения Ном в системах, содержащих разные гомогенизаторы, видно, что эфиры преимущественно концентрируется в фазе триглицеридов. Но если при этом увеличивается количество ненасыщенных радикалов в составе FAE, то это приводит к росту коэффициента распределения, то есть к постепенному преимущественному переходу эфиров в спиртовую фазу. Сложные эфиры, содержащие наибольшее число ненасыщенных связей, OIA<sub>66</sub> и EtLinA<sub>67</sub>, дают близкие по значениям коэффициенты распределения.

Таким образом, сложные эфиры – продукты реакций этерификации и переэтерификации являются эффективными гомогенизаторами смесей растительных масел и низкомолекулярных спиртов, что открывает возможности для осуществления процессов этерификации и переэтерификации в гомогенных условиях. При этом увеличение доли ненасыщенных радикалов в составе сложных эфиров приводит к усилению гомогенизирующего эффекта эфиров как гомогенизаторов системы, включающей масла и спирты. Перевод систем при переработке ЖО в гомогенное состояние создает возможности для использования при этом кислотно-каталитические процессы. Наши исследования таких процессов показали, что H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

используемая в качестве катализатора, оказывает одновременно влияние на фазовый состав реакционных систем, что необходимо учитывать при выборе условий осуществления технологий.

### ***3.3.4 Влияние кислотного катализатора $H_2SO_4$ на фазовые равновесия в системах, включающих TAG–FFA–AlcOH***

Прямой информации в литературе о том, что введение в смесь TAG и метанола или этанола  $H_2SO_4$  может повлиять на ее фазовое состояние нет. Однако результаты исследований кислотно-каталитических процессов свидетельствуют о возможных диффузионных ограничениях для реакций в соответствующих системах, что требует более детальных исследований. В разрабатываемой технологии, нацеленной на диверсификацию продукции, в качестве реагентов предлагается использовать более широкий круг спиртов, включая *n*-пропанол, *n*-бутанол и другие и, как оказалось, фазовые равновесия в системах с их участием не изучены, тем более не ясна роль при этом  $H_2SO_4$ . Можно лишь предполагать, что сильные кислоты могут и в этом случае могут влиять на межмолекулярные взаимодействия. В связи с вышесказанным возникает задача изучения влияния кислотного катализатора ( $H_2SO_4$ ) на фазовое состояние бинарных систем FFA–AlcOH и TAG–AlcOH при варьировании выбора спирта. Для технологии при этом важно знать также влияние  $H_2SO_4$  на распределение компонентов между фазами в трехкомпонентных системах TAG–FFA–AlcOH, где AlcOH=метанол, этанол.

#### ***Исследование бинарных систем TAG–AlcOH в присутствии $H_2SO_4$***

Влияние кислотности среды на фазовое равновесие бинарных систем  $OIA_{71}$ –AlcOH, где AlcOH – спирты в ряду от метанола до *n*-октанола, рассмотрено с учетом введения в системы серной кислоты в разных концентрациях. Данный тип систем наиболее распространен в настоящее время при проведении реакций этерификации FFA метанолом или этанолом с использованием кислотного катализатора. В отсутствие дополнительных растворенных веществ указанные компоненты  $OIA_{71}$  и AlcOH (от метанола до *n*-октанола) взаимно неограниченно растворимы. Хорошую взаимную растворимость можно объяснить достаточно сильными водородными связями между карбоксильной группой карбоновых кислот и гидроксильной группой спиртов. По данным работы [85] энергетический параметр реакции кросс-ассоциации между карбоксильной группой карбоновых кислот и гидроксильной группой спиртов составляет  $E/k=3612,5$  К, то есть свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии. Поскольку спирты обладают как электронодонорными свойствами (за счет неподеленной пары электронов кислорода гидроксильной группы), так и электроноакцепторными (за счет протона гидроксильной группы), то не исключается самоассоциацию спиртов. Наличие водородных

связей между молекулами спиртов и карбоновых кислот обеспечивает взаимную растворимость этих компонентов.

Как показали результаты экспериментов, проведенных в данной работе, добавка серной кислоты влияет на фазовое состояние системы [104]. В таблице 15 приведены значения мольного отношения  $OIA_{71}:EtOH$ , соответствующие точкам перехода системы из гетерогенного состояния в гомогенное при увеличении доли спирта в смеси, при разных концентрациях  $H_2SO_4$  ( $C_{cat}$ ) и температурах 20 и 70°C.

Таблица 15. Точки перехода системы  $OIA_{71}-EtOH$  из гетерогенного состояния в гомогенного при различных концентрациях  $H_2SO_4$  ( $C_{cat}$ ) и температурах,  $T$ , равных 25 и 70°C

25°C		70°C	
$C_{cat}$ , %мас.	$OIA_{71}:EtOH$ мольн.	$C_{cat}$ , %мас.	$OIA_{71}:EtOH$ мольн.
0	hom *)	0	hom
0,11	1:1,79	0,10	1:1,56
0,17	1:1,89	0,26	1:2,13
0,27	1:2,72	0,61	1:2,70
0,41	1:2,33	1,00	1:2,92
0,62	1:2,78	1,03	1:3,23
0,96	1:2,94	1,79	1:3,57

\*) hom – система находится в гомогенном состоянии во всем диапазоне соотношений компонентов.

Из результатов экспериментов следует, что добавка серной кислоты вызывает расслаивание системы с этанолом, но повышение доли спирта (выше точки перехода) переводит ее в гомогенное состояние. Отсюда следует, что содержание спирта в реакционной системе оказывает существенное влияние на фазовое состояние системы и может рассматриваться в числе факторов, участвующих в управлении фазовым состоянием реакционных систем. По результатам эксперимента видно, что увеличение содержания  $H_2SO_4$  в спирте от 0,11 до 0,96% мас. повышает мольную долю этанола в точке перехода с 1,56 до 3,57, но при этом достигается гомогенизация системы.

Значения отношения  $OIA_{71}:EtOH$  для точек перехода из гетерогенного состояния в гомогенное при разных содержаниях в системе серной кислоты почти не зависит от температуры, что подтверждается близостью кривых, выражающих зависимость критических для гомогенизации долей спирта в смеси,  $n$ , от концентрации  $H_2SO_4$  (%мас.) при температурах 25°C и 70°C (Рисунок 11)

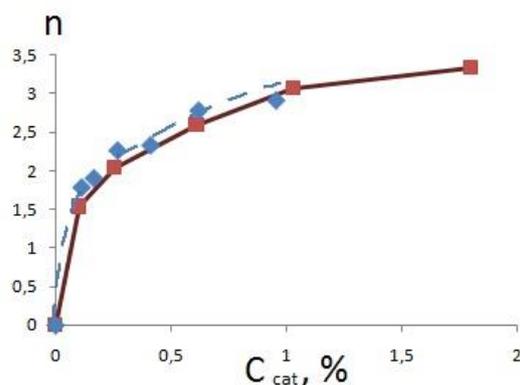


Рисунок 11. Отношения  $OIA_{71}:EtOH$  (1:n мольн.) в точках перехода системы из гетерогенного состояния в гомогенное при различных концентрациях серной кислоты ( $C_{cat}$ ) и температурах  $T$ : 25°C (пунктирная линия) и 70°C (сплошная линия)

Таким образом, добавка серной кислоты в смесь  $OIA_{71}$  и EtOH может вызывать расслаивание системы  $OIA_{71}-EtOH$  и для ее гомогенизации необходимо увеличение доли этанола в смеси (таблица 15). При повышении температуры необходимый для гомогенизации избыток этанола несколько сокращается, но различие между значениями избытка спирта при температурах 25°C и 70°C оказывается небольшим.

Поскольку FFA этерифицируют не только этанолом, но и другими спиртами, влияние кислотности среды на фазовый состав систем исследовано при включении в их состав разных спиртов. В таблице 16 приведены значения отношений  $OIA_{71}:AlcOH$  в точке перехода системы из гетерогенного состояния в гомогенное при одинаковых концентрациях  $H_2SO_4$  (1% мас.) и температуре 60°C для метанола и 70°C для других спиртов, и при этом прослеживается некоторая корреляция гомогенизирующего эффекта спиртов и соответствующих им значений диэлектрической проницаемости.

Таблица 16. Отношения  $OIA_{71}:AlcOH$  в точках перехода системы из гетерогенного состояния в гомогенное при  $C_{cat}=1\%$  мас. и температуре 70°C, и значения диэлектрической проницаемости,  $\epsilon$ , для ряда спиртов

AlcOH	$OIA_{71}:AlcOH$ мольн.	$\epsilon^{25^\circ C}$ [90]
метанол	1:3,08 <sup>60°C</sup>	32,6
этанол	1:2,92	24,3
пропанол	1:1,39	21,8 <sup>20°C</sup>
бутанол	1:1,27	17,8 <sup>20°C</sup>
пентанол	1:1,32	13,9
гексанол	1:1,03	13,3
октанол	1:1,09	-

Область расслаивания наблюдается для всех систем, включающих исследованный круг спиртов. По мере роста длины радикала спирта и соответствующего понижения значений  $\epsilon$  требуемый избыток его для образования гомогенной фазы сокращается. Вероятной причиной влияния серной кислоты на фазовое состояние исследованных систем может быть ослабление в кислой среде протондонорной способности FFA, которая предопределяет образование кросс-ассоциатов (ассоциатов типа АВ) между кислотами и спиртами [85]. Поскольку ослабляются межмолекулярные водородные связи, то понижается и взаимная растворимость FFA и спиртов. Для процесса кросс-ассоциации (типа АВ) конкурирующими являются процессы самоассоциации (типа АА и ВВ). Как показано в работах [64,65], самоассоциацию этанола с образованием димеров и тримеров целесообразно учитывать при его взаимодействии с триглицеридами. Однако вопрос о возможном влиянии самоассоциации этанола и других спиртов на фазовое состояние систем  $OIA_{71}-AlcOH$  еще требует специального исследования.

Влияние кислотности среды на фазовый состав системы  $OIA_{71}-AlcOH$ , включающей спирты с разным числом атомов углерода в составе углеводородных радикалов, в значительной мере зависит именно от выбранного спирта. Растворимость FFA в среде, обогащенной спиртом, возрастает по мере увеличения длины углеводородного радикала спирта, что можно объяснить включением в межмолекулярное взаимодействие компонентов смеси дисперсионных взаимодействий их углеводородных радикалов дополнительно к водородным связям. В таблице 16 приведены значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon^{25^\circ C}$ ) для спиртов. По мере увеличения длины углеводородного радикала различие значений  $\epsilon^{25^\circ C}$  для спиртов (понижаются от 32,6 для метанола до 13,3 для *n*-гексанола) и для FFA (сохраняются на уровне 2,3-2,9) сокращается, что благоприятно сказывается на их взаимной растворимости. Соответственно понижается избыток спирта, необходимый для перевода системы из гетерогенного состояния в гомогенное, что подтверждается соответствующим изменением отношения  $OIA_{71}:AlcOH$  в точке перехода (таблица 17).

При изменении концентрации серной кислоты меняются составы компонентов в точках перехода системы из гетерогенного состояния в гомогенное. Например, в таблице 17 приведены данные для систем типа  $OIA_{66}:AlcOH$  в точках перехода, где  $AlcOH=MeOH, EtOH, PropOH$ , а также гомогенные состояния «hom-all» для систем с  $PropOH$  и  $ButOH$  при всех варьируемых значениях  $T$  и  $C_{cat}$ .

Таблица 17. Отношения  $OIA_{66}:AlcOH$  (1:n мольн.) в точках перехода систем из гетерогенного состояния в гомогенное при использовании разных спиртов и при различных температурах,  $T, ^\circ C$ , и концентрациях катализатора,  $C_{Cat}, \%мас.$

AlcOH	T, °C	C <sub>cat</sub> , %мас		
		1	2	3
MeOH	60	1:4,02	1:4,82	1:6,01
EtOH	70	1:3,16	1:3,57	1:4,10
PropOH	70	hom-all	hom-all	1:1,03
ButOH	70	hom-all	hom-all	hom-all

hom-all – символ гомогенности, пояснение в тексте

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что переход системы из гетерогенного состояния в гомогенное по ряду *n*-спиртов от MeOH до ButOH требует все меньшего избытка спирта, но повышение в смеси реагентов концентрации  $H_2SO_4$  от 1% мас. до 3% мас. вызывает повышение устойчивости гетерогенного состояния и для гомогенизации систем необходимо увеличение избытка спирта. Крайним результатом этих зависимостей является достижение способности систем с ButOH находиться в гомогенном состоянии при всех исследованных значениях мольных отношений  $OIA_{66}: ButOH$  (от 1:1 до 1:30) и концентраций  $H_2SO_4$  (от 1% мас. до 3% мас.), а в системах с PropOH гетерогенное состояние обнаружено только при меньшем избытке PropOH по сравнению с мольным отношением в точке перехода  $OIA_{66}: PropOH$ , равном 1:1.03, и 3% мас.  $H_2SO_4$ . Представленные результаты получены при повышенных температурах: 60°C для систем с MeOH и 70°C для систем с другими спиртами.

Аналогичным образом проведено исследование влияния кислотности среды на фазовое состояние бинарных систем TAG–AlcOH. Особенность этих систем заключается в том, что низкомолекулярные спирты, такие как метанол и этанол, имеют ограниченную взаимную растворимость с триглицеридами, что отмечалось неоднократно. В системах TAG<sub>Sun</sub>–AlcOH, где AlcOH = MeOH или EtOH, без добавки  $H_2SO_4$  смесь реагентов преимущественно сохраняет гетерогенность во всем интервале отношений компонентов, образуются лишь узкие области гомогенности, которые можно считать незначимыми, как растворы TAG<sub>Sun</sub> в MeOH и MeOH в TAG<sub>Sun</sub>, в технологических системах. Эксперименты проведены при разных температурах,  $T, ^\circ C$ , для систем как в отсутствии ( $C_{cat}=0\% мас.$ ), так и в присутствии серной кислоты ( $C_{cat}=1\% мас.$ ), полученные результаты для удобства сопоставления обобщены в таблице 18.

Таблица 18. Отношения TAG<sub>Sun</sub>:MeOH и TAG<sub>Sun</sub>:EtOH (мольн.) в точке перехода из гетерогенного состояния в гомогенное при различных температурах, T<sup>°C</sup>, в отсутствии (C<sub>cat</sub>=0% мас.) и в присутствии серной кислоты (C<sub>cat</sub>=1% мас.)

T, °C	Растворимость компонентов, %мол., при C <sub>cat</sub> :							
	C <sub>cat</sub> =0% мас.		C <sub>cat</sub> =1% мас.		C <sub>cat</sub> =0% мас.		C <sub>cat</sub> =1% мас.	
	ТАG в MeOH	MeOH в TAG	ТАG в MeOH	MeOH в TAG	ТАG в EtOH	EtOH в TAG	ТАG в EtOH	EtOH в TAG
30	het	3,03	het	het	het	13,21	het	het
40	het	3,03	het	het	het	20,33	het	het
50	het	3,03	het	het	het	26,43	het	het
60	het	3,03	het	het	het	31,71	het	het
70	-	-	-	-	het	36,34	het	het

\*) het – символ гетерогенной системы, пояснения в тексте

Растворимость TAG<sub>Sun</sub> в спиртах (MeOH и EtOH) при всех температурах оказалась ниже 1% мол. В этом случае не целесообразно выделять область гомогенности на основе MeOH или EtOH при переработке жиросодержащих отходов и соответствующую систему можно рассматривать как гетерогенную, она становится таковой уже при небольшом содержании TAG<sub>Sun</sub> в системе. В таблице 18 этот вариант отмечен символом гетерогенности (het). Растворимость MeOH в TAG<sub>Sun</sub> несколько выше, но в отсутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не превышает 3,03% мол. в диапазоне температур 30-60<sup>°C</sup>. Для растворимости EtOH в TAG<sub>Sun</sub> отмечаются более высокие значения (от 13,21% мол. при 30<sup>°C</sup> до 36,34% мол. при 70<sup>°C</sup>), что свидетельствует о расширении гомогенной области, особенно при повышенных температурах. Рост растворимости EtOH в TAG<sub>Sun</sub> коррелирует с увеличением длины углеводородного радикала у EtOH по сравнению с MeOH. В смеси TAG<sub>Sun</sub> и EtOH могут возникнуть взаимодействия между углеводородными радикалами TAG<sub>Sun</sub> и спирта за счет появления дисперсионных связей и это приводит к росту растворимости EtOH в масляной фазе.

В присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (C<sub>cat</sub>=1% мас.) наблюдаются значительные изменения фазовых равновесий в рассматриваемых системах. Растворимость TAG в спиртах (MeOH и EtOH) становится настолько малой, что влияние H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> можно рассматривать как укрепление гетерогенного состояния. Растворимость MeOH в TAG<sub>Sun</sub> и EtOH в TAG<sub>Sun</sub> в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> также значительно сокращается и становится меньше 1% мол. по величине, и это состояние отмечено в таблице 18 как гетерогенное (het). В целом, в системах TAG<sub>Sun</sub>-AlcOH, где AlcOH = MeOH или EtOH, в присутствии серной кислоты уже при концентрации C<sub>cat</sub>=1% мас. взаимная растворимость компонентов друг в друге сокращается до уровня, когда выделять гомогенные области как практически значимые нецелесообразно. Фазы масла и спирта при этом представляют собой основные компоненты системы почти в чистом виде.

Причиной влияния серной кислоты на фазовое равновесие, вероятнее всего, является ингибирующее влияние кислой среды на образование водородных связей между триглицеридами и спиртами. В отличие от кросс-взаимодействий между карбоновыми кислотами и спиртами, кросс-взаимодействия между эфирными группами триглицеридов и гидроксильными группами спиртов характеризуются как относительно слабые в энергетическом отношении ( $E/k=1975.0$  К) [85]. Поскольку взаимодействие компонентов TAG<sub>Sun</sub> и AlcOH (где AlcOH = MeOH или EtOH) относительно слабые, то области составов, соответствующих гомогенному состоянию, становятся узкими, но несколько более широкими для пары TAG<sub>Sun</sub>–EtOH, для которой, по-видимому, возникает перекрестное дисперсионное взаимодействие углеводородных радикалов. Введение в систему серной кислоты ослабляет кросс-ассоциирующие взаимодействие между компонентами TAG и AlcOH, что приводит к практически полному исчезновению гомогенной области составов, если спиртовой компонент представлен этанолом или метанолом.

Иная картина наблюдается для систем, содержащих *n*-пропанол и *n*-бутанол. Замена MeOH и EtOH на PropOH и ButOH существенно отражается на фазовых состояниях бинарных систем. Так, в системах TAG<sub>Sun</sub>–PropOH и TAG<sub>Sun</sub>–ButOH (без добавки H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) проявляется гомогенное состояние во всем диапазоне варьирования отношений компонентов, и этот результат отмечен в таблице 19 символом гомогенности (hom).

Таблица 19. Отношения TAG<sub>Sun</sub>: PropOH и TAG<sub>Sun</sub>:ButOH (мольн.) в точке перехода их смесей из гетерогенного состояния в гомогенного при различных температурах, T°С, в отсутствии (C<sub>cat</sub>=0% мас.) и в присутствии (C<sub>cat</sub>=1% мас.) серной кислоты

T, °C	TAG:PropOH		TAG:ButOH	
	C <sub>cat</sub> =0% мас.	C <sub>cat</sub> =1% мас.	C <sub>cat</sub> =0% мас.	C <sub>cat</sub> =1% мас.
30	hom	1:21,02	hom	1:9,30
40	hom	1:14,44	hom	1:7,49
50	hom	1:9,93	hom	1:5,97
60	hom	1:6,64	hom	1:4,68
70	hom	1:4,15	hom	1:3,56
80	hom	1:2,19	hom	1:2,59

\*) hom – система гомогенна во всем диапазоне соотношений компонентов

При введении в смесь компонентов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (C<sub>cat</sub>=1% мас.) исследованные системы при низких содержаниях спирта оказываются гетерогенными. В таблице 19 приведены значения отношений TAG<sub>Sun</sub>:PropOH и TAG<sub>Sun</sub>:ButOH в точке перехода из гетерогенного состояния в гомогенное. Для перехода систем из гетерогенного состояния в гомогенное необходимы относительно небольшие избытки соответствующих спиртов и при повышении температуры от

30°C до 80°C необходимый избыток спирта сокращается, а именно: от 1:21,02 до 1:2,19 для системы TAG–PropOH и от 1:9,30 до 1:2,59 для системы TAG<sub>Sun</sub>–ButOH. В случае использования *n*-пропанола и *n*-бутанола в качестве спиртового компонента дисперсионные взаимодействия углеводородных радикалов оказываются более выражены по сравнению с этанолом и метанолом. Поэтому даже в присутствии серной кислоты ( $C_{cat}=1\%$  мас.) возможно образование смесей реагентов в гомогенном состоянии при относительно небольших избытках спирта.

Таким образом, добавка в систему H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в количестве 1% мас. существенно расширяет область составов, при которых система оказывается в гетерогенном состоянии, если в качестве спиртового реагента используют метанол или этанол. Система TAG<sub>Sun</sub>–AlcOH представляет собой реакционную среду, в которой осуществляется реакция переэтерификации. Поэтому при использовании MeOH или EtOH целесообразно проводить реакцию переэтерификации при переводе системы в эмульгированное состояние, что повышает площадь контакта фаз в гетерогенной системе. При использовании *n*-пропанола или *n*-бутанола легко удастся выбрать соотношения TAG<sub>Sun</sub>:PropOH и TAG:ButOH, при которых система остается в гомогенном состоянии даже в присутствии кислотного катализатора, и в этом случае не требуется дополнительные энергетические затраты на эмульгирование смеси.

Ослабление межмолекулярных взаимодействий в присутствии серной кислоты в системе TAG<sub>Sun</sub>–AlcOH изменяет не только фазовое состояние, но и распределение компонентов между фазами. В интересах технологии важно знать, в какой фазе накапливается H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> как катализатор в гетерогенной системе, поскольку с ним связана локализация реакционного пространства. Результаты экспериментов показывают, что серная кислота в двухфазной системе распределяется между фазами неравномерно. В таблице 20 приведены экспериментальные данные по распределению H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> между фазами триглицеридов и спиртов в системах TAG<sub>Sun</sub>–MeOH и TAG<sub>Sun</sub>–EtOH при разном содержании кислоты в смеси.

Таблица 20. Количество H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в фазах TAG<sub>Sun</sub> и AlcOH,  $v_{H_2SO_4}$ , моль, при 60°C и 70°C и отношении TAG<sub>Sun</sub>:AlcOH 1:1 (мас.), при разных добавках в систему H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\omega_{H_2SO_4}$ , % мас.

$\omega_{H_2SO_4}\%$ мас.	Система TAG–MeOH		Система TAG–EtOH	
	$v_{H_2SO_4}$ , моль при T=60°C в фазах:		$v_{H_2SO_4}$ , моль при T=70°C в фазах:	
	MeOH	TAG	EtOH	TAG
0,5	0,0857	0,0031	0,1050	0,0043
1	0,1527	0,0079	0,0043	0,0070
2	0,2977	0,0111	0,2030	0,0258
3	0,4627	0,0076	0,5533	0,0635

Как видно из полученных экспериментальных данных, в системе с метанолом серная кислота находится преимущественно в спиртовой фазе, что объяснимо, поскольку метанол – полярный растворитель ( $\epsilon^{25^\circ\text{C}}=32,6$ ), и способен лучше растворять серную кислоту ( $\epsilon^{20^\circ\text{C}}=84,0$ ), в отличие от неполярных триглицеридов масла ( $\epsilon^{20^\circ\text{C}}=2,6-3,5$  для разных масел). В системах с этанолом при малых концентрациях серной кислоты (0,5-1%) наблюдаются подобные результаты: серная кислота, в основном, сосредоточена в спиртовой фазе, а при более высоких концентрациях она начинает переходить в масляную фазу, но в небольшом количестве, и концентрация серной кислоты в масляной фазе остается относительно небольшой. То есть, в системах как с метанолом, так и с этанолом, подавляющая часть серной кислоты накапливается в спиртовой фазе.

Таким образом, результаты исследования показывают, что серная кислота вызывает расслаивание в системах  $\text{OIA}_{71}\text{-AlcOH}$  (в ряду спиртов от метанола до *n*-октанола), и систем  $\text{TAG}_{\text{Sun}}\text{-AlcOH}$  (в ряду спиртов от метанола до *n*-бутанола). С повышением концентрации серной кислоты в смеси реагентов область гетерогенных составов бинарных систем  $\text{OIA}_{71}\text{-AlcOH}$  расширяется и увеличение избытка спирта не всегда переводит систему в гомогенное состояние. Так, в системах, где спиртовой компонент представлен метанолом или этанолом,  $\text{TAG}_{\text{Sun}}\text{-MeOH}$  и  $\text{TAG}_{\text{Sun}}\text{-EtOH}$ , включающих  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , увеличение избытка спирта в смеси недостаточно для перевода их в гомогенное состояние. Однако системы  $\text{TAG}_{\text{Sun}}\text{-PropOH}$  и  $\text{TAG}_{\text{Sun}}\text{-ButOH}$  даже в присутствии кислоты поддаются гомогенизации за счет относительно небольшого избытка спирта и наиболее приемлемы для осуществления процесса переэтерификации  $\text{TAG}_{\text{Sun}}$ .

#### ***Исследование трехкомпонентных систем TAG– FFA –AlcOH в присутствии $\text{H}_2\text{SO}_4$***

При переработке ЖО чаще встречаются трехкомпонентные системы, включающие одновременно TAG и FFA. Поэтому важно исследовать влияние кислотности среды на фазовое состояние в системах  $\text{TAG}_{\text{Sun}}\text{-OIA}_{71}\text{-AlcOH}$ . Псевдотрехкомпонентные системы, включающие триглицериды, свободные FFA и низкомолекулярные спирты, проявляют большую склонность к изменению фазового состава в зависимости от природы и соотношения компонентов. При этом все компоненты участвуют в формировании фазового состояния системы, и наглядную картину о том, какие фазы могут образоваться при любом составе компонентов, может дать трехкомпонентная фазовая диаграмма. Результаты исследования на примере двух систем типа  $\text{TAG}_{\text{Sun}}\text{-OIA}_{71}\text{-AlcOH}$ , где  $\text{AlcOH} = \text{MeOH}$  или  $\text{EtOH}$ , представлены на рисунке 12, а и б. На каждой из диаграмм приведены экспериментальные точки, характеризующие фазовое равновесие в системе с добавкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1% мас.) и в ее отсутствии, что позволяет оценить влияние серной кислоты как на фазовое состояние, так и на распределение компонентов между фазами в области гетерогенного состояния системы. На рисунке 12 для практического

применения показана лишь основная область гетерогенного состава с ограниченной взаимной растворимостью TAG<sub>Sun</sub> и AlcOH в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, поскольку дополнительная гетерогенная область с низким содержанием TAG<sub>Sun</sub> соответствует реакционным смесям, которые на практике не достижимы.

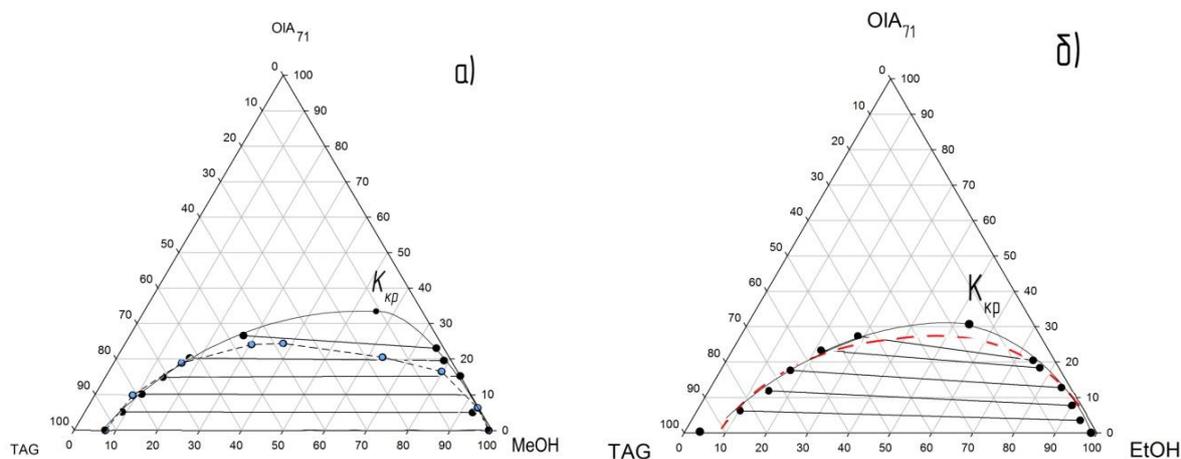


Рисунок 12. Фазовые диаграммы систем TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – AlcOH: сплошная линия – в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 мас.%; пунктирные линии – без H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; варьируемые факторы – тип AlcOH и температура: а) – MeOH при 60°C, б) – EtOH при 70°C.

В данном типе фазовых диаграмм бинодальная кривая имеет куполообразный характер и разделяет общее поле на две области: ниже кривой – гетерогенная и выше – гомогенная. Линия на диаграмме, совпадающая с основанием треугольника, характеризует двухфазную систему TAG<sub>Sun</sub>:AlcOH. Это равновесие рассмотрено в предыдущем разделе. Изменение фазового состояния системы происходит за счет введения в ее состав коммерческой OIA<sub>71</sub>, которая растворяется как в TAG<sub>Sun</sub>, так и в AlcOH, и повышает их взаимную растворимость как гомогенизатор. В областях слева и справа от бинодальной кривой начинают формироваться узкие гомогенные области, которые расширяются по мере роста доли OIA<sub>71</sub> в составе системы, и выше критической точки (K<sub>кр</sub>) вся система переходит в гомогенное состояние. Поскольку купол, образованный бинодальной кривой, является несимметричным, становится ясным, что введение в систему OIA<sub>71</sub> в большей мере повышает растворимости MeOH и EtOH в TAG, и в значительно меньшей мере влияет на растворимость TAG<sub>Sun</sub> в указанных спиртах.

Добавка в систему H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1% мас.) понижает взаимную растворимость TAG и MeOH или EtOH, что можно объяснить ослаблением кросс-взаимодействий между этими компонентами, основанными преимущественно на водородных связях. Вместе с тем, эффект H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ослабляется при замене MeOH на EtOH, что можно объяснить возможным возникновением дисперсионных взаимодействий между углеводородными радикалами TAG<sub>Sun</sub>

и EtOH в отличие от TAG<sub>Sun</sub> и MeOH. В технологическом плане расширение гетерогенной области в присутствии в системе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – неблагоприятный эффект. Но переход системы из гетерогенного состояния в гомогенное под действием гомогенизаторов, например FFA, и их сложных эфиров (FAE), становится возможным, и для этого необходимы лишь более высокие их содержания в системе. Важным представляется также то, что с увеличением углеводородного радикала спирта необходимое для фазового перехода количество гомогенизатора сокращается, что видно на примере этанола и OIA<sub>71</sub> (рисунок 12, б). Такая же тенденция проявляется для бинарных систем OIA<sub>71</sub>–AlcOH, связанная с увеличением взаимной растворимости компонентов по мере роста углеводородного радикала спиртов.

На основе фазовых диаграмм удастся вычислить компонентный состав в любой точке в гетерогенной области или на бинальной кривой, а также коэффициент распределения FFA между фазами спирта и TAG по формуле (12). Результаты исследования систем TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – AlcOH, где AlcOH = MeOH или EtOH, в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и без нее приведены в таблицах 21 и 22.

Таблица 21. Количество компонентов в равновесных фазах TAG<sub>Sun</sub> и MeOH,  $v$ , моль, и коэффициент распределения FFA,  $K_{FFA}$ , в системе TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – MeOH при 60°C в присутствии серной кислоты ( $C_{cat}=1\%$ мас.) и без ее добавок ( $C_{cat}=0\%$ мас.)

OIA <sub>71</sub> %мас.	C <sub>cat</sub> =0% мас.							C <sub>cat</sub> =1% мас.							
	v. моль, Фаза TAG <sub>Sun</sub> *)			v. моль, Фаза MeOH				K <sub>FFA</sub>	v. моль, Фаза TAG <sub>Sun</sub>			v. моль, Фаза MeOH			K <sub>FFA</sub>
	TAG	OIA	MeOH	TAG	OIA	MeOH	TAG		OIA	MeOH	TAG	OIA	MeOH		
5	0,0493	0,0128	0,1375	0,0003	0,0122	1,4469	0,958	0,0505	0,0090	0,1392	0,0013	0,0082	1,4519	0,902	
10	0,0475	0,0177	0,1406	0,0007	0,0177	1,3875	1,000	0,0462	0,0190	0,1734	0,0013	0,0160	1,3828	0,874	
15	0,0411	0,0296	0,2172	0,0025	0,0289	1,2422	0,976	0,0419	0,0271	0,2152	0,0000	0,0270	1,3250	0,993	
20	0,0355	0,0356	0,3031	0,0084	0,0353	1,0281	0,990	0,0377	0,0359	0,2431	0,0010	0,0346	1,2298	0,965	
25	0,0191	0,0443	0,6641	0,0191	0,0443	0,6641	1,000	0,0348	0,0431	0,2897	0,0002	0,0459	1,1527	1,065	

\*) абсолютное количество компонентов приведено в расчете на 100 г смеси

Распределение FFA между фазами масла и спирта изменяется при добавлении в смесь компонентов серной кислоты, но это изменение относительно не велико. Взаимная растворимость масла и спирта в присутствии серной кислоты становится еще меньше, чем без нее, особенно при высоких концентрациях серной кислоты. В системе TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – MeOH (рисунок 12а и таблица 21) масло практически не растворяется в спирте при малых концентрациях OIA<sub>71</sub>.

Таблица 22. Количество компонентов в равновесных фазах TAG<sub>Sun</sub> и EtOH,  $\nu$ , моль, и коэффициент распределения FFA,  $K_{FFA}$ , в системе TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – EtOH при 70°C в присутствии серной кислоты ( $C_{cat}=1\%$ мас.) и без ее добавок ( $C_{cat}=0\%$ мас.)

OIA <sub>71</sub> %мас.	C <sub>cat</sub> =0% мас.							C <sub>cat</sub> =1% мас.						
	ν, моль. Фаза TAG			ν, моль. Фаза EtOH*)			K <sub>FFA</sub>	ν, моль. Фаза TAG			ν, моль. Фаза EtOH			K <sub>FFA</sub>
	TAG	OIA	EtOH	TAG	OIA	EtOH		TAG	OIA	EtOH	TAG	OIA	EtOH	
5	0,0482	0,0112	0,1259	0,0007	0,0092	1,0170	0,820	0,0489	0,0110	0,1128	0,0016	0,0056	1,0239	0,510
10	0,0423	0,0210	0,1751	0,0020	0,0170	0,9465	0,807	0,0432	0,0211	0,1578	0,0013	0,0137	0,9785	0,652
15	0,0380	0,0270	0,2174	0,0035	0,0230	0,8804	0,855	0,0378	0,0313	0,1837	0,0013	0,0226	0,9245	0,723
20	0,0310	0,0400	0,2677	0,0045	0,0333	0,7986	0,833	0,0324	0,0413	0,2337	0,0027	0,0343	0,8370	0,831
25	0,0141	0,0443	0,5543	0,0141	0,0443	0,5543	1,000	0,0260	0,0485	0,3088	0,0028	0,0371	0,8078	0,766
30	-	-	-	-	-	-	-	0,0202	0,0604	0,3415	0,0081	0,0393	0,6967	0,650

\*) абсолютное количество компонентов приведено в расчете на 100 г смеси

Эффект гомогенизации в системе с этанолом в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> под действием OIA<sub>71</sub> начинает проявляться только при концентрации последней на уровне 25% мас. и более. Концентрация спирта в масляной фазе становится также несколько меньше по сравнению с системой без серной кислоты. Вероятно, присутствие в системе серной кислоты оказывает значительное воздействие на слабые кросс-взаимодействия между маслом и спиртом, что и вызывает ослабление их межмолекулярного взаимодействия и приводит к увеличению области расслаивания.

В таблице 23 приведены результаты определения составов фаз в системе TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – MetOH (EtOH) в присутствии разных концентраций серной кислоты. При этом дополнительно было установлено, что при концентрации OIA<sub>71</sub> до 15% распределение серной кислоты практически не изменяется по сравнению с системой без добавок FFA. При более высоких концентрациях FFA (20% мас. и более) спирт вместе с серной кислотой в большем количестве переходит в масляную фазу. Кстати, это осложняет экспериментальное определение фазовых равновесий. В качестве примера в таблице 23 показано распределение компонентов при концентрации OIA<sub>71</sub>, равной 10%.

Согласно экспериментальным данным в системах с метанолом коэффициент распределения FFA между фазами имеет несколько большие, значения для системы без серной кислоты.

Таблица 23. Количество компонентов в равновесных фазах TAG<sub>Sun</sub> и AlcOH,  $v$ , моль, и коэффициент распределения FFA,  $K_{FFA}$ , в системе TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – AlcOH при 60°C (AlcOH=MeOH) и 70°C (AlcOH=EtOH) концентрации OIA<sub>71</sub> в системе 10% мас., в присутствии различных концентраций серной кислоты,  $C_{cat}$

$C_{cat}$ %мас.	Фаза	AlcOH=MeOH			$K_{FFA}$	AlcOH=EtOH			$K_{FFA}$
		$v$ , моль *)				$v$ , моль			
		TAG	OIA <sub>71</sub>	MeOH		TAG	OIA <sub>71</sub>	EtOH	
0	AlcOH	0,0007	0,0177	1,3875	1,000	0,0020	0,0170	0,9465	0,807
	TAG	0,0475	0,0177	0,1406		0,0423	0,0210	0,1751	
0.5	AlcOH	0,0030	0,0150	1,3495	0,720	0,0083	0,0237	0,7805	0,757
	TAG	0,0447	0,0208	0,1875		0,0325	0,0313	0,2677	
1.0	AlcOH	0,0024	0,0164	1,3544	0,862	0,0013	0,0137	0,9785	0,674±0,021
	TAG	0,0452	0,0190	0,1919		0,0432	0,0211	0,1578	
2.0	AlcOH	0,0019	0,0168	1,3625	0,828	0,0039	0,0181	0,9012	0,549
	TAG	0,0456	0,0204	0,1678		0,0362	0,0329	0,1865	
3.0	AlcOH	0,0001	0,0170	1,4423	0,890	0,0031	0,0228	0,8868	0,769
	TAG	0,0463	0,0190	0,1613		0,0377	0,0297	0,1778	

\*) абсолютное количество компонентов приведено в расчете на 100 г смеси

Но даже при более высоких концентрациях кислоты (до 3%) значения коэффициента распределения FFA между фазами в системе с MeOH остаются на уровне 0,720–0,890. Для этанола при добавке серной кислоты в количестве 1% мас. величина  $K_{FFA}$  колеблется на уровне 0,549-0,769.

Результаты определения коэффициентов распределения FFA между фазами системы TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – EtOH при температурах от 30 до 70°C (таблица 24) свидетельствует о небольшом повышении величины коэффициента распределения жирных кислот между спиртовой и масляной фазами при росте температуры, то есть жирные кислоты при повышенных температурах несколько больше концентрируются в спиртовой фазе.

В жиросодержащих отходах количество FFA в маслах не превышает 40% мас., а при добавлении спирта в смесь реагентов содержание в ней FFA понижается. Поскольку при проведении реакции этерификации в кислой среде используют избыток спирта по сравнению с FFA, то особенно при повышенных температурах большая часть FFA накапливается в спиртовой фазе, в которую переходит также катализатор. В связи с этим и в присутствии масла реакционное пространство для реакции этерификации FFA должно сосредотачиваться именно в спиртовой фазе.

Таблица 24. Количество компонентов в равновесных фазах,  $v$ , моль, и коэффициент распределения FFA,  $K_{FFA}$ , в системе TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – EtOH при концентрации OIA<sub>71</sub> 10% мас.,  $C_{Cat}=1\%$ мас. при различных температурах T

T, °C	Фаза	v, моль *)			$K_{FFA}$
		OIA	TAG	EtOH	
30	EtOH	0,0017	0,0003	0,1518	0,517
	TAG	0,0054	0,0109	0,0387	
40	EtOH	0,0021	0,0004	0,1471	0,617
	TAG	0,0055	0,0112	0,0333	
50	EtOH	0,002	0,0003	0,1485	0,647
	TAG	0,0056	0,0110	0,0358	
60	EtOH	0,0023	0,0002	0,1495	0,670
	TAG	0,0055	0,0110	0,0372	
70	EtOH	0,0033	0,0004	0,1367	0,674
	TAG	0,0079	0,0084	0,0665	

\*) абсолютное количество компонентов приведено в расчете на 20 г смеси

Можно предположить, что аналогично бинарным системам, в тройных системах, содержащих TAG, с использованием в качестве спиртового компонента *n*-пропанола и *n*-бутанола, гетерогенная область будет значительно меньше, чем для метанола и этанола, в том числе, в присутствии серной кислоты. Поэтому системы с *n*-пропанолом или *n*-бутанолом легче перевести в гомогенное состояние, что позволяет осуществить при кислотном катализе сочетание реакций этерификации и переэтерификации в одном реакционном пространстве.

Таким образом, приведенные результаты исследования позволяют сформировать реакционные системы, наиболее благоприятные для кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации, так как они становятся гомогенными, что предопределяет возможность реализации нового технологического подхода к переработке жиросодержащих отходов. Как результат появились условия осуществления совместной этерификации и переэтерификации масел и свободных FFA. Для решения этой задачи потребовалось обеспечить сочетание двух соразработчиков FFA и FAE в одной реакционной системе, а при использовании спиртов C3 и C4 удалось ограничиться их способностью гомогенизировать реакционные системы, несмотря на присутствие в составе систем кислотного катализатора. При использовании *n*-пропанола или *n*-бутанола, гомогенные реакционные системы для процессов этерификации или переэтерификации можно создать при относительно небольшом избытке спирта.

На базе данных о фазовых равновесиях в системах, включающих в свой состав TAG, FFA, AlcOH и FAE, были определены физико-химические параметры для проведения основных

технологических операций, что позволяет создавать варианты технологических схем для переработки разных по составу ЖО. Например, выбор варианта технологии с операцией экстракции делает возможным удаление примеси FFA из масляной фазы до уровня ниже 0,5-1% мас. с последующей отдельной переработкой масла, очищенного от примеси жирных кислот, и полученного в результате экстракции концентрата FFA.

### **3.4 Физико-химические параметры основных технологических операций при переработке ЖО**

#### **3.4.1 Определение физико-химических параметров технологической операции экстракции**

Расширенная база данных фазового равновесия в системах, созданная с помощью расчетного модифицированного метода UNIFAC-mod, позволила вычислить характеристики, которые необходимы для подбора условий выполнения операции экстракции. Для проведения экстракции необходима гетерогенная система. В соответствии с нашим патентом [105] экстракцию рекомендуется проводить в эмульгированных системах, что позволяет резко повысить скорость процесса перехода FFA из масляной фазы в спиртовую.

##### *Определение равновесных параметров операции экстракции*

В соответствии с составом используемого сырья принимаются в качестве базовых следующие параметры для процесса экстракции: жирнокислотный состав TAG, жирнокислотный состав FFA, концентрация свободных FFA. При изменении типа сырья эти параметры будут меняться, что требует перерасчета данных фазового равновесия. Исходными параметрами, которые имеют значение для процесса экстракции, являются: вид спирта (метанол или этанол), количество спирта (массовое отношение к TAG) и температура процесса. С учетом разных по составу гетерогенных систем проводится расчет значений физико-химических параметров операции экстракции: коэффициент распределения FFA между спиртовой и масляной фазами ( $K_{FFA}$ , расчет по уравнению (12)), селективность экстрагента ( $\beta$ ), степень извлечения FFA из масла в спиртовую фазу ( $\varphi$ ). Степень извлечения  $\varphi$  показывает долю (в %) извлеченных FFA от общего количества FFA в составе исходных ЖО. Селективность экстрагента определяет преимущественную экстракцию FFA по сравнению с экстракцией TAG (последнюю расценивают как потери TAG) и вычисляется по формуле:

$$\beta = \frac{X_{AlcOH}^{FFA} \cdot X_{TAG}^{TAG}}{X_{TAG}^{FFA} \cdot X_{AlcOH}^{TAG}} \quad (13)$$

где  $\beta$  – селективность экстрагента (AlcOH),  $X_j^i$ , – массовая доля компонента  $i$  в фазе  $j$  в условиях равновесия.

В таблице 25 в качестве примера представлены рассчитанные по модифицированному методу моделирования UNIFAC-mod значения  $K_{FFA}$  для систем, содержащих разные по составу смеси FFA, а также различные по составу масла и спирты.

Таблица 25. Коэффициенты распределения ( $K_{FFA}$ ) FFA и селективность экстрагента ( $\beta$ ) в системах TAG<sub>Oil</sub> – FFA – AlcOH при общем содержании в системе FFA 10% мас. и температуре, T, °C, рассчитанные по UNIFAC-mod

TAG <sub>Oil</sub>	FFA	AlcOH	T, °C	$K_{FFA}$	$\beta$
Sun	LaurA <sub>98</sub>	EtOH	70	1,606	59
Sun	StA <sub>61</sub>	EtOH		0,548	8
Sun	OIA <sub>71</sub>	EtOH		0,592	1490
Sun	OIA <sub>66</sub>	EtOH		0,635	1602
Oliv	OIA <sub>71</sub>	EtOH	70	0,637	200
Sun	OIA <sub>71</sub>	EtOH		0,592	1490
Ln	OIA <sub>71</sub>	EtOH		0,984	413
Sun	OIA <sub>71</sub>	EtOH	30	0,430	3260
Sun	OIA <sub>71</sub>	EtOH	50	0,510	1930
Sun	OIA <sub>71</sub>	EtOH	70	0,592	1490
Sun	OIA <sub>71</sub>	MeOH	50	1,099	3180
Sun	OIA <sub>71</sub>	EtOH		0,510	1930

В таблице 26 приведены расчетные значения селективности и коэффициента распределения для системы TAG<sub>Oil</sub> – FFA – AlcOH с разными концентрациями FFA.

Таблица 26. Коэффициенты распределения ( $K_{FFA}$ ) FFA и селективность экстрагента ( $\beta$ ) в системе TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – EtOH при общем содержании OIA<sub>71</sub>,  $\omega_{OIA71}$ , и температуре T=70, °C, рассчитанные по UNIFAC-mod

$\omega_{OIA71}$ , %мас.	$K_{FFA}$	$\beta$
2,5	0,605	1800
5,0	0,598	1690
10,0	0,592	1490
15,0	0,590	240
20,0	0,511	6

Расчет параметров экстракционных процессов для разных по составу FFA, экстрагируемых из масла, показал, что более высокие значения коэффициента распределения FFA достигаются при наименьшей длине их углеводородных радикалов. При более высоких коэффициентах распределения возрастает эффективность процесса экстракции, так как это свидетельствует о концентрировании FFA в спиртовой фазе. В то же время при меньшей длине радикалов жирных кислот в составе TAG увеличивается растворимость масла в спирте (потери TAG при экстракции), что проявляется в уменьшении селективности экстрагента. Так,

стеариновая кислота, характеризующаяся наименьшими значениями  $K_{FFA}$  и  $\beta$ , в меньшей мере испытывает процесс экстракции этанолом. При экстракции образцов олеиновой кислоты значения коэффициентов распределения остаются на уровне 0,592-0,635, но низкая растворимость масел в спирте в присутствии используемых коммерческих препаратов олеиновой кислоты приводит к росту селективности экстрагента, что повышают результаты экстракции. Наибольший коэффициент распределения и селективность сохраняются при экстракции из сырья, содержащего до 10% мас. FFA. При большем количестве жирных кислот падает селективность процесса, что в свою очередь приводит к потерям масла в ходе экстракции и большему расходу спирта. Таким образом, процесс экстракции наиболее целесообразен при содержании FFA в сырье до 10% мас.

На примере экстракции FFA из подсолнечного масла этанолом видно, что при увеличении температуры наблюдается некоторый рост  $K_{FFA}$ , но в то же время увеличивается растворимость TAG в спирте, что выражается в уменьшении селективности с 3260 до 1490 в диапазоне температур 30-70°C. Однако достигнутые значения селективности можно считать достаточно высокими при сохранении в то же время минимальных потерь масла, поэтому для обеспечения более полной экстракции FFA этанолом за одну стадию температура 70°C является оптимальной.

Сравнение результатов расчета для систем с использованием этанола и метанола показывает, что метанол более выгоден как экстрагент с точки зрения извлечения FFA из масел за счет большего значения коэффициента распределения ( $K_{FFA} = 1,099$ ). Кроме того, селективность метанола значительно выше селективности этанола за счет низкой растворимости в нем масел. В целом полученные результаты характеризуют метанол как более эффективный экстрагент для процесса экстракции FFA из ЖО.

Оценку степени извлечения FFA из масляной фазы на примере системы TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – EtOH при их разных содержаниях в системе провели на основе данных расчета по UNIFAC-mod. В таблице 27 приведены результаты расчета степени извлечения OIA<sub>71</sub> экстракцией этанолом из подсолнечного масла.

Таблица 27. Степень извлечения  $OIA_{71}$  ( $\varphi$ ) в системе  $TAG_{Sun} - OIA_{71} - EtOH$  при различных массовых отношениях экстрагента  $TAG_{Sun} : EtOH$ , и исходных концентраций  $C_{OIA_{71}}$  в ЖО,  $C_{OIA_{71}}$ , и температуре  $T=70,^{\circ}C$ , рассчитанные по UNIFAC-mod

$C_{OIA_{71}}$ , %мас.	$\varphi$ , %, при $TAG_{Sun} : EtOH$ :				
	1:1	1:3	1:7	1:10	1:15
2,5	17,5	52,3	57,5	58,3	86,6
5,0	32,8	55,0	74,1	79,6	95,5
10,0	32,2	57,3	68,5	77,3	95,3
15,0	31,2	58,6	71,6	83,2	97,0
20,0	27,7	64,3	61,1	73,0	93,1
40,0	hom *)	57,2	74,9	81,1	94,3

\*) hom – система находится в гомогенном состоянии, экстракция не возможна

Сравнение полученных значений параметров экстракции при различном содержании FFA в исходной масляной фазе показывает, что рост содержания FFA в масляной фазе приводит к уменьшению значений коэффициента распределения и селективности экстрагента. Поэтому процесс экстракции оказывается наиболее выгоден при низких концентрациях FFA в ЖО.

В целом результаты расчета позволяют оценить степень извлечения FFA из масла и выбрать оптимальное соотношение компонентов в исходной смеси и экстрагента (в качестве примера приведен этанол) при однократной экстракции FFA из масляной фазы при различных исходных концентрациях FFA в сырье. Нелинейная зависимость увеличения степени извлечения жирных кислот из масляной фазы при росте исходной концентрации FFA ( $C_{OIA_{71}}$ ) обусловлена тем, что по мере роста концентрации FFA уменьшается объем спиртовой фазы в расчете на 1 кг перерабатываемых отходов. Коэффициент распределения также снижается, но в диапазоне концентраций FFA от 2,5 до 20% снижение коэффициента распределения почти не сказывается на распределении компонентов между фазами. При условно постоянном коэффициенте распределения степень извлечения FFA из масляной фазы в спиртовую возрастает, а уменьшение объема спиртовой фазы, наоборот, снижает величину степени извлечения. Эти две противоположные по результату зависимости приводят к некоторому оптимуму степени извлечения при заданном отношении масла и экстрагента. По результатам расчета для системы  $TAG_{Sun} - OIA_{71} - EtOH$  отношение  $TAG_{Sun} : EtOH$  1:1 мас. не позволяет за одну ступень достичь высокой степени извлечения FFA из масляной фазы. Увеличение избытка спирта при изменении отношения  $TAG_{Sun} : EtOH$  до 1:3 мас. позволяет извлечь из масляной фазы за одну первую стадию экстракции до 64,3% мас. FFA. При отношении  $TAG_{Sun} : EtOH$  1:10 мас., то есть при большем избытке спирта, достигается более высокая степень извлечения FFA из масляной фазы, однако, при этом возрастает расход спирта. Поэтому

наиболее целесообразный диапазон отношений масла и экстрагента для извлечения FFA из масляной фазы за одну стадию экстракции для данной системы принимается на уровне массовых отношений компонентов от 1:3 до 1:7. А в случае многоступенчатой экстракции целесообразно проводить экстракцию при соотношениях компонентов 1:1 мас.

Метод UNIFAC-mod не ограничивается определением коэффициента распределения  $K_{FFA}$  и степени извлечения FFA, но позволяет также проводить расчет составов равновесных фаз, и тем самым определять остаточные концентрации FFA в масляной фазе и вычислять необходимое количество ступеней для экстракции. В таблице 28 для процесса экстракции в качестве примера приведены расчетные данные экстракции FFA из разных растительных масел, полученные расчетным методом с помощью алгоритма UNIFAC-mod. В таблице дублируются расчетные и экспериментальные данные, что позволяет еще раз проверить корректность результатов расчетного метода.

Таблица 28. Расчетные (по алгоритму UNIFAC-mod) и экспериментальные данные одноступенчатой экстракции  $OIA_{71}$  (10% мас. исходн.) из растительных масел ( $TAG_{Oil}$ ) этанолом при  $70^{\circ}C$  и соотношении  $TAG_{Oil}:OIA_{71}$  1:7 мас. в расчете на 1 кг ЖО

Параметр	Состав рафината (фаза $TAG_{Oil}$ ), мас. %			Состав экстракта (фаза EtOH), мас. %			Масса, кг		$\varphi$ *)
	EtOH	$TAG_{Oil}$	$OIA_{71}$	EtOH	$TAG_{Oil}$	$OIA_{71}$	Рафинат	Экстракт	
Подсолнечное масло $TAG_{Sun}$									
UNIFAC-mod	8,6	88,9	2,5	98,7	0,2	1,1	1,13	6,52	69%
Эксперим.	8,0	90,2	1,8	98,0	0,6	1,4	0,94	6,36	80%
Оливковое масло $TAG_{Oliv}$									
UNIFAC-mod	5,5	92,0	2,5	98,1	0,5	1,5	0,95	6,35	77%
Эксперим.	5,5	92,7	1,8	98,3	0,7	1,0	0,95	6,35	82%
Льняное масло $TAG_{Ln}$									
UNIFAC-mod	10,8	87,6	1,6	98,3	0,1	1,6	1,03	6,27	82%
Эксперим.	8,0	89,4	2,6	98,2	0,6	1,2	1,00	6,30	73%

\*)  $\varphi$  – степень извлечения  $OIA_{71}$  из фазы  $TAG_{Oil}$ , %

Обычно за одну ступень экстракции не достигается необходимая глубина очистки масла (концентрация FFA в рафинате), и поэтому, используя данные о составе рафината, на любой ступени экстракции, можно вычислить состав рафината на следующей ступени экстракции. Причем последующие ступени экстракции целесообразно проводить при меньшем избытке спирта (важно использовать спирт, свободный от FFA). Таким способом рассчитывается количество ступеней экстракции, необходимых для достижения глубокой очистки масла до уровня 0,5-1% мас. FFA с учетом минимизации расхода спирта.

Результаты использования алгоритма UNIFAC-mod позволяют с допустимой для технологии точностью рассчитать материальный баланс процесса экстракции при любом составе исходных ЖО и разных содержаниях в них FFA, в том числе для многоступенчатого процесса. Расчет коэффициентов распределения, селективности, степени извлечения и составы равновесных фаз приведены в качестве примера лишь для ряда модельных систем. В каждом конкретном случае при использовании ЖО необходимо рассчитывать с помощью UNIFAC-mod данные фазового равновесия в системах, формируемых с учетом состава ЖО, и далее результаты моделирования позволяют производить расчет параметров экстракции ( $K_{FFA}$ ,  $\beta$ ,  $\varphi$ ).

Близость расчетных и экспериментальных данных еще раз подтверждает возможность использования модели UNIFAC-mod для расчетов не только данных фазовых равновесий, но и большего числа технологических параметров. Результаты исследования показали, что наиболее эффективным экстрагентом из числа спиртов является метанол, и температуру экстракции целесообразно поддерживать на уровне 50°C для метанола и 70°C для этанола. При необходимости глубокой очистки масла многоступенчатая экстракция вполне оправдана, при этом количество необходимых ступеней рассчитывается на основе данных UNIFAC-mod.

#### *Определение кинетических параметров технологической операции экстракции*

Среди данных, которые невозможно непосредственно получить в количественно форме по результатам расчета фазовых равновесий, являются кинетические параметры процесса экстракции. Хотя и они существенно изменяется при переходе системы в эмульгированное состояние. Поэтому целесообразно подробнее рассмотреть этот вопрос. Анализ литературных данных показал, что варианты экстракции FFA из масел низкомолекулярными спиртами возможен, однако, изученные источники описывают экстракцию как достаточно длительный процесс. По литературным данным [80] минимальное время, необходимое для осуществления одной стадии экстракции FFA из масел этанолом или метанолом составляет 14 часов.

Для описания кинетических закономерностей экстракции необходимо учитывать два основных параметра: время непосредственно экстракции (переноса FFA из масляной фазы в спиртовую до установления равновесных концентраций) и время расслаивания гетерогенной смеси, если экстракция проводится в условиях эмульгирования смеси компонентов.

При разных условиях экстракции эффективный коэффициент распределения жирной кислоты между спиртовой и масляной фазами  $K^{\varphi}_{FFA}$  может оказаться по значению несколько ниже его равновесного коэффициента,  $K_{FFA}$ . Поэтому эффективность экстракции можно оценить по величине отношения  $K^{\varphi}_{FFA} : K_{FFA}$ . В таблице 29 приведены результаты сравнения режимов перемешивания на эффективность процесса экстракции.

Таблица 29. Степень извлечения,  $\phi$ , и остаточная концентрация  $OIA_{66}$  в масле,  $C_{OIA}^{fin}$ , при одноступенчатой экстракции  $OIA_{66}$  (10%мас. исходная) из  $TAG_{Sun}$  этанолом при  $TAG_{Sun} : EtOH$  1:7 мас. и температуре 70°C в условиях разных режимов перемешивания

Режим перемешивания	$K^{\phi}_{FFA} : K_{FFA}$	$\phi, \%$	$C_{OIA}^{fin}, \% \text{ мас.}$
Без перемешивания, выдержка 30 минут	0,026	8,9	7,6
Перемешивание без эмульгирования в течение 1 минуты, выдержка 8 минут после перемешивания	0,168	46,1	6,1
Эмульгирование при перемешивании в течение 1 минуты и период расслаивания 8 минут <sup>*)</sup>	0,950	80,6	1,4

\*) режим перемешивания при эмульгировании характеризуется значением критерия Рейнольдса  $Re=8100$ .

Как показали результаты эксперимента, только в условиях эмульгирования удалось достигнуть значения эффективного коэффициента распределения на уровне 95% от равновесного, затратив на процесс при 70°C около 10 минут, включая 1 минуту на эмульгирование и 8 минут на расслаивание. При этом продолжительность нахождения смеси в эмульгированном состоянии вполне достаточна для прохождения процесса экстракции олеиновой кислоты из масла в спиртовую фазу.

В ходе эмульгирования создается высокодисперсная эмульсия с развитой поверхностью контакта фаз, благодаря чему процесс экстракции проходит быстро. При этом время расслаивания смеси оказывается больше времени, необходимого для экстракции (как отмечалось 8 минут и 1 минута соответственно). Поэтому дальнейшие эксперименты по оптимизации процесса экстракции проводились при эмульгировании системы, и основное внимание было уделено времени расслаивания смеси, которое в неблагоприятных условиях существенно возрастает.

Среди факторов, которые влияют на время расслаивания эмульсии, наиболее важным являются: отношение компонентов  $TAG_{Oil} : AlcOH$ , температура экстракции, концентрация извлекаемого компонента (FFA), состав масел и входящих в их состав жирных кислот. Для изучения влияния соотношения компонентов  $TAG_{Oil} : AlcOH$  и температуры получены зависимости времени расслаивания эмульсии подсолнечного масла и этанола от массового отношения этанола к маслу 1:n (где n – варьируемая величина) при температурах 25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, соответственно. В состав  $TAG_{Sun}$  включали жирные кислоты образца  $OIA_{71}$  при исходной концентрации 10% мас. результаты представлены на рисунке 13.

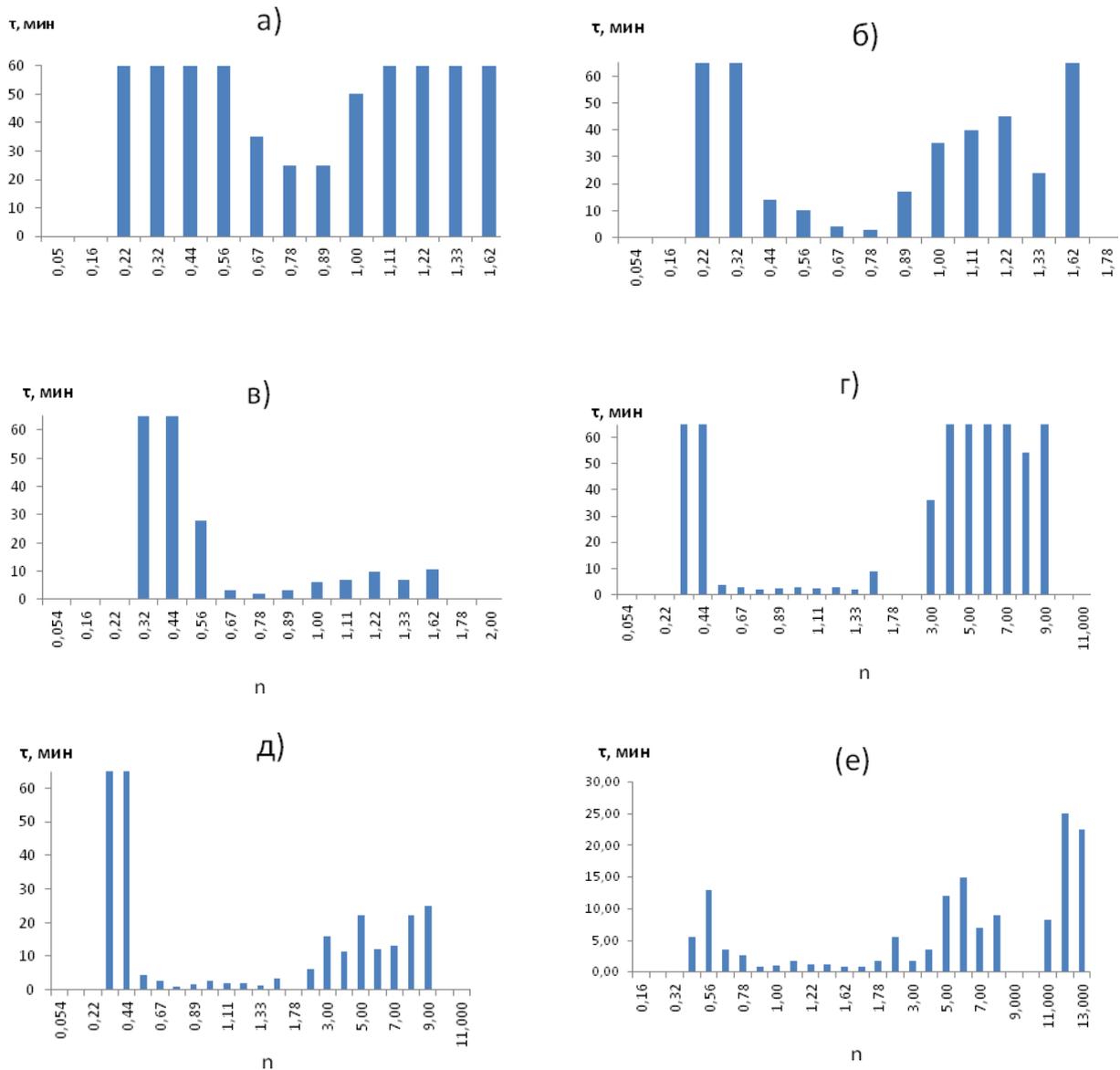


Рисунок 13. Время расщепления TAG<sub>Sun</sub>-Ola<sub>71</sub>-EtOH при отношении TAG<sub>Sun</sub>:EtOH 1:n (где  $n$  – варьируемая величина) при температурах: а) 25°C, б) 30°C, в) 40°C, г) 50°C, д) 60°C, е) 70°C.

Диапазоны отношений спирта к маслу выбраны в соответствии с целью минимизации времени расщепления, не превышающим **25-30** минут. Однако при отношениях спирта к маслу менее 0,22:1 система TAG<sub>Sun</sub>:EtOH остается гомогенной, не расщепляющейся, и по этой причине экстракция становится неосуществимой. Предельная граница при высоких отношениях спирта к маслу выбрана, исходя из целей сокращения времени расщепления до 25-30 минут, что приобретает смысл при температурах менее 70°C. Но при температуре 70°C верхняя граница диапазона отношений совпадает с границей перехода системы в гомогенное состояние (переход системы в гомогенное состояние осуществляется при отношении спирта к маслу 18,83:1), при котором экстракция не возможна.

Чем больше избыток спирта по отношению к маслу при экстракции, тем выше степень извлечения жирных кислот из масла в спиртовую фазу при экстракции за одну стадию. Поэтому возможность повысить массовое отношение спирта к маслу до технически целесообразного предела полезно для технологии. Этот предел при каждой температуре обусловлен также временем прохождения стадии расслаивания эмульсии масла и спирта. Как видно из представленных данных при каждой температуре имеется диапазон соотношений компонентов, в котором время расслаивания не превышает 25-30 минут. Оптимальные диапазоны соотношений компонентов при проведении экстракции как этанолом, так и метанолом, приведены в таблице 30. Вне рамок указанных диапазонов процесс расслаивания длится значительно больший период времени, чем 30 минут.

Таблица 30. Диапазоны отношений TAG<sub>Sun</sub>:AlcOH (1:n мас.) при ускоренной экстракции OIA<sub>71</sub> из TAG<sub>Sun</sub> за 25-30 минут спиртами AlcOH=MeOH, EtOH при температуре T, °C, и исходной концентрации OIA<sub>71</sub> 10% мас.

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

Результаты определения диапазонов соотношений компонентов, при которых экстракция осуществляется за период 25-30 минут, показали, что метанол имеет более широкий соответствующий диапазон соотношений TAG<sub>Sun</sub>:AlcOH, чем этанол при аналогичной температуре. Причина этого явления состоит в том, что метанол имеет меньшую растворимость в масле, чем этанол и, вероятнее всего, метанол образует с маслом нестабильную эмульсию, которая легко расслаивается. Более широкий диапазон соотношений компонентов делает метанол наиболее выгодным экстрагентом. В то же время использование метанола ограничено в связи его низкой температурой кипения и большой токсичностью.

Возможность резкого сокращения времени экстракции позволяет упростить проведение экстракции в две и более стадии, т.е. в форме последовательного многоциклового процесса. При осуществлении экстракции в две и более стадии массовое отношение спирта к маслу принимают по значению ближе к началу интервала (меньший избыток спирта), соответствующего выбранной температуре.

При температурах, ниже 25°C время расслаивания системы значительно возрастает во всем диапазоне соотношений компонентов (от нескольких часов до нескольких суток), что делает процесс экстракции длительным и такое понижение температуры становится нецелесообразным.

Увеличение температуры выше 70°C для этанола и выше 50°C для метанола не дает существенных дополнительных преимуществ при экстракции, так как диапазон оптимальных соотношений спирта к маслу остается практически равным диапазону при 70°C (50°C). Но при этом давление насыщенных паров спирта возрастает, особенно вблизи температуры кипения, что повышает вероятность потерь спирта, воспламенения его паров и, соответственно, возрастают требования к герметичности экстракционных аппаратов.

Благодаря широкому выбору интервалов массовых соотношений компонентов, зависящих от температуры применять также, которые приводят к сокращению в несколько раз продолжительности времени, необходимого для извлечения жирных кислот из растительного масла, а именно с 14 часов, предусмотренных прототипом [80], до 0,5 часа и ниже за одну стадию экстракции.

Выбор температуры осуществляется исходя из производственных возможностей, экономических затрат на экстракцию и исходя из требований к глубине очистки масла. При низких температурах минимальны энергетические затраты, однако, диапазон допустимых значений соотношений компонентов узок (при сохранении продолжительности экстракции менее 0,5ч). Такой режим целесообразен при проведении грубой очистки масла. При высоких температурах энергетические затраты больше, однако, возможно использование широкого диапазона отношений спирта к маслу, что позволяет выбрать условия для достижения высокой степени очистки масла за одну первую стадию (более 80%) или более глубокой очистки при небольшом количестве стадий в многоступенчатом режиме экстракции. Последний вариант целесообразен при необходимости качественной очистки масла от свободных жирных кислот.

При изменении концентрации FFA в сырье изменяется коэффициент распределения FFA между спиртовой и масляной фазой, что подробнее обсуждалось в главах 3 и 4. Время расслаивания эмульсии также меняется, но это изменение укладывается в диапазон допустимой продолжительности расслаивания (до 30 минут). В качестве примера приведены данные по экстракции ОIА<sub>66</sub> из подсолнечного масла этанолом при эмульгировании смеси в течение 1 минуты (таблица 31).

Таблица 31. Время расслаивания,  $\tau$ , степень извлечения  $OIA_{66}$  из  $TAG_{Sun}$ ,  $\varphi$ , и остаточная концентрация  $OIA_{66}$  в масле,  $C^{fin}_{OIA}$ , при однократной экстракции этанолом  $TAG_{Sun}:EtOH$  1:7 мас. и разным исходном содержании  $OIA_{66}$ ,  $C_{OIA}$

№	$C_{OIA}$ , % мас.	$\tau$ , мин	$\varphi$ , %	$C^{fin}_{OIA}$ , % мас.
1	2,5	3,0	79,7	0,6
2	5,0	3,7	81,6	0,9
3	10,0	5,0	81,2	1,9
4	15,0	7,3	81,2	3,0
5	20,0	7,7	83,8	4,3
6	25,0	10,0	81,6	5,4
7	30,0	10,5	81,1	6,9

Во всем исследованном диапазоне концентраций  $OIA_{66}$  время расслаивание эмульсии увеличивается по мере роста концентрации  $OIA_{66}$  в сырье, но сохраняется на уровне, менее 30 минут, что благоприятно для технологии. При этом в случае высокой начальной концентрации FFA требуется несколько ступеней экстракции для глубокой очистки масла.

Так, например, для экстракции  $OIA_{66}$  из  $TAG_{Sun}$  применили трехступенчатую схему, при этом массовое отношение  $TAG_{Sun}:EtOH$  на первой ступени приняли 1:7, а на второй и третьей 1:2. Продолжительность эмульгирования на каждой ступени 1 мин, время расслаивания различается для каждой ступени. Результаты экстракции обобщены в таблице 32.

Таблица 32. Время расслаивания,  $\tau$ , степень извлечения  $OIA_{66}$  из  $TAG_{Sun}$ ,  $\varphi$ , и остаточная концентрация  $OIA_{66}$  в масле,  $C^{fin}_{OIA}$ , при экстракции этанолом  $TAG_{Sun}:EtOH$  1:7 мас. и исходном содержании  $OIA_{66}$  10% мас.

Стадии экстракции	$TAG_{Sun}:EtOH$	$\tau$ , мин	$\varphi$ , %	$C^{fin}_{OIA}$ , % мас.
1	1:7	5,3	86,5	1,81
2	1:2	4,0	89,9	0,67
3	1:2	3,0	95,8	0,43

Общее время на весь трехстадийный цикл очистки масла, включая время эмульгирования, расслаивания, слив экстракта и введения новых порций экстрагента, составил менее 60 минут, что значительно меньше времени одностадийной экстракции в известных литературных источниках, при этом достигается глубокая очистка масла до остаточной концентрации  $C^{fin}_{OIA}=0,43\%$ . Многоступенчатая экстракция позволила достичь более глубокой очистки масла от примеси свободных жирных кислот по сравнению с одноступенчатой

экстракцией, что достигнуто за счет использования на каждой стадии чистого этанола (без примеси жирных кислот).

Дополнительно было изучено влияние разных жирных кислот на время расслаивания эмульгированной смеси (таблица 33).

Таблица 33. Время расслаивания,  $\tau$ , степень извлечения FFA из TAG<sub>Sun</sub>,  $\phi$ , и остаточная концентрация FFA в масле,  $C_{OIA}^{fin}$ , при экстракции этанолом TAG<sub>Sun</sub>:EtOH 1:7 мас. и исходном содержании FFA 10% мас.

FFA	$\tau$ , мин	$\phi$ , %	$C_{OIA}^{fin}$ , % мас.
LaurA <sub>98</sub>	5,1	89,9	1,0
PalmA <sub>97</sub>	6,5	78,2	2,0
StA <sub>61</sub>	6,3	77,2	2,4
OIA <sub>66</sub>	5,0	81,2	1,9
Смесь FFA*)	5,1	83,1	1,8

\*) смесь FFA (LaurA<sub>98</sub>, PalmA<sub>97</sub>, StA<sub>61</sub>) в массовом отношении 1:1:1

Как видно по результатам анализа, время расслаивания эмульсии при использовании FFA с разным составом углеводородных радикалов меняется незначительно, что с технологических позиций можно рассматривать как одинаковое время расслаивание. Высокая степень извлечения лауриновой кислоты и ее низкая остаточная концентрация связана с наиболее высоким коэффициентом распределения LaurA<sub>98</sub>.

Определено влияние рафинирования подсолнечного и оливкового масел на эффективность очистки их от FFA экстракцией этанолом при 70°C. Использованы образцы подсолнечного масла рафинированного и нерафинированного, исходное содержание OIA<sub>66</sub> в маслах 10 % масс. В каждом варианте время эмульгирования 1 мин, режим перемешивания характеризуется Re=8100. Результаты экстракции приведены в таблице 34.

Таблица 34. Время расслаивания,  $\tau$ , степень извлечения OIA<sub>66</sub> из TAG<sub>Oil</sub>,  $\phi$ , и остаточная концентрация OIA<sub>66</sub> в масле,  $C_{OIA}^{fin}$ , при экстракции этанолом TAG<sub>Oil</sub>:EtOH 1:7 мас. и исходном содержании OIA<sub>66</sub> 10% мас.

TAG <sub>Oil</sub>	$\tau$ , мин	$\phi$ , %	$C_{OIA}^{fin}$ , % мас.
TAG <sub>Sun</sub> (ref) *	5,0	83,5	2,0
TAG <sub>Sun</sub> (cr)	8,5	82,8	2,0
TAG <sub>Oliv</sub> (ref)	6,5	83,6	1,8
TAG <sub>Oliv</sub> (cr)	7,8	82,3	2,2

\*) ref - рафинированное масло, cr – сырое масло

Рафинирование подсолнечного и оливкового масел практически не отразилось на показателях степени извлечения и остаточной концентрации  $ОА_{66}$ . В то же время расслаивания сырых масел несколько выше, чем рафинированных, что может быть связано с наличием в сырых маслах примесей, которые выполняют роль стабилизаторов эмульсии. Однако во всех случаях увеличение времени расслаивания незначительно, оно остается в допустимых пределах для осуществления технологического процесса.

Таким образом, эмульгирование системы позволяет значительно сократить время непосредственной экстракции. Определяющей характеристикой при этом становится время расслаивание эмульсии. Установлено, что время расслаивание эмульсии можно принять практически независимым от состава FFA и TAG, но оно несколько увеличивается при увеличении концентрации FFA и значительно зависит от доли экстрагента в исходной смеси, а также от температуры экстракции. Выбор оптимальных диапазонов соотношений компонентов при экстракции позволяет проводить процесс за относительно короткое время (до 30 минут за 1 стадию), что позволяет использовать в технологии многоступенчатые процессы экстракции для глубокой очистки масел от FFA.

В рамках разработки научных основ операции экстракции удалось получить расчетным путем ряд технологических параметров (коэффициенты распределения жирных кислот между масляной и спиртовой фазами, селективность экстрагента, материальный баланс процесса экстракции) именно на основе данных фазового равновесия, полученных методом математического моделирования (UNIFAC-mod). Это позволяет в значительной мере снизить объем экспериментов, необходимых для осуществления технологического процесса. Также удалось осуществить ускоренную экстракцию жирных кислот из масляной фазы за счет создания эмульгированного состояния экстракционной системы. Указанные разработки позволяют оптимизировать операцию экстракции как по продолжительности процесса, так и по глубине очистки масляной фазы от FFA, что играет важную роль для переработки ЖО.

### ***3.4.2 Определение физико-химических параметров и реакционно-массообменные процессы при проведении технологической операции кислотно-катализируемой этерификации***

Для операции кислотно-катализируемой этерификации FFA спиртами C1-C4 основными факторами, влияющими на эффективность прохождения реакции, являются фазовое состояние реакционной системы в присутствии  $H_2SO_4$ , а также условия проведения реакции, которые отражаются на кинетике процесса, основные из них – определенные диапазоны соотношений компонентов, которые необходимо устанавливать для поддержания гомогенного состояния, что рассмотрено в разделе 3.3.4.

Как показано выше при использовании операции экстракции образуются два потока продуктов экстракции – экстракт, содержащий раствор FFA в спирте, и рафинат, представляющий собой очищенное масло. Из раствора FFA избыток спирта можно удалить путем выпаривания (или вакуум-выпаривания), при этом спирт возвращается в цикл производства. В этом случае одним из конечных продуктов производства может быть смесь жирных кислот (концентрат FFA) и среди них особенно ценными являются полиненасыщенные кислоты, которые имеют самостоятельные области применения. Альтернативный вариант использования FFA, которому в данной работе уделено основное внимание, предусматривает передачу смеси FFA в спирте, то есть непосредственно экстракта, на операцию этерификации, продуктом которой является смесь FAE. Среди жиросодержащих отходов могут встречаться ЖО, представляющие собой смеси FFA. Смеси жирных кислот можно этерифицировать спиртами C1-C4 с получением целевого продукта – эфиров жирных кислот – без предварительной стадии экстракции. Однако физико-химические параметры кислотно-катализируемой этерификации FFA низкомолекулярными спиртами в условиях контролируемой гомогенности системы требуют существенного уточнения.

Литературные данные, отражающие результаты исследования кислотно-катализируемых реакций при переработке жиросодержащих отходов, обычно не раскрывают связь полученных результатов с фазовым состоянием реакционных систем, за исключением процессов в сверхкритических средах. Кроме того, в литературе слабо освещены процессы этерификации FFA с участием спиртов с большей длиной углеводородного радикала, чем C1-C2, в то время как спирты C3-C4 по-иному влияют на фазовый состав реакционных систем, что не позволяет выбрать для них оптимальные условия протекания процесса этерификации, исходя из закономерностей для спиртов C1-C2. С учетом вышесказанного необходимо определить пути повышения скорости и выхода процесса, основанного на кислотно-катализируемой реакции этерификации высших жирных кислот спиртами от C1 до C4, в том числе в условиях регулируемого фазового состояния реакционных систем. Проведенное исследование позволило решить в той или иной степени эти задачи. Приведенные ниже результаты отражены в работах [106,107].

#### ***Определение кинетических параметров технологической операции этерификации***

К основным факторам, влияющим на кинетические параметры операции этерификации, можно отнести: содержание FFA в исходном материале, а также те факторы, которые можно использовать для управления прохождением кислотно-катализируемой реакции этерификации, а именно: концентрация  $H_2SO_4$  как катализатора, мольное отношение FFA:AlcOH в реакционной смеси, наличие примесей воды и температура.

На базе экспериментальных данных, характеризующих фазовое состояние систем FFA:AlcOH в присутствии  $H_2SO_4$ , которые подробно отражены в разделе 3.3.4, проведено планирование эксперимента по определению условий проведения кислотно-каталитической этерификации различных FFA низкомолекулярными спиртами. В качестве контролируемых параметров выбраны: фазовое состояние системы в условиях проведения каждого эксперимента, начальная скорость реакции,  $\omega$ , моль/(л·ч), степень конверсии FFA (контроль по кислотному числу),  $X_{FFA}$ , %, и реакционное время,  $\tau$ , ч. Варьируемые параметры: температура,  $T$ , °C, мольное отношение FFA:AlcOH и концентрация  $H_2SO_4$ ,  $C_{Cat}$ , % мас. В ходе проведения экспериментов варьируемые параметры подбирали таким образом, чтобы выйти на значения  $X_{FFA} \geq 95\%$ . Реакционное время  $\tau$ , является функцией от эффективной скорости взаимодействия FFA и AlcOH. Но его величину приходилось подбирать с учетом возможности достижения планируемых значений  $X_{FFA}$ . В конечном итоге в таблицу 35 включены экспериментальные данные, полученные при таком сочетании варьируемых параметров, которое для каждого спирта позволило достигнуть значения  $X_{FFA}$ , близкого к 95%, при минимально возможном значении  $\tau$ .

По результатам общего анализа полученных экспериментальных данных удалось выявить существенное влияние на контролируемые параметры  $\omega$ ,  $X_{FFA}$ , и  $\tau$ , прежде всего, типа выбранного спирта, как реагента для кислотно-катализируемой реакции этерификации. При этом простой зависимости значений контролируемых параметров от числа атомов углерода в цепи молекул спиртов не наблюдается.

Лучшие показатели (максимальные значения  $X_{FFA}$  при минимальном реакционном времени) проявляются для систем с MeOH, далее идут системы с PropOH и ButOH, и труднее по сравнению с другими спиртами достигаются высокие значения  $X_{FFA}$  для систем с этанолом. На первый взгляд неожиданными представляются относительно высокие значения  $X_{FFA}$  (26,1 и 58,3 при отношениях  $OIA_{66}:AlcOH$ , равных 1:1 и 1:3 соответственно) при минимальном значении  $\tau$ , равном 0,18 ч, поскольку они получены в гетерогенной системе, что требует специального обсуждения, которое проведено несколько ниже по тексту.

В конечном итоге для каждого из исследованных спиртов удалось выйти на значение параметра  $X_{FFA}$ , близкое 95%, и во всех случаях это удалось достигнуть для систем в гомогенном состоянии, и нужный результат получен при мольных отношениях  $OIA_{66}:AlcOH$ , равных 1:15 (ButOH), и 1:30 (MeOH, EtOH, PropOH).

Таблица 35. Начальная скорость реакции этерификации,  $\omega$ , моль/(л·ч), степень конверсии  $OIA_{66}$ ,  $X_{FFA}$ , %, и реакционное время,  $\tau$ , ч, в системах  $OIA_{66}$ -AlcOH, где AlcOH=MeOH, EtOH, PropOH, ButOH, в присутствии  $H_2SO_4$  ( $C_{cat}$ ) и при разных температурах,  $T$ , °C, и мольных отношениях  $OIA_{66}$ :AlcOH.

AlcOH	T, °C	$OIA_{66}$ : AlcOH	$C_{cat}$ , %мас.	Состояние	$\omega$ , моль/(л·ч)	$X_{FFA}$ , %	$\tau$ , ч
MeOH	50	1:1	1	het	4,06	26,1	0,18
		1:3	1	het	7,38	58,3	
		1:6	1	hom	6,84	69,7	
		1:30	1	hom	2,58	95,2	
		1:30	3	hom	3,42	99,7	0,16
EtOH	40	1:30	3	hom	0,12	62,2	5
	50				0,18	78,1	
	60				0,28	88,8	
	70				0,35	93,3	4
	70	1:1	1	het	0,27	13,4	4
		1:3		het	0,56	33,6	
		1:6		hom	0,74	66,3	
		1:10		hom	0,52	72,7	
		1:15		hom	0,28	73,9	
		1:30		hom	0,25	90,7	
1:30	hom	0,25	94,7	5			
PropOH	30	1:30	3	hom	0,48	94,2	2,5
	50	1:30	3	hom	0,84	99,4	0,9
ButOH	60	1:3	1	hom	1,89	70,5	0,5
		1:6	1	hom	1,34	62,7	
		1:15	1	hom	0,91	87,8	
		1:30	1	hom	0,36	89,0	
		1:15	1	hom	0,91	95,8	1,3
	70	1:15	1	hom	0,96	96,4	1
	85	1:15	1	hom	1,01	97,8	0,5

Увеличение избытка спирта в реакционной системе приводит к понижению концентрации  $OIA_{66}$  в спиртовой фазе, соответственно уменьшается начальная скорость реакции этерификации, и это отражается на текущих значениях  $X_{FFA}$ . Однако нет прямой взаимосвязи между значениями  $\omega$  и  $\tau$  в условиях, когда наступает медленный процесс приближения к высоким значениям  $X_{FFA}$ .

Для системы с MeOH при температуре 50°C величина  $X_{FFA}$  вышла на уровень 95,2–99,7% за  $\tau$ , равное 0,16-0,18 ч. В случае использования EtOH высокие значения  $X_{FFA}$  достигаются труднее и при 70°C для получения степени конверсии FFA, равной 94,7%, потребовалось реакционное время – 5 часов. В системе с PropOH при 50°C величину  $X_{FFA}=99,4$  удалось получить за время  $\tau = 0,9$  ч. При этерификации  $OIA_{66}$  *n*-бутанолом степень конверсии, равная 97,8%, достигнута при температуре 85°C, но за достаточно короткое время – 0,5 ч.

Преимущество *n*-бутанола перед другими исследованными спиртами состоит в том, что он позволяет поднимать рабочую температуру до более высоких значений, в том числе, выше температуры кипения воды.

Разные FFA могут отличаться по реакционной способности, что требует дополнительной оценки. Сравнение кинетических параметров этерификации с участием разных образцов FFA приведены в таблице 36. Системы в указанных условиях находятся в гомогенном состоянии.

Таблица 36. Начальная скорость реакции этерификации,  $\omega$ , моль/(л·ч), степень конверсии FFA,  $X_{\text{FFA}}$ , %, и реакционное время,  $\tau$ , ч, в системах FFA–EtOH, где FFA= LaurA<sub>98</sub>, PalmA<sub>97</sub>, StA<sub>61</sub>, OIA<sub>66</sub> в присутствии 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> температуре T=70°C и отношении FFA:EtOH 1:6 мольн.

FFA	$\omega$ , моль/(л·ч)	$X_{\text{FFA}}$ , %	$\tau$ , ч
LaurA <sub>98</sub>	0,71	72,8	4
PalmA <sub>97</sub>	0,75	68,3	
StA <sub>61</sub>	0,57	52,3	
OIA <sub>66</sub>	0,74	66,3	

Достаточно близкими по показателям начальной скорости этерификации и степени конверсии FFA являются кислоты LaurA<sub>98</sub>, PalmA<sub>97</sub> и OIA<sub>66</sub>. Несколько меньшей скоростью и степенью конверсии характеризуется образец стеариновой кислоты, что может быть связано с близостью температуры реакции T=70°C и температуры плавления стеариновой кислоты T=69°C. В растительных маслах доля стеариновой кислоты обычно значительно ниже доли ненасыщенных кислот, поэтому содержание свободной стеариновой кислоты на этапе этерификации в технологических смесях будет низкое, и не оказывает существенного влияния на ход этерификации смеси кислот в целом.

Увеличение концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, как катализатора, повышает начальную скорость реакции этерификации. Роль этого фактора была дополнительно исследована для систем OIA<sub>66</sub> – EtOH и OIA<sub>66</sub> – ButOH, для которых при 60-70°C оказалось труднее интенсифицировать реакцию этерификации FFA, чем с другими исследованными спиртами. Как принято в данной работе, оценку результатов проводили по следующим показателям: начальной скорости реакции этерификации,  $\omega$ , степени конверсии FFA,  $X_{\text{FFA}}$ , и реакционному времени,  $\tau$ . Результаты экспериментов представлены в таблице 37.

Таблица 37. Начальная скорость реакции этерификации  $\omega$ , моль/(л·ч), степень конверсии FFA,  $X_{\text{FFA}}$ , %, в системах  $\text{OIA}_{66} - \text{EtOH}$  и  $\text{OIA}_{66} - \text{ButOH}$ , за реакционное время,  $\tau$ , ч, при концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $C_{\text{Cat}}$ , %мас.

AlcOH	T, °C	OIA <sub>66</sub> : AlcOH	Состояние	C <sub>Cat</sub> , %мас.	$\omega$ , моль/(л·ч)	X <sub>FFA</sub> , %	$\tau$ , час
EtOH	70	1:6	hom	0,5	0,32	51,0	4
			hom	1	0,74	66,3	
			hom	2	0,80	74,3	
			hom	3	0,96	82,1	
ButOH	60	1:15	hom	0,5	0,45	38,2	0,5
			hom	1	0,91	87,8	
			hom	2	1,83	89,5	

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что повышение концентрации катализатора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в системах  $\text{OIA}_{66} - \text{EtOH}$  и  $\text{OIA}_{66} - \text{ButOH}$  приводит к росту начальной скорости реакции этерификации. Повышается также степень превращения  $\text{OIA}_{66}$  в эфиры FFA. Однако только за счет роста  $C_{\text{Cat}}$  не удастся достигнуть заданных значений  $X_{\text{FFA}}$  (95% и выше). Поэтому увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  лучше сочетать с изменением температуры и мольным отношением  $\text{OIA}_{66}:\text{AlcOH}$ . Но если сохраняется возможность выбора (см. таблицу 35), то целесообразно ограничиться  $C_{\text{Cat}} = 1\% \text{мас.}$ , чтобы не усугублять проблему нейтрализации кислотного катализатора по завершению технологического цикла.

Особый интерес вызывают экспериментальные данные (см. таблицу 35), демонстрирующие высокие значения  $\omega$  и  $X_{\text{FFA}}$  для кислотно-катализируемой реакции этерификации  $\text{OIA}_{66}$  метанолом, полученные при мольных отношениях  $\text{OIA}_{66}:\text{MeOH}$ , равных 1:1 и 1:3, при которых система  $\text{OIA}_{66}:\text{MeOH}$  находится в гетерогенном состоянии, в то время как для реакции этерификации в системе  $\text{OIA}_{66}:\text{EtOH}$  такие результаты не достигнуты. Чтобы понять причину проявления необычных результатов этерификации в гетерогенной системе  $\text{OIA}_{66}-\text{MeOH}$  были проведены специальные эксперименты.

Приняли во внимание, что гетерогенная система  $\text{OIA}_{66}:\text{MeOH}$  представлена двумя жидкими фазами: фаза, обогащенная олеиновой кислотой и включающая примеси других FFA, (фаза  $\text{OIA}$ ), и фаза, обогащенная  $\text{MeOH}$  (фаза  $\text{MeOH}$ ). При отношении  $\text{OIA}_{66}:\text{MeOH}$ , равном 1:3, определили распределение компонентов ( $\text{OIA}_{66}$ ,  $\text{MeOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) между фазами в исходном состоянии. Составы фаз и количества компонентов в каждой фазе представлены в таблице 38.

Таблица 38. Компонентный состав фаз в гетерогенной системе  $OIA_{66}$ -MeOH, при мольном отношении  $OIA_{66}$ :MeOH, равном 1:3, и концентрации  $H_2SO_4$  1% мас.

Параметр	Компонент	Фаза $OIA_{66}$	Фаза MeOH
Распределение компонента между фазами, массовая доля от введенного количества	$OIA_{66}$ *)	0,94	0,06
	MeOH	0,58	0,42
	$H_2SO_4$	0,77	0,23
Количество компонента в фазе, моль	$OIA_{66}$	0,0633	0,0074
	MeOH	0,1471	0,0651
	$H_2SO_4$	0,0022	0,0007
Концентрация компонента в фазе, моль/л	$OIA_{66}$	2,88	1,58
	MeOH	6,69	13,97
	$H_2SO_4$	0,10	0,14
Объемная доля фазы от общего объема системы		0,82	0,18

\*) Суммарное содержание FFA в каждой фазе определено по величине кислотного числа (КЧ)

Из приведенных экспериментальных данных обращает на себя внимание тот факт, что объемная доля фазы, обогащенной  $OIA$ , в гетерогенной системе при мольном отношении  $OIA_{66}$ :MeOH, равном 1:3, составляет 82%, и на фазу, обогащенную MeOH, приходится лишь 18%.

Более того, в фазе, обогащенной  $OIA$ , сосредотачивается не только основная часть введенного в систему коммерческого препарата  $OIA_{66}$ , но и значительная доля MeOH, составляющая избыток против стехиометрического количества, необходимого для прохождения реакции этерификации. Серная кислота, как катализатор, на 77% также переходит в фазу, обогащенную  $OIA$ . В итоге на базе фазы, обогащенной  $OIA$ , формируется гомогенное реакционное пространство с доминирующей долей реагентов, введенных в систему. Фаза, обогащенная MeOH, составляет относительно небольшую долю объема системы, но и в ней имеются реагенты и катализатор, необходимые для реакции этерификации. Таким образом, особенности распределения компонентов в гетерогенной системе, а именно сосредоточение основной доли реагентов и катализатора в одной из фаз, приводит к тому, что эта фаза становится реакционным пространством и с учетом малых масштабов межфазного переноса реагентов процесс в целом протекает с повышенной скоростью. В связи с созданием гомогенного реакционного пространства наблюдается высокая начальная скорость реакции этерификации FFA. Однако избытка спирта в рассматриваемой системе не достаточно для достижения высокой конверсии жирных кислот за приемлемое время.

### ***Влияние воды на протекание кислотно-катализируемой реакции этерификации FFA***

Судя по литературным данным (см. главу 1) примесь воды в сырье практически не допустима при щелочно-катализируемой переэтерификации, но к влиянию воды в

определенной степени чувствительны и кислотно-каталитические процессы. При этом следует иметь в виду, что вода является продуктом реакции этерификации, поэтому она может влиять и на равновесие в реакционной системе. В связи с этими вопросами исследование влияния воды на кислотно-каталитическую этерификацию FFA стало предметом исследования в данной работе.

Кинетические данные, характеризующие зависимость скорости конверсии OIA<sub>66</sub> в сложные эфиры от времени взаимодействия в гетерогенной системе OIA<sub>66</sub>–MeOH при разных мольных отношениях OIA<sub>66</sub>:MeOH, и концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% мас. приведены на рисунке 14, а.

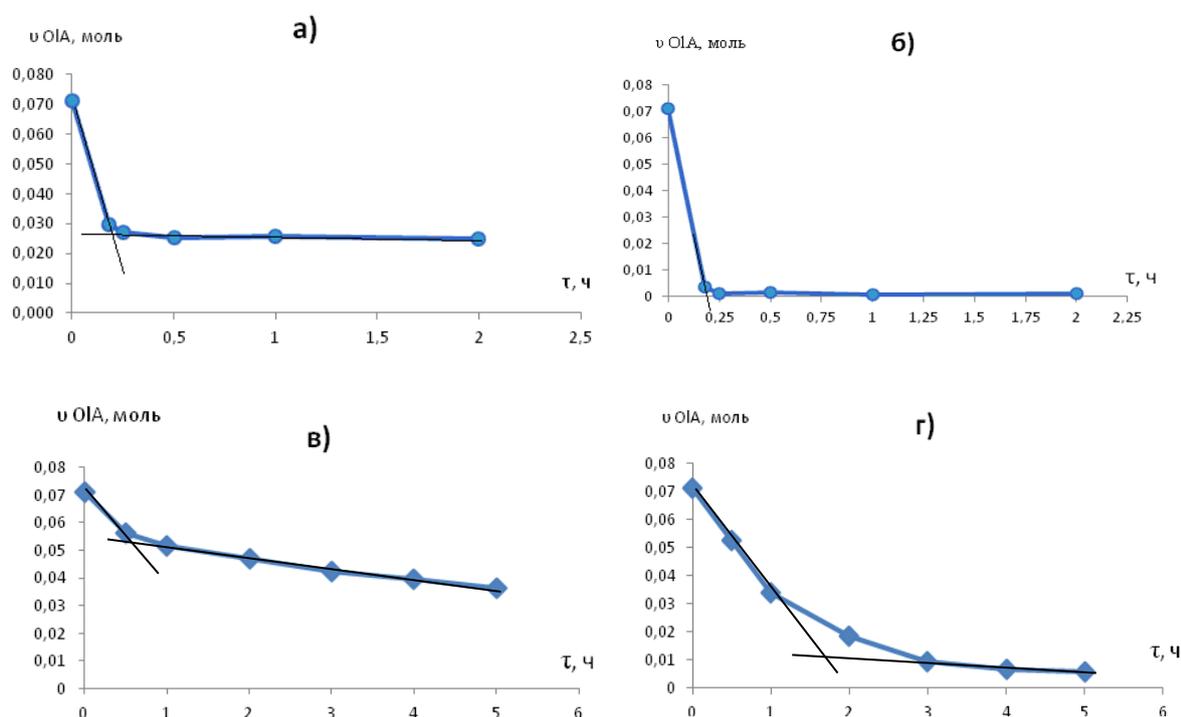


Рисунок 14. Кинетические кривые этерификации в системах OIA<sub>66</sub> – AlcOH при  $C_{\text{Cat}}=1$  %мас. при значении варьируемых параметров: а) OIA<sub>66</sub>:MeOH 1:3, T=50°C; б) OIA<sub>66</sub>:MeOH 1:30, T=50°C; в) OIA<sub>66</sub>:EtOH 1:3, T=70°C; г) OIA<sub>66</sub>:EtOH 1:30, T=70°C.

На кривой, выражающей кинетическую зависимость, можно выделить две разные по скорости реакции области: быстрое взаимодействие в течение 0,25 ч с начала реакции этерификации (после введения катализатора) и очень медленное в последующий период. По завершении быстрой стадии взаимодействия степень конверсии OIA<sub>66</sub> достигает 64,2%, что составляет значительную долю от содержания FFA в фазе, обогащенной OIA. Однако в последующий период взаимодействие практически прекращается. Такой результат можно объяснить тем, что реакция этерификации сопровождается образованием воды, которая при накоплении в реакционной среде ингибирует реакцию [108-111]. Результаты расчета

показывают, что при мольном отношении  $OIA_{66}:MeOH$ , равном 1:3, концентрация  $H_2O$  в системе при полном завершении взаимодействия составляет 4,5% мас. Такое содержание воды в системе не позволяет достигнуть высоких значений конверсии FFA в сложные эфиры.

Исследование кинетики реакции этерификации  $OIA_{66}$  метанолом повторено при сохранении прежних условий, но при изменении мольного отношения  $OIA_{66}:MeOH$  от 1:3 до 1:30, что привело систему к гомогенному состоянию. Судя по результатам эксперимента, характер кинетической зависимости при этом сохранился и даже время завершения области быстрой реакции, равное 0,25 ч, почти совпало с его значением в предыдущем эксперименте. Отсюда можно предположить, что реакционная среда в гомогенной системе сохраняет в значительной мере те свойства, которые проявляет доминирующая фаза в гетерогенной системе. Но введенный в систему избыток метанола существенно возрос при переходе к мольному отношению  $OIA_{66}:MeOH$ , равному 1:30, и позволил за короткое время (0,18 ч) получить высокую степень конверсии FFA ( $X_{FFA}=95,2\%$ ), которую не удалось достигнуть в гетерогенной системе. Такой результат можно объяснить понижением за счет разбавления раствора концентрации воды в реакционной среде, при этом имеется в виду вода, выделившаяся в результате реакции этерификации. Расчетное значение содержания воды в системе  $OIA_{66}:MeOH$  при мольном отношении, равном 1:30, по завершении взаимодействия – 1,4% мас. В системе с  $MeOH$  это еще не приводит к заметному понижению степени конверсии  $X_{FFA}$ .

Исследование кинетики реакции этерификации при тех же условиях проведено в системе  $OIA_{66}:EtOH$  (с добавкой 1% мас.  $H_2SO_4$ ), которая при мольном отношении  $OIA_{66}:EtOH$ , равном 1:3, имеет гетерогенное состояние, но при отношении 1:30 является гомогенной, то есть по фазовому состоянию система с  $EtOH$  повторяет систему с  $MeOH$ . Однако в характере их кинетических зависимостей проявляется явное различие.

Для реакции этерификации в системе с этанолом при мольном отношении  $OIA_{66}:EtOH$ , равном 1:3 (гетерогенное состояние), резко сокращается область быстрой реакции этерификации, а область медленной реакции, наоборот, растягивается во времени и увеличивает свой вклад в изменение степени конверсии FFA (рисунок 14, в). В гетерогенной системе с этанолом торможение реакции этерификации также можно объяснить накоплением в реакционном пространстве воды, но ее негативный эффект усиливается при замене метанола на этанол. После изменения мольного отношения  $OIA_{66}:EtOH$  от 1:3 до 1:30 и перевода системы в гомогенное состояние переход от области более быстрой реакции к замедленной становится менее выраженным. Средняя скорость реакции за весь период взаимодействия в гомогенной системе с этанолом оказалась ниже, чем в тех же условиях в системе с метанолом, и для достижения степени конверсии FFA, равной 94,7%, потребовалось реакционное время,

продолжительностью 5 часов. Дальнейшее повышение степени конверсии  $X_{\text{FFA}}$  в этих условиях становится трудно достижимым.

Таким образом, все больше экспериментальных данных согласуется с положением, что вода, образующаяся в ходе реакции этерификации, может отрицательно влиять на скорость реакции и степень конверсии FFA метанолом и этанолом в сложные эфиры. Отрицательное влияние воды на скорость и выход реакции этерификации удастся в значительной мере минимизировать за счет повышения избытка спирта в системе, например, при мольном отношении  $\text{OIA}_{66}:\text{AlcOH}$ , равном 1:30. При этом нужно иметь в виду, что вода постепенно накапливается в реакционной среде и максимальный эффект наблюдается только в конце взаимодействия. Однако влияние воды на кинетику реакции этерификации может проявиться с самого начала взаимодействия реагентов, если вода поступает в систему в составе жиросодержащего сырья или спирта. Для выяснения роли воды такой категории в реакционной смеси были проведены дополнительные эксперименты. В систему  $\text{OIA}_{66}\text{-EtOH}$  ( $70^\circ\text{C}$ ) при мольных отношениях  $\text{OIA}_{66}:\text{EtOH}$ , равных 1:6 и 1:30 (гомогенные системы), вводили разные количества воды из расчета получения содержания ее в системе  $W$ , %мас., от 0 до 4. Контролируемые параметры: начальная скорость реакции  $\omega$ , моль/(л·ч), степень конверсии FFA  $X_{\text{FFA}}$ , %, и реакционное время,  $\tau$ , ч. Влияние воды проверено также для реакции этерификации в системе  $\text{OIA}_{66}\text{-ButOH}$ . Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 39.

Таблица 39. В системах  $\text{OIA}_{66}\text{-EtOH}$  и  $\text{OIA}_{66}\text{-ButOH}$  начальная скорость реакции этерификации,  $\omega$ , моль/(л·ч), степень превращения FFA,  $X_{\text{FFA}}$ , %, за реакционное время,  $\tau$ , ч, при  $C_{\text{Cat}}=1$ , %мас., температуре  $T$ ,  $^\circ\text{C}$ , и добавках воды различных содержаний  $W$ , % мас., от общей массы компонентов системы

Система	$T$ , $^\circ\text{C}$	$\tau$ , ч	$\text{OIA}_{66}:\text{AlcOH}$ мольн.	$W$ , % мас.	$\omega$ , моль/(л·ч)	$X_{\text{FFA}}$ , %
$\text{OIA}_{66}\text{-EtOH}$	70	4	1:6	0	0,74	65,8
				1,1	0,76	64,2
				2,2	0,66	60,9
				4,4	0,42	43,1
			1:30	0	0,25	90,7
				1,1	0,27	95,5
				2,2	0,24	94,3
				4,4	0,23	83,4
$\text{OIA}_{66}\text{-ButOH}$	85	0,5	1:15	0	1,01	97,8
				1	1,02	98,7
				2	0,98	94,5
				4	0,85	82,1

Поступление воды в систему (W) может происходить как с сырьем, так и в составе спирта (что особенно актуально для этанола). Как и следовало ожидать, роль воды в большей мере проявляется при мольном отношении  $OIA_{66}:EtOH$ , равном 1:6, и в интервале значений W от 0 до 4,4% мас., она понижает оба параметра –  $\omega$  и  $X_{FFA}$ . Это влияние происходит на фоне накапливающейся в реакционной смеси воды, которая образуется в ходе реакции этерификации – ее максимальное содержание в данной системе 3,3% мас. Изменение мольного отношения  $OIA_{66}:EtOH$  от 1:6 до 1:30 снижает чувствительность параметров  $\omega$  и  $X_{FFA}$  к добавкам воды. Однако повышение содержания воды в системе за счет дополнительно введенной воды до  $W=4,4\%$  мас. вызывает существенное снижение величины  $X_{FFA}$  (до 83,4%). На конечной стадии взаимодействия общее содержание в системе воды может достигать в условиях данного эксперимента – 5,5% мас., что превышает допустимый уровень.

При выборе в качестве реагента для этерификации спиртов C3-C4 не ожидается дополнительного роста эффекта воды при отношении  $OIA_{66}:AlcOH$ , равном 1:30. Это показано на примере системы  $OIA_{66} - ButOH$  (таблица 40). При отношении  $OIA_{66}:ButOH$ , равном 1:15, накопление воды за счет реакции этерификации до 1,3% мас. мало сказывается на конверсии FFA, но дополнительное введение воды допустимо не выше 2% мас. Как общий результат в системах с этанолом выход эфиров ниже, чем в системах с метанолом (таблица 36). Интересно, что такой же результат по преимущественному образованию метиловых эфиров по сравнению с этиловыми эфирами получен при одновременном введении метанола и этанола в реакционную систему в ходе реакции этерификации FFA [62].

Таким образом, при использовании бутанола возможно использование жирных кислот с содержанием влаги в количестве 2,7% мас. воды в пересчете при  $OIA_{66}:ButOH$ , равном 1:15. При использовании этанола необходима стадия осушки сырья для избежания попадания влаги в реактор, при этом допустимо использовать этанол с содержанием воды до 3,2% мас. при  $OIA_{66}:EtOH$ , равном 1:30. В указанных пределах кинетические показатели реакции этерификации сохраняются.

Температурную зависимость скорости реакции обычно выражают уравнением Аррениуса, ключевым параметром которого является величина энергии активации или ее эффективный эквивалент. Соответствующие зависимости были получены в данной работе для кислотно-катализируемой реакции этерификации в гомогенных системах  $OIA_{66}-AlcOH$ , где  $AlcOH=MeOH, EtOH, PropOH$  и  $ButOH$ , при мольных отношениях  $OIA_{66}:AlcOH$  ( $MeOH, EtOH$  и  $PropOH$ ), равных 1:30, при  $OIA_{66}: ButOH$ , равном 1:15, и концентрации  $H_2SO_4$  1% мас. ( $MeOH$ ) и 3% мас. ( $EtOH, PropOH$  и  $ButOH$ ). Полученные значения эффективной энергии активации,  $E_a$ , кДж/моль приведены в таблице 40.

Таблица 40. Значения эффективной энергии активации,  $E_a$ , кДж/моль, для кислотно-катализируемой реакции этерификации в гомогенных системах OIA<sub>66</sub>-AlcOH, где AlcOH=MeOH, EtOH, PropOH и ButOH

AlcOH	OIA <sub>66</sub> :AlcOH	Состояние	$E_a$ , кДж/моль
MeOH	1:30	hom	64,5±0,6
EtOH	1:30	hom	43,0±0,4
PropOH	1:30	hom	30,0±0,1
ButOH	1:15	hom	34,3±0,3

Полученные значения эффективной энергии активации для реакции этерификации в системах с разными спиртами существенно различаются между собой. Судя по литературным данным разброс значений  $E_a$  для реакции этерификации может быть еще шире: 44,6–50,7 кДж/моль [52], 20,7–45,9 кДж/моль при разных условиях ведения процесса [112], 23,1 кДж/моль [113] и 13,3 кДж/моль [50]. Расхождение наблюдается и для других показателей, характеризующих рассматриваемые взаимодействия. Причина этого может скрываться не только в разнообразии свойств спиртов, используемых в качестве реагентов для реакции этерификации, но и, возможно, влиянием других факторов. По литературным данным только значение  $E_a=13,3$  кДж/моль однозначно относят к диффузионно-контролируемым процессам [50].

В разделе, посвященном физико-химическим параметрам операции экстракции (раздел 3.4.1), определено, что технически целесообразно проводить экстракцию при содержании FFA до 10% мас. в сырье. Для каждого вида ЖО и режима экстракции количество спирта-экстрагента рассчитывается индивидуально, однако, при организации противоточной многоступенчатой экстракции, которая позволяет глубоко очистить масло при минимальных затратах экстрагента, выходящий поток экстрагента будет насыщен по отношению к FFA. Если максимально допустимой для операции экстракции является концентрация FFA 10% мас., то в соответствии с расчетами данных фазового равновесия, максимальная концентрация FFA в экстрагенте может достигнуть 4,34% мас., что соответствует 1:22 мас. для FFA:AlcOH. В остальных случаях, при использовании других режимов экстракции максимальная концентрация FFA не достигается, и избыток спирта оказывается больше. Таким образом, при переработке ЖО целесообразно проводить реакцию этерификации экстрагированных FFA, использовать при этом системы в гомогенном состоянии с избытком спирта. Поэтому при определении оптимальных режимов операции этерификации основное внимание уделялось определению параметров процесса в гомогенных условиях при избытке метанола или этанола, а этерификация в гетерогенных условиях подробно не обсуждается.

Более подробно теоретическое обоснование реакционно-массообменных процессов при проведении реакции этерификации пояснено в приложении Г. Анализ приведенных данных

показал, что выявленные по экспериментальным данным закономерности согласуются с общепринятыми физико-химическими принципами протекания химических реакций в гомогенных и гетерогенных средах.

Таким образом, в условиях контролируемого фазового состояния системы удалось выявить ключевые факторы, влияющие на макрокинетические характеристики реакции этерификации FFA спиртами C1-C4: температура реакции, вид спирта, фазовое состояние системы, избыток спирта по отношению к жирным кислотам, наличие примесей воды в сырье. Для процесса этерификации в гомогенизированной системе определены оптимальные температурно-концентрационные параметры протекания реакций. Оптимизация условий проведения процессов в гомогенизированных системах позволила поднять конверсию сырья до 95% при минимизации времени реакции. Включение в реакционные системы при переработке ЖО разных спиртов (C1-C4) открыло возможности для диверсификации продукции.

### ***3.4.3 Определение физико-химических параметров технологической операции щелочно-катализируемой переэтерификации***

В рассматриваемых в данной работе процессах переработки ЖО очищенное на стадии экстракции масло может быть передано на операцию щелочной переэтерификации. Процессы щелочной переэтерификации триглицеридов в значительной степени изученный процесс. Основными факторами, которые влияют на эффективность щелочной переэтерификации масел, являются температура реакции, мольное отношение компонентов TAG:AlcOH, концентрация и вид щелочного катализатора, вид спирта и примесь воды. Чаще всего в реакции щелочной переэтерификации используют метанол, реже этанол и другие спирты. Поскольку реакционная система в присутствии щелочного катализатора очень чувствительна к примесям воды, то в основном в реакциях применяют безводные (абсолютные) спирты, что особенно актуально в случае использования этанола [114], поскольку метанол не образует с водой азеотропных смесей. С технологической точки зрения использование препаратов безводных спиртов (в частности этанола) удорожает процесс. Более того, этанол быстро абсорбирует воду из воздуха, поэтому сроки использования такого реагента ограничены. Регенерация спиртов требует дополнительной стадии их осушки, что значительно увеличивает расходы на переработку ЖО. В связи с этим целесообразно рассмотреть щелочную переэтерификацию триглицеридов с использованием метанола. Для сравнения получены данные при использовании препарата этанола, специально не прошедшего обезвоживание.

На рисунке 15 представлена кинетическая кривая щелочной переэтерификации триглицеридов с использованием метанола (х.ч.) и ректификованного этанола, который содержал в своем составе 4,4% мас. воды.

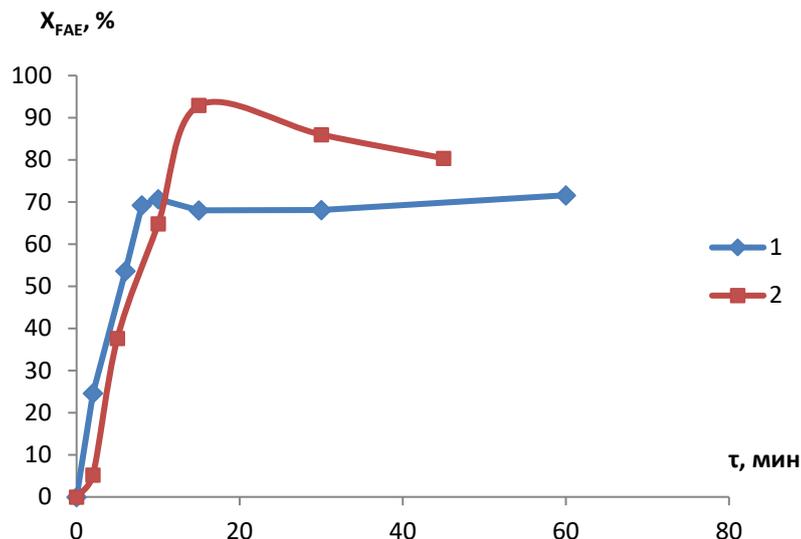


Рисунок 15. Кинетическая кривая щелочной переэтерификации TAG<sub>Sun</sub>: 1) – этанолом при 75°C, TAG<sub>Sun</sub>:EtOH 1:30 мольн. и 2% мас. КОН, 2) – метанолом при 25°C, TAG<sub>Sun</sub>:MeOH 1:10 мольн. и 1% мас. КОН

При переэтерификации подсолнечного масла метанолом удалось достичь высокого выхода эфиров (92,9%) за первые 15 минут реакции при комнатной температуре, что согласуется с литературными данными [115]. В случае использования этанола кинетическая кривая показывает, что основная часть триглицеридов взаимодействует с этанолом в первые 10 минут реакции, но далее процесс выходит на стационарный режим, и при этом максимальный выход эфиров составляет лишь 78,9%. Относительно невысокий выход эфиров в реакции переэтерификации с использованием этанола может быть связан с примесью воды, содержащейся в ректифицированном препарате спирта. При щелочно-катализируемой переэтерификации в присутствии воды протекает реакция омыления триглицеридов с образованием солей жирных кислот, и при этом соответствующая их доля исключается из реакции переэтерификации. Результаты переэтерификации TAG<sub>Sun</sub> зависят также от типа использованного катализатора и его концентрации в жидкой фазе.

В таблице 41 приведены результаты переэтерификации подсолнечного масла с участием различных спиртов, включая ректифицированный этанол, и разные щелочные катализаторы. Для удобства сравнения результатов между собой выход реакции переэтерификации  $X_{FAE}$  дается для одинакового отрезка реакционного времени  $\tau$ , ч.

Таблица 41. Выход FAE,  $X_{FAE}$ , %, и реакционное время,  $\tau$ , ч, в системах TAG<sub>Sun</sub> –AlcOH, где AlcOH=MeOH, EtOH, в присутствии катализатора,  $C_{Cat}$ , и при разных температурах,  $T$ , °C, и мольных отношениях TAG<sub>Sun</sub> –AlcOH.

AlcOH	T, °C	TAG <sub>Sun</sub> –AlcOH	Cat	$C_{Cat}$ , %мас.	$X_{FAE}$ , %	$\tau$ , ч
MeOH	25	1:10	KOH	1	95,9	0,25
	64	1:30		2	96,5	0,25
EtOH	75	1:10	KOH	0,5	36,0	1
				1	43,0	
				2	62,0	
EtOH	75	1:30	KOH	1	49,0	1
				2	71,6	
				3	47,0	
EtOH	75	1:30	CH <sub>3</sub> OK	2	36,0	1
EtOH	75	1:30	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OK	2	19,0	1

Использование метанола, который не образует азеотропных смесей с водой, позволяет получить высокую скорость щелочной переэтерификации и достичь 95%-ной конверсии. В случае использования этанола ректифицированного достижение требуемого уровня конверсии оказалось более сложной задачей. Повышение избытка спирта по отношению к маслу позволяет увеличить выход эфиров. За счет избытка спирта происходит понижение в реакционной смеси концентрации воды, которая присутствует в сырье и может образоваться в ходе реакции, когда KOH, используемый в качестве катализатора, при растворении в спирте может образовать алкоголяты щелочного металла с выделением воды [116]:



Поскольку избыток спирта в системе понижает концентрацию воды, что вызывает сдвиг равновесия реакции переэтерификации в сторону образования продуктов, то наблюдается увеличение выхода эфиров с 62,0 до 71,6%. Это наблюдается при изменении соотношения TAG<sub>Sun</sub> – EtOH от 1:10 до 1:30 мольн. при 2% KOH (возможен и дальнейший рост выхода продукта). Увеличение концентрации катализатора KOH до 2% мас. по отношению к общей массе смеси реагентов положительно сказывается на выходе эфиров жирных кислот и начальной скорости реакции, однако, уже при введении 3% KOH выход реакции падает, что говорит об увеличении протекания побочной реакции омыления, из-за которой падает выход реакции переэтерификации. Использование технических препаратов метилата и этилата калия не показало приемлемых результатов, что может быть связано с недостаточной чистотой этих веществ.

Таким образом, использование метанола для реакции щелочной переэтерификации позволяет выйти на технологические приемлемые показатели реакции без применения дополнительной операции обезвоживания спирта. При этом возможно проведение реакции

переэтерификации TAG при 25°C. В случае использования этанола ректифицированного для достижения необходимого выхода продукта необходим увеличенный избыток спирта по сравнению с TAG.

Ранее в литературе обсуждалось положительное влияние эфиров жирных кислот на кинетику переэтерификации [115], однако, причины данного эффекта подробно не обсуждались. В разделе 3.3.3 рассматривалось влияние сложных эфиров жирных кислот и спиртов, являющихся продуктами реакции переэтерификации, на взаимную растворимость триглицеридов и спиртов (метанола и этанола). При определенной концентрации сложных эфиров система может переходить в гомогенное состояние. Для оценки влияния фазового состояния реакционной системы на кинетику рассматриваемого процесса проведена щелочно-катализируемая переэтерификация подсолнечного масла метанолом при комнатной температуре в присутствии этиловых эфиров жирных кислот состава EtOIA<sub>33</sub>. Результаты представлены на рисунке 16.

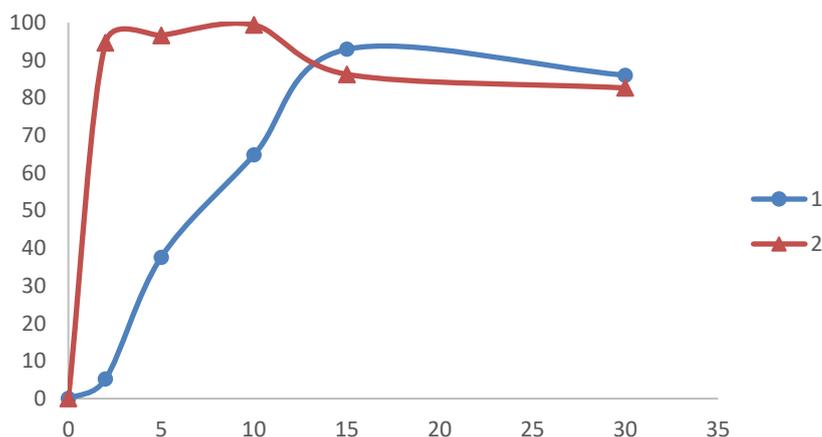


Рисунок 16. Кинетические кривые щелочной переэтерификации TAG<sub>Sun</sub> метанолом при 25°C, TAG<sub>Sun</sub>:MeOH 1:10 мольн. и 1% мас. KOH, при перемешивании 120 об/мин: 1) – в отсутствие гомогенизатора, 2) – в присутствии 50% мас. EtOIA<sub>33</sub> как гомогенизатора

В исходном состоянии триглицериды и метанол ограниченно растворимы друг в друге, что может вызывать диффузионные ограничения, вызванные необходимостью транспорта компонентов через границу раздела фаз. В ходе переэтерификации без гомогенизатора первые 10-15 минут система гетерогенна и быстро расслаивается при отключении перемешивания. Лишь при накоплении в системе эфиров как продуктов реакции, реакционная смесь гомогенизируется. Как видно из рисунка 16 в отсутствие гомогенизатора кинетическая кривая переэтерификации имеет типичный вид: нарастает в первые 15 минут реакции, затем стабилизируется или несколько падает, что может быть связано с протеканием побочной реакции омыления.

В присутствии эфиров (возможен рецикл эфиров продуктов реакции) система изначально становится гомогенной, и выход продукта в первые же минуты достигает максимума. Вместе с тем, в системе накапливается такой продукт реакции, как глицерин, который мало растворим в эфирах жирных кислот. Поэтому реакционная смесь быстро становится мутной за счет образования эмульсии. В этом случае можно говорить о псевдогомогенности системы, так как реакционное пространство, содержащее реагенты (триглицериды, спирт) и катализатор остается гомогенным в присутствии эфиров жирных кислот, несмотря на эмульгирование системы. В присутствии эфиров-гомогенизаторов выход продукта составляет 94,4% уже через 2 минуты реакции, а через 10 минут достигает 99,4%. За счет увеличения скорости реакции в присутствии эфиров-гомогенизаторов возможно уменьшение концентрации катализатора КОН при сохранении требуемого уровня конверсии сырья за короткое время (таблица 42).

Таблица 42. Выход FAE,  $X_{FAE}$ , %, и реакционное время,  $\tau$ , ч, в системах TAG<sub>Sun</sub>-MeOH, в присутствии катализатора КОН,  $C_{Cat}$ , и гомогенизатора,  $Nom$ , % мас. \*), при  $T=25^{\circ}C$ , и мольном отношении TAG<sub>Sun</sub>-MeOH 1:10

$C_{Cat}$ , %мас.	$Nom$ , % мас.	$X_{FAE}$ , %	$\tau$ , ч
1	0	92,9	0,25
1	50	99,4	0,17
0,5	50	97,3	0,17

\*)  $Nom$  – в качестве гомогенизатора использовали эфиры жирных кислот состава EtOIA<sub>33</sub>

Результаты приведенных экспериментов свидетельствуют в пользу того, что КОН не только выполняет роль катализатора, но и способствует гомогенизации системы. Приведенные в таблице 42 условия рекомендуются для проведения переэтерификации масла, очищенного на этапе экстракции. Понижение концентрации катализатора в рамках технологической операции переэтерификации приводит к значительному снижению образования побочных продуктов технологии, а также к снижению затрат на получение конечного продукта. В качестве эфиров-гомогенизаторов могут быть использованы любые жидкие эфиры жирных кислот и низкомолекулярных спиртов, поскольку в условиях щелочного катализа гомогенизация достигается относительно легко. Еще раз следует отметить, что эфиры являются продуктами реакции переэтерификации TAG и их можно использовать в качестве гомогенизаторов по принципу рецикла, и они практически не теряются в ходе проводимого процесса.

Гомогенизирующий эффект эфиров жирных кислот может быть использован при выборе щелочно-катализируемой переэтерификации масла, очищенного от примеси жирных кислот

методом экстракции. При столь высоких скоростях переэтерификации в присутствии гомогенизаторов и мягких условиях (атмосферное давление, комнатная температура), можно использовать реакторы непрерывного действия малого объема, которые обеспечивают лишь первоначальное смешение компонентов между собой.

#### ***3.4.4 Определение физико-химических параметров технологической операции совмещенных реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированных системах***

##### ***Реакции с участием спиртов C1-C2***

В состав реакционных систем при использовании кислотно-каталитических реакций этерификации и переэтерификации, являющихся объектом исследования, входят триглицериды, свободные жирные кислоты, поступающие в составе сырья, спирт (метанол или этанол) и катализатор ( $H_2SO_4$ ). В ходе реакции выделяются эфиры жирных кислот. В разделе 3.3. показана гомогенизирующая способность FFA и FAE по отношению к смеси TAG и AlcOH, где AlcOH – MeOH или EtOH. При этом, как было показано ранее, триглицериды и этанол (метанол), являющиеся реагентами, ограниченно растворимы друг в друге, и оказываются в разных фазах, что приводит к низкой скорости их взаимодействия. Под действием гомогенизатора система переходит в однофазное состояние, при этом устраняются диффузионные ограничения, порождаемые межфазным транспортом реагентов. При этом в системах, включающих метанол, необходима высокая концентрация эфиров для гомогенизации смеси, которая еще больше увеличивается в присутствии кислотного катализатора. Поэтому проведение совмещенных реакций этерификации и переэтерификации метанолом в гомогенизированных средах технологически нецелесообразно из-за необходимости поддержания высокой концентрации гомогенизатора (выше 80% мас.). Поэтому ниже рассмотрены физико-химические закономерности операции совмещенных реакций этерификации и переэтерификации только с участием этанола.

Однако не все сложные эфиры обладают нужным гомогенизирующим эффектом. Исходя из данных фазового равновесия, гомогенизирующая способность сложных эфиров в значительной мере зависит от степени ненасыщенности их углеводородных радикалов, то есть от количества двойных связей в их молекулах. В разделе 3.3.3. показано, что для гомогенизации смеси триглицеридов и этанола рекомендуются сложные эфиры жирных кислот, включающие в свой состав не менее 50% полиненасыщенных углеводородных радикалов с количеством двойных связей две или более. Нужно учитывать состав углеводородных радикалов компонентов ЖО на соответствие этому условию. В таблице 43 показаны примеры индивидуальных сложных эфиров и их образцов, полученных в качестве продуктов реакций

этерификации и переэтерификации, которые удовлетворяют требованиям гомогенизации смесей триглицеридов и спиртов согласно предлагаемому методу переработки ЖО.

Таблица 43. Примеры индивидуальных эфиров жирных кислот и спиртов и препаратов в форме их смесей, удовлетворяющие требованиям гомогенизации смесей триглицеридов и этанола.

Остаток жирной кислоты в составе радикалов	Содержание, мас. %			
	EtLinA <sub>100</sub>	EtLinlenA <sub>100</sub>	EtLinA <sub>63</sub> **)	EtLinA <sub>58</sub> **)
Лауриновая (12.0)*	-	-	0,4	-
Миристиновая (14.0)	-	-	-	0,1
Пальмитиновая (16.0)	-	-	7,3	12,6
Пальмитолеиновая (16.1)	-	-	-	-
Стеариновая (18.0)	-	-	0,4	2,3
Олеиновая (18.1)	-	-	22,8	23,1
Линолевая (18.2)	100	-	63,2	58,9
Линоленовая (18.3)	-	100	1,0	0,5
Другие	-	-	4,9	2,5

\*) Значения в скобках – количество атомов углерода в цепи и число двойных связей

\*\*\*) эти образцы сложных эфиров получены в качестве продуктов при переработке отходов растительных масел

Образец смеси эфиров EtLinA<sub>63</sub> получен при переработке отходов подсолнечного масла, смесь эфиров EtLinA<sub>58</sub> получена из отходов кукурузного масла. В их составе количество углеводородных радикалов с двумя или более двойными связями превышает 50% от общего числа углеводородных радикалов, и именно такие эфиры удовлетворяют по составу требованиям к компонентам-гомогенизаторам рассматриваемых систем.

В соответствии с составом углеводородных радикалов все жиросодержащие отходы можно разделить на две категории:

1. ЖО, полученные на основе масел олеиново-линолевой и линолево-линоленовой группы (подсолнечное, льняное, кукурузное, соевое, кунжутное, конопляное, кедровое, арахисовое, хлопковое, соевое, каноловое масла). Отходы этой категории содержат в составе углеводородных радикалов их компонентов более 50% полиненасыщенных жирных кислот. Это относится к радикалам TAG и FFA, а также сложных эфиров, являющихся продуктами переработки ЖО, которые можно использовать в качестве компонентов-гомогенизаторов по принципу рецикла.

2. ЖО, полученные на основе масел олео-пальмитиновой группы (оливковое, пальмовое) и эруковой групп (рапсовое, горчичное). При переработке ЖО данной категории с

участием кислотного катализатора получают продукты, которые не удовлетворяют требованиям к компонентам-гомогенизаторам. При переработке таких ЖО необходимо использовать эфиры, полученные на основе ЖО первой категории, либо применять способы переработки, включающие операцию экстракции FFA из состава сырья.

Долю рециркулируемых эфиров можно сокращать в зависимости от концентрации свободных жирных кислот в сырье, поскольку последние также вносят вклад в гомогенизацию смеси триглицеридов и спиртов. К тому же в ходе реакции этерификации свободные жирные кислоты трансформируются в сложные эфиры, которые по составу аналогичны эфирам, используемым при рецикле, поэтому их следует учитывать при определении общего содержания гомогенизаторов в системе.

Результаты проведенных экспериментов показали, что реакции этерификации и переэтерификации различаются по кинетике процесса взаимодействия реагентов. На рисунке 17 представлены кинетические кривые для реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированной среде в форме степени конверсии жирных кислот и триглицеридов от времени прохождения реакции, соответствующие экспериментальные данные получены при переработке отхода кукурузного масла.

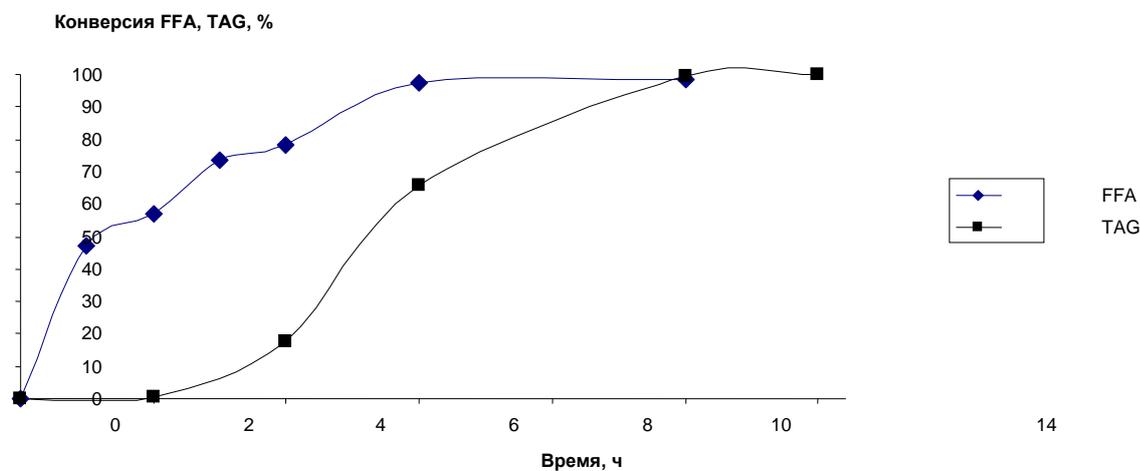


Рисунок 17. Кинетические кривые для реакций этерификации и переэтерификации при переработке отходов на основе кукурузного масла с содержанием свободных жирных кислот 4,7%, в условиях гомогенизации смеси реагентов при 70°C, концентрации катализатора  $C_{H_2SO_4} = 1,5\%$  мас., и отношении TAG<sub>ком</sub>:EtOH 1:7 мас.

В соответствии с полученными кинетическими кривыми кислотно-катализируемая реакция этерификации в гомогенизированных условиях осуществляется с более высокой скоростью, чем реакция переэтерификации и завершается за 6 часов. В тех же условиях реакция переэтерификации протекает медленнее и заканчивается за 10 часов.

Таким образом, общее время прохождения процесса переработки жиросодержащего отхода на основе кукурузного масла составляет 10 часов и при этом степень конверсии сырья, включая свободные жирные кислоты и триглицериды, достигла 95% и даже выше. При этом процесс совмещенных реакций этерификации и переэтерификации проводится в одну стадию. По литературным данным реакционное время в аналогичной системе без использования гомогенизатора составляет 48 часов [117].

Необходимое для гомогенизации системы количество компонента-гомогенизатора, в качестве которого использована смесь сложных эфиров жирных кислот и этанола, содержащая не менее 50% полиненасыщенных углеводородных радикалов, зависит от ряда факторов: концентрации катализатора, температуры, соотношения масла и спирта и содержания воды.

1. *Концентрация катализатора ( $H_2SO_4$ ).* Оптимальным диапазоном концентраций катализатора является 1,5-2% мас. по отношению к массе реакционной смеси. При концентрациях  $H_2SO_4$  менее 1,5% скорость реакций становится низкой и за время 12 часов и менее не удается достичь высокой конверсии сырья. С другой стороны, при концентрации  $H_2SO_4$  более 2% мас., гомогенизация смеси реагентов происходит труднее, поскольку серная кислота способствует расслаиванию системы масло-спирт.

2. *Температура процесса.* При повышении температуры ускоряется протекание химических реакций этерификации и переэтерификации, что актуально для рассматриваемого процесса. Кроме того, при повышенных температурах для гомогенизации системы требуется меньшая добавка эфиров. Поэтому рабочую температуру целесообразно поддерживать на максимальном уровне, учитывая температуру кипения этанола, а именно, на уровне 70-73°C.

3. *Соотношения масла и спирта.* Установлено, что увеличение доли спирта в системе понижает требуемую добавку эфиров в качестве компонента-гомогенизатора. Поэтому выбор оптимального отношения триглицериды:этанол (TAG:EtOH) определяется с учетом влияния этанола как на процесс гомогенизации, так и на результаты реакций этерификации и переэтерификации в условиях образования воды в ходе реакции этерификации.

4. *Влияние примеси воды в этаноле.* В технологических системах часто используют этанол с примесью воды. Дополнительно вода выделяется как побочный продукт в ходе реакции этерификации жирных кислот. Вода способствует расслаиванию системы триглицериды-спирт, поэтому ее влияние необходимо учитывать при гомогенизации реакционной системы. Поскольку с целью гомогенизации реакционной системы в нее вводится сложный эфир с двойными связями в углеводородных радикалах и при этом массовое отношение компонентов TAG:EtOH поддерживается в интервале от 1:6 до 1:10, то доля свободных жирных кислот, поступающих в систему из сырья относительно невелика. Поэтому максимальное расчетное количество воды, которое может образоваться в ходе реакции

этерификации из жирных кислот при использовании сырья, даже при 40%-ном содержании свободных жирных кислот, составляет не более 0,3% мас. от массы системы. Значительно большее количество воды может поступать в составе этанола.

В таблицу 44 включены данные по количеству сложных эфиров-гомогенизаторов, необходимых для гомогенизации реакционной системы триглицериды-этанол (TAG—EtOH) при разных отношениях TAG:EtOH. На основе этих данных сделаны рекомендации по концентрациям введенных в систему эфиров с учетом влажности использованного спирта и с учетом максимального количества воды, выделяющегося в ходе реакции этерификации. Приведенные в таблице 44 отношения TAG:EtOH мас. и концентрации эфиров-гомогенизаторов при допустимой в заданных условиях влажности спирта рекомендуются для создания гомогенных реакционных систем.

Таблица 44. Концентрация EtLinA<sub>63</sub> и максимально допустимая влажность этанола C<sub>H2O</sub>, % мас., необходимые для гомогенизации системы TAG—EtOH, при температуре 70°C, заданных отношениях TAG:EtOH мас. при концентрации катализатора C<sub>cat</sub> 1,5-2% мас.

EtLinA <sub>63</sub> , % мас.	C <sub>H2O</sub> в этаноле при TAG:EtOH мас.:		
	1:6	1:8	1:10
25	het	1,8	2,2
30	het	2,1	3,6
35	het	2,6	3,8
40	het	2,3	3,8
45	0	2,3	3,8
50	0	1,8	3,8
55	0	0,4	3,2
60	0	0,3	2,1

het - символ гетерогенности, указанные соотношения не рекомендуются к использованию; если этот символ не указан – система в заданных условиях гомогенна.

В случае сухого препарата этанола допустимо использование любого из приведенных вариантов концентраций EtLinA<sub>63</sub> при массовых отношениях TAG:EtOH в интервале 1:6 – 1:10.

При использовании этанола влажностью в диапазоне 0,3–3,8% по мере роста влажности спирта требуется возрастающая доля спирта для обеспечения гомогенности системы.

Использование этанола с влажностью в диапазоне 3,9–4,6% в ряде случаев позволяет достигнуть гомогенности систем, однако, избыточное количество воды смещает равновесие реакции этерификации в сторону образования исходных веществ, тем самым снижается конечная степень конверсии сырья. Так, например, в ходе совмещенных реакций этерификации и переэтерификации при влажности спирта 4,6% за 10 часов реакции удается достичь лишь конечной концентрации основного вещества в продуктах 84,2%.

При влажности этанола более 4,6% дальнейшее повышение концентрации эфира-гомогенизатора не целесообразно, так как вода вызывает расслаивание системы, обусловленное ограничением растворимости эфиров жирных кислот в смеси реагентов в присутствии воды. Поскольку в таких условиях система оказывается в гетерогенном состоянии, не удается достичь требуемых показателей по конверсии сырья.

В таблице 45 приведены условия и результаты проведения совмещенных реакций этерификации и переэтерификации с участием серной кислоты в качестве катализатора и при использовании разных сложных эфиров-гомогенизаторов. В таблице 45 Sun – подсолнечное масло, Corn – кукурузное масло.

Таблица 45. Содержание основного вещества в эфирном продукте,  $X_{\text{FAE}}$ , %, после прохождения реакций этерификации FFA и переэтерификации триглицеридов растительных масел ( $\text{TAG}_{\text{Oil}}$ ) при  $70^\circ\text{C}$ , указанных концентрациях катализатора  $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , исходных концентрациях FFA в ЖО,  $\text{C}_{\text{FFA}}$ , % мас., разных компонентах-гомогенизаторах,  $\text{Nom}$ , и их концентрациях, % мас.

$\text{Nom}$ , %	$\text{TAG}_{\text{Oil}}$	$\text{TAG}_{\text{Oil}}$ : EtOH мас.	$\text{C}_{\text{FFA}}$ , %	$\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ %мас.	Фазовое состояние реакционного пространства	Реакционное время, ч	$X_{\text{FAE}}$ , %
Без гомогенизатора	Sun	1:1,6	13,0	2,0	гетер.*)	6	2,5
EtOIA <sub>33</sub> 30%	Sun	1:1,6	10,0	1,0	гетер.	5	18,6
Без гомогенизатора	Sun	1:1,6	13,0	2,0	гетер.	12	3,5
EtLinA <sub>63</sub> 46%	Corn	1:6,7	17,3	3,0	гетер.	12	82,1
EtLinA <sub>63</sub> 36,4%	Corn	1:8	4,7	1,5	гомог.	10	98,6
EtLinA <sub>63</sub> 45,5%	Sun	1:6	33,8	1,5	гомог.	10	95,3
EtLinA <sub>63</sub> 40,0%	Sun	1:8**)	12,0	1,5	гомог.	11	97,6
EtLinA <sub>63</sub> 35%	Sun	1:10***)	13,6	1,5	гомог.	10	95,3

\*) гетер. – гетерогенное состояние, гомог. – гомогенное состояние

\*\*\*) в данной системе использовали этанол с влажностью 2,5% мас.

\*\*\*\*) в данной системе использовали этанол с влажностью 3,8% мас.

Контрольный образец без гомогенизатора показывает крайне низкие показатели по конверсии реагентов за реакционное время 6-12 часов. Технологически такой процесс осуществлять не целесообразно. Применение в качестве гомогенизатора эфира, не соответствующего по составу требованиям эффективного гомогенизатора (EtOIA<sub>33</sub>), не привело к гомогенизации системы, поэтому уровень конверсии реагентов за 5 часов реакции оказался

низким. Только использование эфиров, соответствующих по составу требованиям к эффективным гомогенизаторам (EtLinA<sub>63</sub>), позволило добиться гомогенного состояния смеси реагентов и достичь высокой конверсии сырья, что характеризуется данными за 10-11 часов реакционного времени. Ранее такой же результат был достигнут в эксперименте с кислотнокатализируемой реакцией переэтерификации касторового масла [118]. Эксперимент проведен при взаимодействии касторового масла с метанолом. В отличие от других масел касторовое масло хорошо растворяется в метаноле и этаноле и в них же растворяется кислотный (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl) или щелочной (KOH, NaOH, CH<sub>3</sub>OK, CH<sub>3</sub>ONa) катализаторы, реакционные смеси при этом были в гомогенном состоянии. И, как оказалось, выход продукта, при кислотном катализе поднялся до уровня, близкого щелочному катализу. Это еще раз подтверждает вывод, что применение операции совмещенных кислотнокатализируемых реакций этерификации и переэтерификации возможно, если систему удастся перевести в гомогенизированное состояние, что в свою очередь, позволяет значительно упростить процесс переработки ЖО и получить продукт с высоким содержанием основного вещества.

Таким образом, высокие показатели по содержанию основного вещества в продуктах и сокращенное для кислотного катализа реакционное время (не более 11-12 часов) оказались достижимыми даже при применении этанола с примесью воды при условии сохранения гомогенного состояния системы (таблице 44), что подтверждается результатами эксперимента с использованием этанола, содержащего 2,5 и 3,8% мас. воды (таблица 45). Время реакции и содержание основного компонента в продукте осталось на требуемом уровне.

После проведения реакций в гомогенной среде систему охлаждают до комнатной температуры. За счет охлаждения продукты реакции расслаиваются на самостоятельные фазы. Состав фаз системы после охлаждения приведен в таблице 46.

Таблица 46. Компонентный состав фаз в охлажденной системе после проведения совмещенных реакций, при отношении TAG<sub>sun</sub>:EtOH, равном 1:6 мас., и концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,0% мас.

Параметр	Компонент	Фаза FAE	Фаза EtOH
Распределение компонента между фазами, массовая доля от введенного количества *)	EtOH	0,41	0,59
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,38	0,62
	FAE	0,91	0,09
Концентрация компонента в фазе, % мас. в фазе	EtOH	23,6	79,6
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	3,8
	FAE	75,4	16,6
Объемная доля фазы от общего объема системы		0,7	0,3

\*) Концентрация непрореагировавших FFA в конце реакции оказалась ниже уровня определения по кислотному числу. Глицерин обнаружен только в фазе EtOH

Результаты определения компонентного состава фаз в охлажденной расслоившейся реакционной смеси показали, что фаза FAE содержит основное синтезируемое вещество, остаточный спирт и небольшую примесь катализатора. Фаза эфиров составляет 70% от объема конечной системы. Большая часть катализатора и глицерин, как побочный продукт реакции переэтерификации, содержатся в фазе EtOH, составляющей 30% от объема конечной системы. Вероятнее всего, что вода как продукт этерификации будет также сосредотачиваться в фазе EtOH. Подобное распределение компонентов между фазами благоприятно для организации рецикла эфиров. Часть фазы FAE без какой-либо коррекции состава может быть передана для рецикла, поскольку нежелательные примеси уходят из этой фазы. Поступающий при рецикле вместе с эфирами спирт участвует в гомогенизации исходной системы, что может быть учтено в общем балансе состава реакционной смеси. Также может быть учтен сохранившийся катализатор. Таким образом, может осуществляться не только рецикл FAE, но и рецикл части этанола и катализатора без применения дополнительных стадий очистки, что приводит к повышению энергоэффективности и экономической эффективности данной технологической операции.

В фазе EtOH после завершения реакций оказывается большая часть катализатора, а также глицерин, при этом объем спиртовой фазы меньше объема эфирной фазы. Добавка воды с нейтрализующим компонентом (CaO) при наличии серной кислоты в системе способствует более эффективному высаливанию остатков эфиров в собственную фазу. После отделения эфиров и осадка соли, образовавшегося в результате нейтрализации, спирто-глицериновая фаза упаривается для отделения от остатков спирта, что позволяет получить концентрированный раствор глицерина как побочного продукта процесса.

#### *Реакции с участием спиртов C3-C4*

Как было показано ранее в разделе 3.3, пропанол и бутанол обладают повышенной растворимостью в маслах. И, даже в присутствии серной кислоты как катализатора, образуют гомогенные системы в широком интервале соотношений компонентов. В связи с этим целесообразно отдельно рассмотреть кислотно-каталитические реакции этерификации и переэтерификации спиртами C3-C4. При использовании традиционно устанавливаемых мольных отношений компонентов TAG:AlcOH (C3-C4) реакционная система остается гомогенной в присутствии катализатора, поэтому дополнительные гомогенизаторы не требуются. При этом в условиях кислотного катализатора в данных системах, аналогично системам с этанолом, необходим некоторый избыток спирта для гомогенизации. В случае бутанола и пропанола для образования гомогенных систем достаточно небольшого избытка спирта TAG:PropOH 1:1 мас., TAG:ButOH 1:1,3 мас. при концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,5%, что

соответствует мольным отношениям 1:15 в обоих случаях. Изопропиловый спирт требует большего избытка спирта, гомогенизация наступает при отношении компонентов TAG:IsopOH 1:2,1 мас. при концентрации  $H_2SO_4$  1,0%. Кинетические данные для кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации спиртами С3-С4 представлены в таблице 47.

Таблица 47. Кинетические показатели реакций этерификации и переэтерификации для системы TAG<sub>Sun</sub> – FAE – FFA – AlcOH при 74°C, концентрации  $H_2SO_4$ ,  $C_{Cat}$ , при TAG<sub>Sun</sub>:AlcOH мас. и Re=800 при перемешивании при исходной концентрации FFA в отходах 11,8% мас.

AlcOH	C <sub>Cat</sub> , %	TAG <sub>Sun</sub> :AlcOH мас.	Фазовое состояние	Этерификация		Переэтерификация	
				X <sub>FFA</sub> , %	τ, ч	X <sub>FAE</sub> , %	τ, ч
IsoprOH	1	1:2,1	hom	34,2	3	24,8	7
PropOH	1,5	1:1	hom	96,1	1	97,2	7
ButOH	1,5	1:1,3	hom	95,3	1	96,1	7

Экспериментальные данные подтверждают, что использование бутанола в качестве реагента позволяет проводить реакции этерификации и переэтерификации с участием кислотного катализатора ( $H_2SO_4$ ) без использования сложных эфиров как гомогенизатора. При этом реакции этерификации и переэтерификации подсолнечного масла с примесью жирных кислот с *n*-бутанолом и *n*-пропанолом приводит к достижению требуемого уровня конверсии (95% и более) как масла, так и жирных кислот за максимальное время 7 часов.

Крайне низким выходом эфиров как продукта, совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации из числа исследованных систем выделяется система с изопропанолом в качестве спиртового реагента. Для этой же системы оказалось труднее достигнуть гомогенного состояния среди спиртов С3-С4. Низкий выход эфиров может быть связан с особенностями структуры молекулы изопропанола, в которой гидроксильная группа спирта частично экранирована метильными остатками. Экранирование функциональной группы может снизить реакционную способность спирта в реакциях этерификации и переэтерификации. Поэтому изопропанол не рекомендуется как компонент для переработки жиросодержащих отходов.

Таким образом, в ходе разработки физико-химических основ переработки ЖО впервые удалось сформулировать рекомендации по проведению технологической операции совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированных реакционных системах. Учет влияния на фазовый состав всех компонентов реакционных систем позволил осуществить их гомогенизацию без привлечения посторонних гомогенизаторов. В качестве наиболее эффективных гомогенизаторов использованы свободные жирные кислоты и их сложные эфиры. В числе сложных эфиров

доминирует EtLinA, он оказался одним из наиболее эффективных гомогенизаторов исследованных систем. Эфир EtLinA является продуктом переработки ЖО на основе ряда растительных масел, включая подсолнечное, что позволяет использовать его в качестве гомогенизатора по принципу рецикла. При получении пропиловых или бутиловых эфиров жирных кислот использование гомогенизатора не потребовалось в связи со способностью спиртов C3-C4 создавать гомогенные смеси TAG и AlcOH. Гомогенизация реакционных смесей привела к значительному ускорению кислотно-катализируемой реакции переэтерификации и повышению степени конверсии TAG растительных масел до уровня, выше 95%.

## **ГЛАВА 4 Разработка модификаций технологической схемы применительно к переработке разных по составу ЖО**

### **4.1 Выбор комбинаций технологических операций для формирования модификаций технологической схемы**

В зависимости от состава ЖО для их переработки целесообразно использовать разные варианты технологии, построенные на базе нескольких технологических операций. Ранее в разделе 3.2 в качестве основных технологических операций были определены: А – экстракция FFA из масляной фазы спиртами С1, С2, Б – кислотнo-катализируемая этерификация FFA, В – щелочно-катализируемая переэтерификация TAG после их очистки от FFA, Г – совмещенные кислотнo-катализируемые реакции этерификации FFA и переэтерификации TAG. Предложены варианты объединения основных и вспомогательных технологических операций, которые могут быть реализованы в форме модификаций технологической схемы (МТС), представляющих собой определенные комбинации реакторных блоков, в рамках единого производства по переработке разных видов ЖО.

На основании разработки научных основ технологии переработки ЖО определены основные показатели, определяющие выбор конкретной МТС: содержание FFA в составе ЖО, вид масла, на основе которого получены ЖО, требуемый вид спирта для получения эфиров. При содержании в сырье FFA менее 10% мас. рекомендуются МТС, предусматривающие удаление экстракцией свободных жирных кислот из масляной фазы до уровня 0,5-1,0% мас. При содержании FFA более 10% мас. предпочтительны МТС, рассчитанные на совместное проведение кислотнo-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации. При использовании ЖО на основе масел первой категории по составу углеводородных радикалов (см. раздел 3.4.4) возможно использование кислотнo-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированных системах вне зависимости от концентрации FFA.

Если в качестве конечного коммерческого продукта необходимы пропиловые или бутиловые эфиры жирных кислот, то для их получения наиболее предпочтителен вариант совмещенных кислотнo-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированных системах.

Условия выбора МТС и рекомендуемые режимы их проведения, предусматривающие разные сочетания основных технологических операций, обобщены в таблице 48. Представленные в таблице 48 данные позволяют выбрать вариант сочетания основных технологических операций для переработки конкретного по составу жиросодержащего сырья, учитывая вид спирта, необходимого для получения определенных FAE, и получения концентрата FFA или как конечного продукта, или как промежуточного продукта с

последующей переработкой в сложные эфиры. Алгоритм выбора сочетаний основных технологических операций при переработке ЖО приведен на рисунке 18. Категории ЖО (I или II) соответствуют приведенным в разделе 3.4.4. Технологические операции (А, Б, В, Г) соответствуют операциям, приведенным в разделе 3.2.

Таблица 48. Рекомендуемые режимы и граничные условия применения вариантов сочетаний технологических операций (А, Б, В, Г) при переработке ЖО

№	AlcOH	TAG (FFA):AlcOH (1:n мольн.)	Cat	C <sub>Cat</sub> , % мас.	Ограничения
1	<b>В:</b> MeOH, EtOH, PropOH, ButOH	1:6 – 1:30	KOH, NaOH, KOCH <sub>3</sub>	0,5 – 3%	C <sub>FFA</sub> <1%мас. C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≈0%мас.
2	<b>Б, В:</b> MeOH, EtOH, PropOH, ButOH	<b>Б</b> 1:6 – 1:45	<b>Б:</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>Б:</b> 0,5–5%	C <sub>FFA</sub> =0– 100%мас. C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≈0%мас.
		<b>В</b> 1:6 – 1:30	<b>В:</b> KOH, NaOH, KOCH <sub>3</sub>	<b>В:</b> 0,5 – 3%	
3	<b>А:</b> MeOH, EtOH	1:0,34 – 1:18 (мас.) расчет по данным ФР	-	-	C <sub>FFA</sub> ≤10%мас.
	<b>Б:</b> MeOH, EtOH, PropOH, ButOH	1:6 – 1:45	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5–5%	C <sub>FFA</sub> =0– 100%мас. C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≤2%мас.
	<b>В:</b> MeOH, EtOH, PropOH, ButOH	1:6 – 1:30	KOH, NaOH, KOCH <sub>3</sub>	0,5 – 3%	C <sub>FFA</sub> <1%мас. C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≈0%мас.
4	<b>А:</b> MeOH, EtOH	1:0,34 – 1:18 (мас.) расчет по данным ФР	-	-	C <sub>FFA</sub> ≤10%мас.
	<b>В:</b> MeOH, EtOH, PropOH, ButOH	1:6 – 1:30	KOH, NaOH, KOCH <sub>3</sub>	0,5 – 3%	C <sub>FFA</sub> <1%мас. C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≈0%мас.
5	<b>Г:</b> EtOH,	1:6 – 1:10 (мас.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5–5%	C <sub>FFA</sub> =0– 100%мас. C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≤2%мас. C <sub>Ном</sub> расчет по данным ФР
	<b>Г:</b> PropOH, ButOH	1:6 – 1:45	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5–5%	C <sub>FFA</sub> =0– 100%мас. C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ≤2%мас.

ФР – фазовое равновесие, Cat – катализатор, C<sub>Cat</sub> – концентрация катализатора, C<sub>FFA</sub> – концентрация FFA в сырье, C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – концентрация воды в сырье, C<sub>Ном</sub> – концентрация добавляемого FAE как гомогенизатора (рассчитывается по UNIFAC-mod); номера вариантов соответствуют представленным на рисунке 2.

В форме алгоритма показана методика выбора вариантов сочетаний основных технологических операций, которые рассчитаны на достижение максимально эффективной переработки конкретных ЖО. Такой подход к переработке ЖО ранее не рассматривался в доступных публикациях. Он позволяет в рамках единого производства перерабатывать ЖО,

которые могут различаться как по содержанию FFA, так и по жирнокислотному составу TAG и FFA.

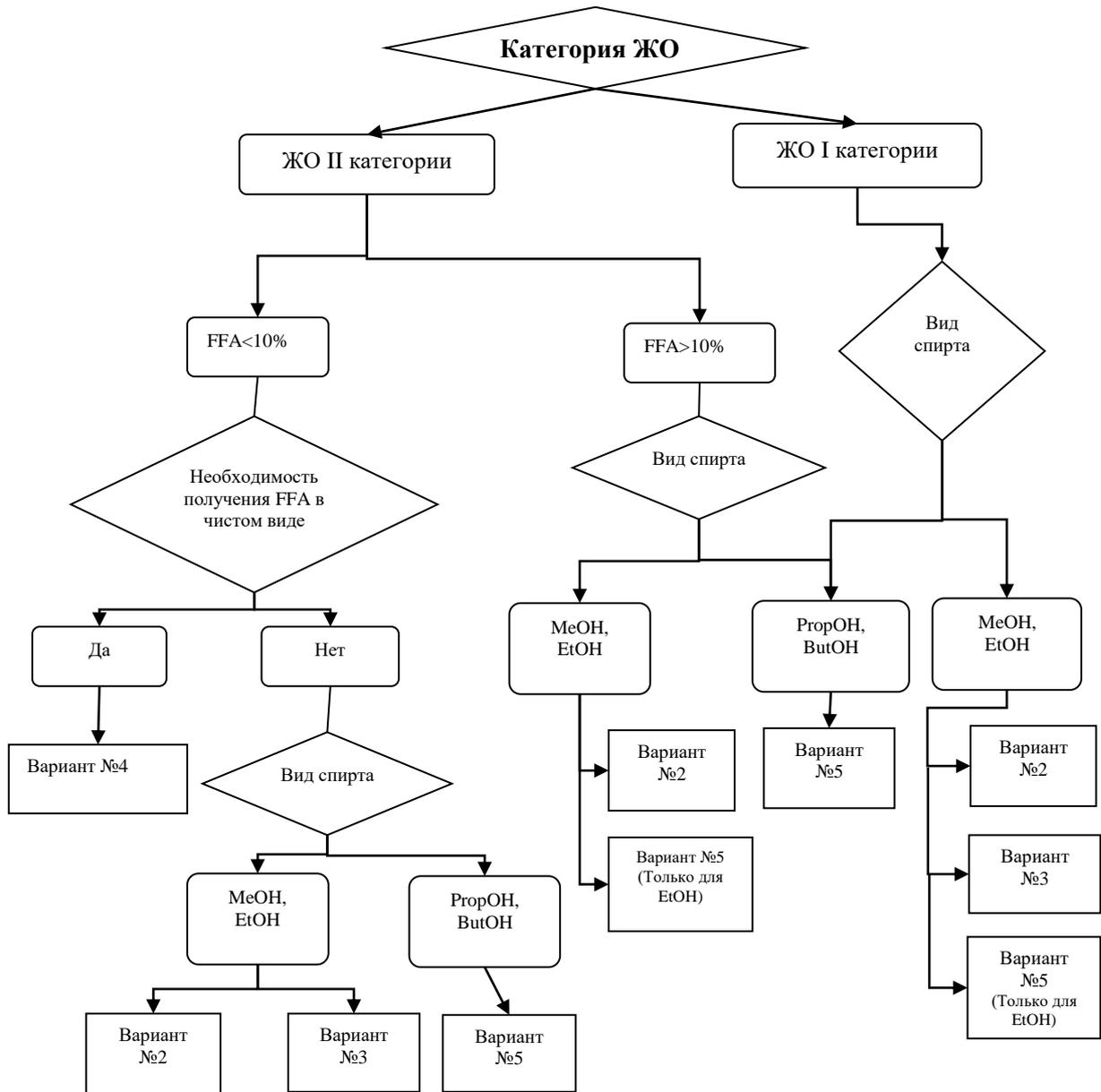


Рисунок 18. Алгоритм выбора сочетания основных операций при переработке ЖО

После определения основных технологических операций и условий их осуществления появилась возможность более подробно рассмотреть модификации технологических схем применительно к переработке разных по составу ЖО, которые сформированы в виде разных комбинаций аппаратов в рамках единого производства. Для решения этой задачи предусматривается все используемые аппараты, в которых протекают основные и вспомогательные операции, распределить по элементарным реакторным блокам, каждый их

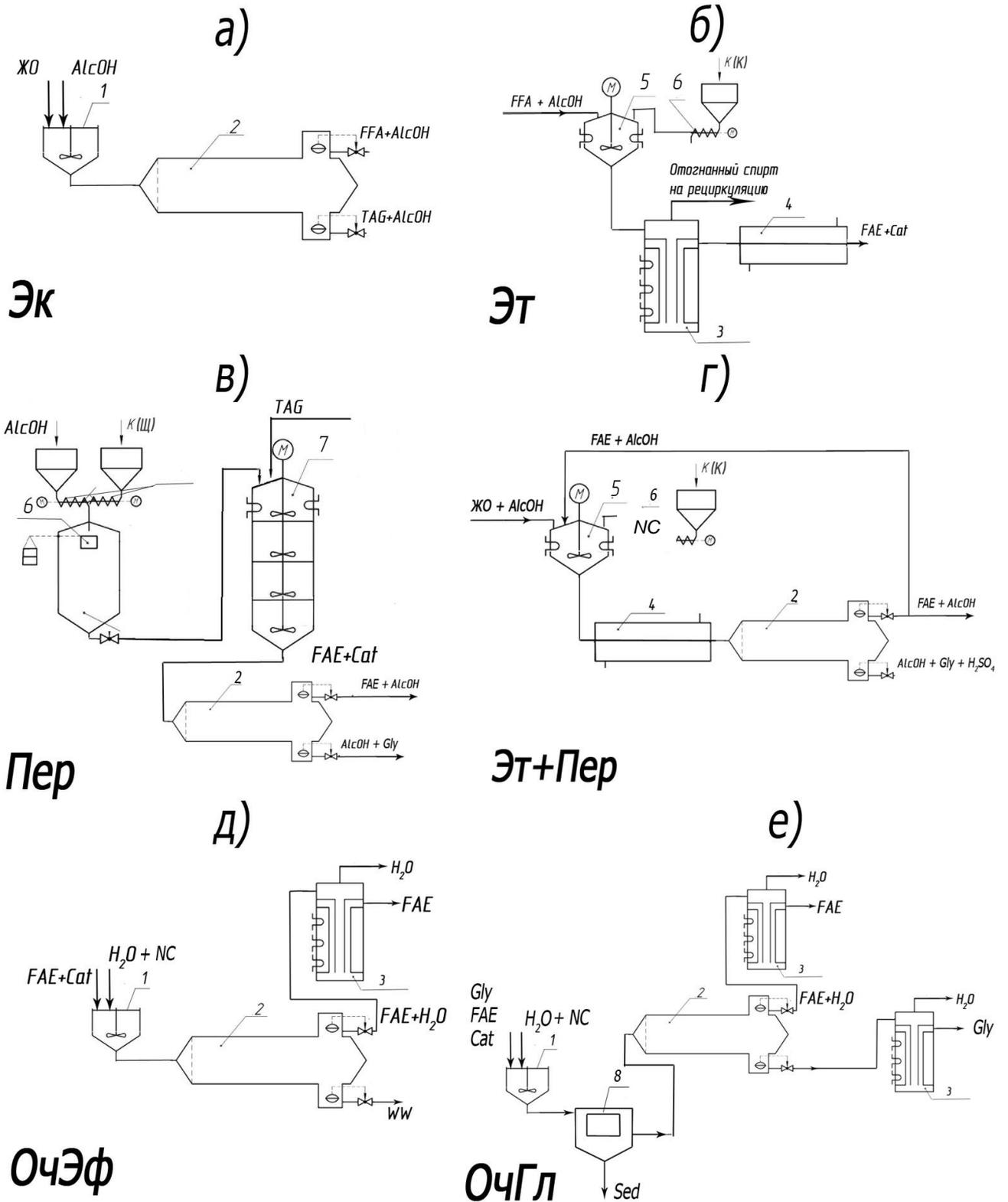
которых имеет определенное функциональное назначение, что позволяет конструировать из них разные МТС.

#### **4.2 Рекомендуемый подход к аппаратурному оснащению модификаций технологической схемы**

Необходимость в создании нескольких вариантов технологической схемы появляется в связи с переработкой широкого спектра ЖО и решением задачи диверсификации продукции, при этом в качестве реагентов используются разные спирты в ряду от метанола до *n*-бутанола, что существенно влияет на фазовое состояние реакционных систем. Для возможности выбора МТС при переработке ЖО в рамках единого производства наиболее целесообразным представляется принцип формирования их на основе набора элементарных реакторных блоков. При этом появляется возможность оптимально использовать аппараты и комбинировать технологические потоки: включение в схему или выключение отдельных аппаратов и целых реакторных блоков, передача растворов с одной операции на другую без изменения их состава и температуры, осуществление рецикла продуктов или его исключение. При этом в общей технологической схеме должны быть представлены все аппараты, необходимые для формирования предусмотренных МТС. В целом производство обеспечивается технологией гибкого типа, рассчитанной на адаптацию к переработке разных видов ЖО и получению более разнообразной продукции, например, сложных эфиров разных спиртов. Таким образом, при смене сырья или разновидности получаемого продукта достаточно переключить аппараты и сформировать нужную МТС.

Для практической реализации адаптивной технологии, предусматривающей формирование МТС для переработки ЖО, специально разработано несколько вариантов элементарных реакторных блоков – групп стандартных аппаратов, используемых в химической технологии, и предложены схемы взаимосвязей между ними. Они позволяют включать в технологический процесс любую из основных технологических операций – экстракцию, кислотно-катализируемую этерификацию, щелочно- или и кислотно-катализируемую переэтерификацию, очистку продуктов и другие операции. Варианты сочетания элементарных реакторных блоков, с возможным подключением специальных дополнительных аппаратов, а также способы соединения реакторных блоков между собой – это пути формирования МТС.

Основные реакторные блоки для технологии переработки ЖО приведены на рисунке 19. При этом те блоки, которые не относятся к основным, не расшифрованы в деталях, например, блок фильтрационной предподготовки жидкого сырья, поскольку данные процессы являются типичными для производств эфиров [13].



1 – смеситель, 2 – сепаратор, 3 – выпарной аппарат, 4 – теплообменник, 5 – реактор для кислотной этерификации или кислотных этерификации и переэтерификации, 6 – дозатор, 7 – реактор для щелочной переэтерификации, 8 – фильтр, WW – сточные воды (waste water), NC – нейтрализующий компонент (neutralizing component).

Рисунок 19. Типовые реакторные блоки для формирования МТС при переработке ЖО: а – блок экстракции, б – блок кислотной этерификации FFA, в – блок щелочной переэтерификации TAG, г – блок совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации, д – блок очистки эфиров, е – блок очистки глицерина

Каждый из рассмотренных реакторных блоков рассчитан на выполнение определенного набора технологических операций. На рисунке 20 представлены блок-схемы МТС, предусматривающие операцию экстракции. При выборе МТС, включающей операцию экстракции FFA из масляной фазы спиртами MeOH или EtOH, основным фактором, определяющим выбор схемы, является концентрация FFA в ЖО. Результаты расчета данных, характеризующих результаты экстракции, с использованием алгоритма UNIFAC-mod (раздел 3.4) показали, что экстракцию FFA из ЖО в спиртовую фазу целесообразно проводить при содержании FFA в сырье до 10%мас., так как при этом система обычно сохраняет гетерогенность, необходимую для данной операции. В случае использования операции экстракции в технологии ЖО возможны два варианта МТС: без смены спирта после операции экстракции (метанолом и этанолом) и со сменой спирта (метанол и этанол заменяются после экстракции на н-пропанол или н-бутанол, так как последние нельзя использовать при экстракции из-за гомогенизации системы).

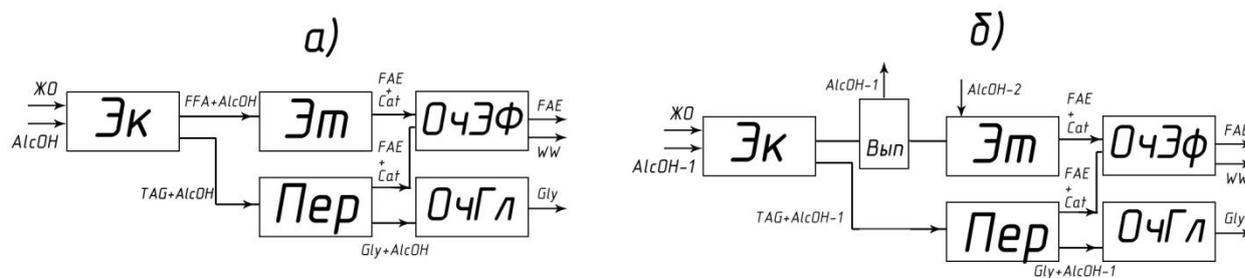


Рисунок 20. Блок-схемы МТС, включающие операцию экстракции: а – без смены спирта после экстракции, б – со сменой спирта после экстракции; Вып – выпарной аппарат.

Основные преимущества варианта МТС без смены спирта после экстракции: возможность подавать экстракт на стадию этерификации без предварительной подготовки (экстракт нагрет до необходимой температуры), нет необходимости менять спирт при переходе от экстракции к этерификации, а избыток спирта по отношению к FFA, используемый при операции экстракции, благоприятен для высокого выхода эфиров при операции этерификации. В аппарат для этерификации необходимо лишь ввести катализатор. Операция экстракции позволяет накапливать FFA в виде раствора в спирте. После упаривания спирта концентрат FFA становится конечным товарным продуктом. МТС со сменой спирта возможна при необходимости получения сложных эфиров жирных кислот и спиртов C3-C4, однако, при ее реализации требуются более высокие энергетические затраты на отделение спиртов-экстрагентов упариванием.

При более высоких концентрациях FFA (более 10% мас.), предлагается принципиально иная, ранее не представленная в технологическом варианте в опубликованной литературе, схема переработки ЖО, обеспечивающая совмещение кислотно-катализируемых реакций

этерификации и переэтерификации в гомогенизированной смеси реагентов. Данное сочетание операций при переработке ЖО рекомендуется в двух вариантах: МТС с совмещенными реакциями этерификации и переэтерификации спиртами С3-С4 в гомогенизированной системе (рисунок 21а) и МТС с совмещенными реакциями этерификации и переэтерификации этанолом в гомогенизированной системе, где в качестве гомогенизаторов используются ФАЕ (продукт этой же технологии), для чего в данной МТС предусмотрено включение рецикла эфиров (рисунок 21б). При переработке ЖО первой категории возможно использование данных МТС при любой концентрации FFA в сырье.

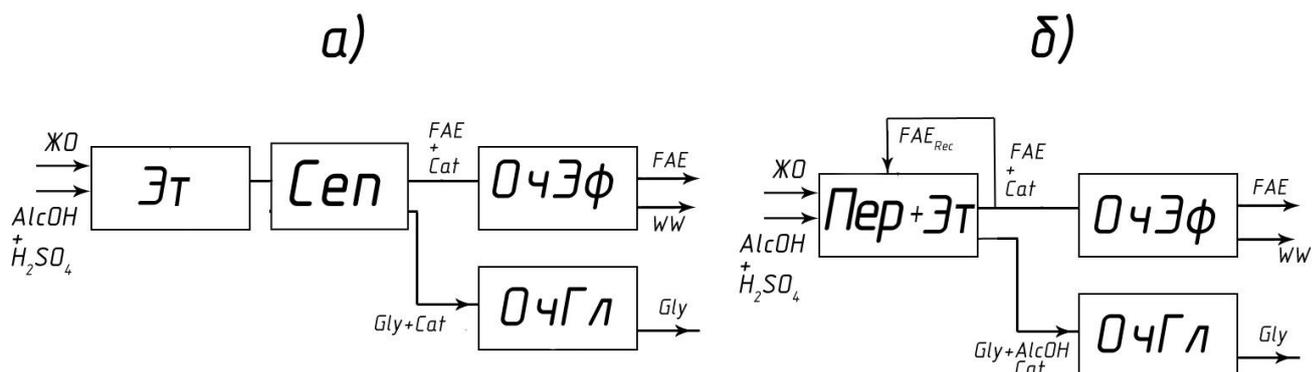


Рисунок 21. Блок-схемы МТС, включающие совмещенные кислотно-катализируемые реакции этерификации и переэтерификации в гомогенизированной среде: а – спиртами С3-С4, б – этанолом с рециклом ФАЕ; Сеп – сепаратор.

При использовании спиртов С3-С4 гомогенизация системы осуществляется без привлечения дополнительных гомогенизаторов. В качестве РБ для проведения совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированной среде спиртами С3-С4 может быть использован реактор для этерификации. В этом случае для совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации после РБ для этерификации следует подключить в схему дополнительный сепаратор для разделения эфирной и глицериновой фазы.

В случае использования этанола в технологическом процессе используется рецикл ФАЕ, что приводит к гомогенизации среды, при этом устраняются диффузионные ограничения и происходит значительное сокращение реакционного времени. При кислотной этерификации и переэтерификации метанолом достижение гомогенных условий трудноосуществимо, поэтому для получения метиловых эфиров жирных кислот предпочтительно применение МТС, включающей операцию экстракции.

Поскольку для гомогенизации систем используются разные подходы, то в технологии переработки ЖО целесообразно соответственно применять разные варианты МТС. Среди

предложенных вариантов имеются варианты МТС, предназначенные для переработки отходов с высоким содержанием FFA (рисунок 21), которые используют кислотно-катализируемые реакции, включая переэтерификацию, менее чувствительную к влиянию примеси воды по сравнению с традиционным вариантом переработки растительных масел – щелочно-катализируемой реакцией переэтерификации.

Набор приведенных МТС предусматривает переработку сырья широкого спектра составов и рассчитан на использование разных спиртов в качестве реагентов в ряду C1-C4, при этом разработанные варианты реакторных блоков формируются за счет ограниченного числа аппаратов. Далее более подробно рассмотрены конкретные МТС.

### **4.3 Рекомендации по применению МТС при решении конкретных задач при переработке ЖО**

Ниже представлены примеры при решении типичных задач переработки ЖО. Изложенные в главе 3 научные основы технологии переработки ЖО, а также принципы выбора конкретных технологических схем (разделы 4.1-4.2) учтены в выборе МТС для указанных примеров и при проведении расчетов. Изложенные в разделе 4.3 расчетные данные согласуются с экспериментальными данными, представленными более подробно в разделах 3.2-3.4, а также подтверждены в ходе испытаний опытных партий ЖО (глава 5). Таким образом, использованные для расчетов технологических параметров зависимости фазового состояния систем от их компонентного состава и температуры, полученные на основе результатов моделирования с помощью модели UNIFAC-mod, и значения коэффициентов распределения компонентов между фазами прошли экспериментальную проверку (глава 3), что делает их надежной основой для последующих расчетов.

#### ***4.3.1 МТС, включающие операцию экстракции, кислотно-катализируемой этерификации жирных кислот и щелочно-катализируемой переэтерификации триглицеридов***

Основной задачей данных МТС является экстракция FFA из масляной фазы с получением очищенного масла и концентрата FFA. При этом предлагаются два варианта МТС с применением операций экстракции, кислотно-катализируемой этерификации и щелочно-катализируемой переэтерификации, без смены спирта или со сменой спирта:

1. МТС, включающая технологические операции экстракции, кислотно-катализируемой этерификации и щелочно-катализируемой переэтерификации без смены спирта после экстракции. Данный вариант МТС рассчитан на то, что спирт, который используется на

операции экстракции (метанол или этанол), переходит на операцию этерификации и переэтерификации.

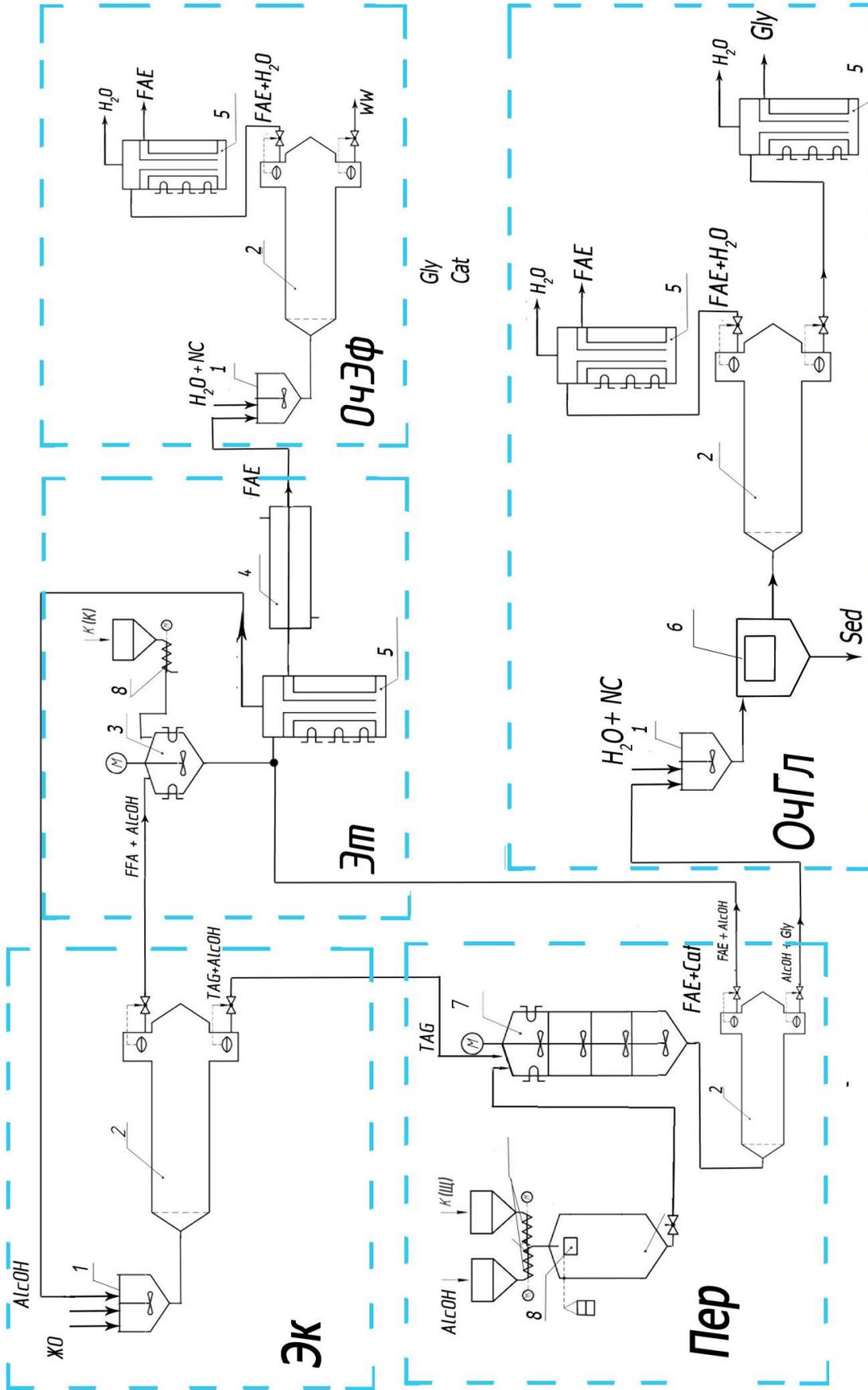
2. МТС, включающая технологические операции экстракции, кислотно-катализируемой этерификации и щелочно-катализируемой переэтерификации со сменой спирта после экстракции. Этот вариант предусматривает замену спирта (метанола или этанола) после стадии экстракции другим спиртом (*n*-пропанолом или *n*-бутанолом) при переходе к операции этерификации. Во втором варианте в схему включается дополнительный выпарной аппарат, который удаляет спирт-экстрагент и возвращает его на операцию экстракции, а в концентрат FFA вводится новый спирт для проведения этерификации. За счет смены спирта решается задача диверсификации продукции.

Блок-схемы описанных вариантов МТС приведены ранее на рисунке 20, а аппаратные схемы МТС представлены на рисунке 22-23. Технологическая операция экстракции, которая используется в обеих МТС, включает процессы эмульгирования смеси компонентов в аппарате с мешалкой 1 и последующую (после экстракции) сепарацию рассматриваемой смеси (аппарат 2). Приведенные в схемах аппараты могут быть выполнены в любом подходящем исполнении, обеспечивающем требуемые по технологии условия проведения процесса. При этом экстракция по результатам расчетов в зависимости от типа сырья и используемого для экстракции спирта может быть одноступенчатой или многоступенчатой. В последнем случае реакторный блок экстракции может включать каскад последовательных аппаратов.

Полученный экстракт, представляющий собой раствор FFA в спирте, подается в аппарат для этерификации 5, куда вводится также катализатор ( $H_2SO_4$ ). При этом смесь реагентов не требует коррекции, она уже была нагрета (на этапе экстракции) до требуемого уровня, а избыток спирта – достаточен для протекания реакции этерификации. После операции этерификации полученные эфиры проходят очистку путем водной промывки и удаления остатков воды из эфирной фазы.

Очищенное от FFA на этапе экстракции масло поступает в аппарат для щелочно-катализируемой переэтерификации 7, куда подается катализатор (KOH) и спирт, поскольку то количество спирта, которое растворено в масле во время операции экстракции, не достаточно для проведения переэтерификации. После завершения переэтерификации полученная смесь очищается путем нейтрализации катализатора и промывки полученных эфиров водой, как это предусмотрено в традиционной технологии.

В варианте МТС, включающей операцию экстракции со сменой спирта после экстракции в схему, включается выпарной аппарат для удаления спирта-экстрагента (рисунок 23). При этой МТС в реактор для этерификации 5 вводится не только катализатор, но и спирт-реагент для проведения этерификации.



1 – смеситель, 2 – сепаратор, 3 – реактор для этерификации, 4 – теплообменник, 5 – выпарной аппарат, 6 – фильтр, 7 – реактор для перэтерификации, 8 – дозатор, WW – сточные воды (waste water), NC – нейтрализующий компонент (neutralizing component).

Рисунок 22. МТС, включающая технологическую операцию экстракции, кислотно-катализируемой этерификации и щелочно-катализируемой перэтерификации без смены спирта после экстракции



Для основных технологических операций, включенных в каждый вариант МТС, определены физико-химические параметры, позволяющие достигнуть требуемых показателей. При этом важным условием решения поставленной задачи становится фазовое состояние системы: гетерогенное для экстракции и гомогенное для этерификации FFA. При переэтерификации возможен переменный характер фазового состояния системы в связи с накоплением в ней продуктов реакции (см. раздел 3.4.3). Ниже приведены примеры расчета для основных технологических операций, характерных для указанных выше МТС: экстракции, кислотно-катализируемой этерификации и щелочно-катализируемой переэтерификации. Примеры расчетов для основных технологических аппаратов приведены на примере МТС без смены спирта после экстракции. При этом предполагается, что преимущественная масса ЖО, как сырья, содержит относительно невысокую концентрацию FFA (обычно до 5-7%), и выбранный для их переработки вариант МТС, включающей операцию экстракции, становится базовым при определении параметров оборудования для соответствующих реакторных блоков, используемых в других МТС. Таким образом, материальные балансы операций других вариантов МТС, используемых при переработке отходов с более высокой концентрацией FFA, рассчитываются с учетом параметров оборудования, принятых в базовой МТС.

#### **Расчет материального баланса операции экстракции FFA**

Варьируемыми показателями для экстракции являются вид спирта (MeOH, EtOH), температура экстракции и количество добавляемого спирта. Если в связи с маркетинговыми условиями производства не задан конкретный спирт, то по параметру селективности процесса экстракции производится выбор наиболее подходящего экстрагента (MeOH или EtOH). Селективность определяется по формуле (13). После выбора спирта производится расчет данных фазового равновесия экстракционной системы (с учетом  $C_{FFA}$ ) согласно алгоритму UNIFAC-mod для разных температур и производится окончательный выбор температуры с учетом как максимальной селективности, так и степени извлечения FFA. Также по данным расчета выбирается тип экстракции (одноступенчатая, многоступенчатая, непрерывная) и по полученным расчетным данным вычисляется с помощью стандартных методов [118-121] теоретическое число ступеней, а также вычисляются составы рафинатов и экстрактов на каждой ступени, степени извлечения FFA и потери масла при экстракции. Примеры расчета данных параметров приведены в разделе 3.4.1. На основе расчетных данных возможен дальнейший выбор аппарата для экстракции и расчет его конструктивных особенностей.

В качестве примера приведены результаты расчета материального баланса процесса экстракции смеси FFA (образец O1A<sub>66</sub>) из масляной фазы при переработке ЖО на основе подсолнечного масла. Расчет произведен для аппаратов периодического действия с участием метанола в качестве экстрагента. На основе данных фазового равновесия, полученных методом

UNIFAC-mod, рассчитан материальный баланс экстрактора для каждой ступени экстракции. Для выполнения расчета приняли: экстракция с перекрестным током (чистый спирт подается на каждую ступень экстракции), содержание  $OIA_{66}$  в исходном сырье составляет 7,5% от массы смеси, экстракцию осуществляют метанолом при массовом отношении  $TAG_{Sun}:MeOH$  1:1 на каждой ступени, что соответствует диапазону отношений ускоренной экстракции; температура экстракции – 50°C. Расчет составов равновесных фаз по данным UNIFAC-mod для выбранных условий приведен в таблице 49. Расчет экстракции проводили до достижения уровня  $OIA_{66}$  в очищенном масле менее 1% мас.

Таблица 49. Материальный баланс процесса экстракции  $OIA_{66}$  из масла метанолом при 50°C по данным UNIFAC-mod в расчете на 1 кг исходного сырья

№ ступени	Состав рафината, % мас.			Состав экстракта, % мас.			Масса рафината, кг	Масса экстракта, кг
	$TAG_{Sun}$	$OIA_{66}$	MeOH	$TAG_{Sun}$	$OIA_{66}$	MeOH		
1	88,0	4,2	7,8	0,3	3,5	96,2	1,05	0,84
2	89,5	2,6	7,9	0,2	2,3	97,5	1,12	0,85
3	91,0	1,3	7,7	0,2	1,3	98,5	1,15	0,99
4	92,1	0,6	7,3	0,1	0,7	99,2	1,18	1,02

За 4 ступени экстракции при массовом отношении компонентов  $TAG_{Sun}:MeOH$  1:1 удается достичь понижения концентрации  $OIA_{66}$  от 7,5% мас. в исходном масле до 0,6% мас. в рафинате после четвертой ступени. Обобщенные условия проведения процесса и количество компонентов, необходимых для экстракции, для рассматриваемого случая приведены в таблице 50.

Таблица 50. Условия проведения и ожидаемые результаты  $OIA_{66}$  из масла метанолом при 50°C по данным UNIFAC-mod в расчете на 1 кг исходного сырья

Параметр	Значение
<b>Условия процесса</b>	
Используемый спирт	MeOH
Тип экстракции	Экстракция с перекрестным током
Количество ступеней	4
$TAG_{waste}:MeOH$ мас. на каждой ступени	1:1
Общий расход спирта без учета регенерации, кг/1кг ЖО	3,7
Температура, T	50°C
Режим эмульгирования, Re	8100
Время эмульгирования	1 мин
Время расслаивания на каждой ступени, мин	5,0-15,0
<b>Расчетные результаты экстракции</b>	
Остаточное содержание $OIA_{66}$ , % мас.	0,6
Суммарное время, ч	2 ч

Общее время экстракции с учетом эмульгирования, расслаивания, времени на введение свежей порции экстрагента составляет 2 часа. За счет применения метода ускоренной экстракции удалось значительно сократить общее время всех ступеней экстракции (до 2 часов за 4 ступени экстракции по сравнению с 14 часами для одной ступени экстракции согласно публикации [80]). Общий расход спирта на экстракцию составляет 3,88 кг MeOH на 1 кг ЖО без учета его возврата после регенерации. При этом спирт, оставшийся в масле и спирт, входящий в состав экстракта, предусмотрено передавать далее на операции этерификации и переэтерификации, в которых спирт является одним из реагентов. Непрореагировавший спирт далее регенерируется и возвращается на стадию экстракции. При учете регенерации спирта, его возврата на стадию экстракции после операций этерификации и переэтерификации, а также при учете технологических потерь в размере 1-2% от начального количества спирта, суммарный расход спирта на переработку ЖО составляет 0,19 кг MeOH на 1 кг ЖО.

В результате четырехступенчатой экстракции образуется очищенное масло с остаточными концентрациями компонентов (расчет по данным UNIFAC-mod): 0,6% OIA<sub>66</sub> и 7,3% MeOH, а также суммарный после всех ступеней экстракт с массовыми концентрациями компонентов: 1,86% OIA<sub>66</sub>, 97,94% MeOH, 0,20% TAG<sub>waste</sub>. Полученные экстракты и рафинаты могут быть переданы на последующие стадии переработки.

### **Расчет материального баланса операции кислотнo-катализируемой этерификации FFA**

Для реализации процесса кислотнo-катализируемой этерификации FFA рекомендуется два варианта МТС, рассмотренных выше и включающее технологические операции экстракции и этерификации (рисунки 22-23). При функционировании реакторного блока этерификации смесь FFA в спирте после экстракции поступает в аппарат для этерификации. Как при смене спирта, так и без смены спирта экстракт подается в аппарат уже нагретым. В этот же аппарат подается катализатор (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и при необходимости замены новый спирт (*n*-пропанол или *n*-бутанол). Аппарат для этерификации снабжен перемешивающим устройством, при этом режим перемешивания рассчитан лишь на поддержание однородности гомогенной смеси реагентов по температуре и составу в ходе реакции (Re=800), поскольку при рабочих соотношениях компонентов реакционная система находится в гомогенном состоянии, что подробно обсуждалось ранее (раздел 3.4.2).

Поскольку продукты реакции (FAE) и остаточный спирт взаимно растворимы друг в друге, то необходим выпарной аппарата 3 для отгонки спирта. Пары спирта после отгонки в аппарате 3 конденсируются в теплообменнике, и выделенная при этом теплота участвует в

нагреве жиросодержащих отходов. Регенерированный спирт возвращается на операцию экстракции. Таким образом, обеспечивается замкнутость использования теплоносителей и ресурсов спирта, при этом необходима лишь компенсация расхода спирта на этерификацию и тепловых потерь при переходе от одного цикла процесса к другому.

В рамках разработки физико-химических основ технологии определены оптимальные условия проведения операции этерификации. В таблице 51 приведены условия, при которых рекомендовано проводить кислотно-катализируемую этерификацию FFA низкомолекулярными спиртами как стадию двухстадийной схемы утилизации жиросодержащих отходов.

Таблица 51. Оптимальные технологические условия и ожидаемые результаты этерификации FFA в гомогенных системах  $OIA_{66}$ –AlcOH с участием различных спиртов при режиме перемешивания на уровне  $Re=800$  и  $C_{Cat}=1$  %мас.

AlcOH	T, °C	$OIA_{66}$ : AlcOH мас.	$\omega$ , моль/(л·ч)	$X_{FFA}$ , %	$\tau$ , ч
MeOH	50	1:3,4	2,58	95,2	0,18
EtOH	70	1:4,9	0,25	94,7	5,0
PropOH	50	1:6,4	0,84	99,4	0,9
ButOH	85	1:3,9	1,01	97,8	0,5

Расшифровка символов приведена в тексте работы

Для систем с разными спиртами представлены наиболее выгодные параметры процесса, позволяющие достичь высокую степень конверсии  $X_{FFA}$  за минимальное реакционное время. При этом для метанола реакционное время составляет 0,18 ч, для бутанола 0,5 ч, для пропанола 0,9 ч и лишь для этанола 5 часов. Рекомендованные условия позволяют в дальнейшем рассчитать материальный баланс процесса этерификации и конструктивные параметры аппаратов и трубопроводов.

В то же время приходится учитывать, что этерификация FFA может проводиться и при других, в том числе, более низких, температурах. В некоторых случаях в технологическом процессе могут быть не достигнуты оптимальные условия по экономическим или организационным причинам, что потребует проведение дополнительных расчетов. Поэтому на основании экспериментальных данных получен ряд технических уравнений, позволяющих рассчитать необходимые параметры этерификации при неоптимальных технологических условиях.

*Кинетическое уравнение для реакции этерификации FFA метанолом.*

Реакция этерификации FFA метанолом в условиях избытка спирта (мольное соотношение FFA:AlcOH более 1:30) можно рассматривать как реакцию псевдопервого порядка, что подтверждается экспериментальными данными. По кинетическим зависимостям

для реакции этерификации FFA метанолом, полученным при разных температурах, были определены эффективные константы скорости реакции и вычислено эффективное значение энергии активации, которое составляет  $E_a=64,5\pm 0,6$  кДж/моль. Таким, образом в рабочем диапазоне температур 25-60°C зависимость Аррениуса для этерификации FFA метанолом имеет вид:

$$k = 5,1 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{64500}{8,31 \cdot T}}, \text{ ч}^{-1} \quad (14)$$

*Кинетическое уравнение для реакции этерификации этанолом.*

По данным кинетических исследований при разных температурах вычислено эффективное значение энергии активации реакции этерификации FFA с участием этанола, которое составляет  $E_a=43,0\pm 0,4$  кДж/моль (для рабочего диапазона температур 30-70°C). Уравнение Аррениуса для рассматриваемой реакции имеет вид:

$$k = 3,5 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{43000}{8,31 \cdot T}} \quad (15)$$

*Кинетическое уравнение для реакции этерификации FFA бутанолом.* По кинетическим зависимостям для реакции этерификации FFA бутанолом, полученным при разных температурах, вычислены эффективные константы скорости реакции и значение энергии активации, равное  $E_a=34,3\pm 0,3$  кДж/моль. В рабочем диапазоне температур 30-90°C уравнение Аррениуса имеет вид:

$$k = 6,5 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{34300}{8,31 \cdot T}}, \text{ ч}^{-1} \quad (16)$$

*Пример расчета материального баланса операции этерификации*

В качестве примера приведены результаты расчета материального баланса для процесса этерификации смеси FFA метанолом, производительностью 18570 кг/сут по поступающему на переработку экстракту, что соответствует переработке 5000 кг/сут ЖО с содержанием жирных кислот 7,5% мас. в отходах. В качестве исходных данных по предшествующей операции экстракции приняли данные, приведенные выше в таблицах 49 и 50. FFA в суммарном экстракте (от всех ступеней экстракции) составляет 1,86% от массы экстракта, что создает достаточный избыток спирта для протекания реакции этерификации с высоким выходом; температура этерификации равна температуре экстракции – 50°C. Концентрация катализатора установлена на уровне 1% мас. к сумме FFA и MeOH. Расчет произведен для процесса в периодическом режиме.

При заданной суточной производительности (18570 кг/сут) количество циклов в периодическом процессе составляет [118]:

$$\lambda = \frac{24}{\tau} \quad (17)$$

$$\tau = \tau_p + \tau_{\Pi} \quad (18)$$

где  $\lambda$  – количество циклов в сутки,  $\tau_p$  – реакционное время,  $\tau_{\Pi}$  – время подготовки реактора, которое включает время заполнения и опорожнения реактора,  $\tau$  – время цикла. При стандартном для аппаратов подобного типа времени подготовки 20 минут (0,33 ч) и времени реакции в соответствии с определенными оптимальными условиями 0,2 ч, полное время цикла составляет  $\tau=0,53$  ч. В этом случае количество циклов в сутки составляет  $\lambda=45$  при работе в круглосуточном режиме или  $\lambda=15$  циклам при 8-часовом режиме работы. Производительность реактора за один цикл работы для 8-часового режима составляет  $18570/15=1238$  кг по перерабатываемому экстракту. Результаты расчета материального баланса операции этерификации приведены в таблице 52.

Таблица 52. Материальный баланс процессов в реакторном блоке этерификации FFA метанолом за один цикл при периодическом режиме работы в расчете на 1238 кг перерабатываемого экстракта.

Компонент	Исходная смесь			Конечная смесь		
	кг	%мас.	моль	кг	%мас.	моль
FFA	23,03	1,84	84,04	1,11	0,09	4,03
MeOH	1214,97	97,17	37967,91	1212,41	96,83	37887,91
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12,38	0,99	126,33	12,38	0,99	126,33
H <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	1,44	0,12	80,01
MeOIA	0,00	0,00	0,00	24,80	1,98	80,01
Итого	1250,38	100,00	38178,28	1252,14	100,00	38178,28

В указанных оптимальных условиях реакционное время составляет 0,2 часов, за которое осуществляется конверсия FFA на 95,2%. Конечная смесь представляет собой спирт (MeOH), в котором растворены FAE (1,98% мас.), катализатор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,99% мас.) и имеются примеси образовавшейся в ходе реакции воды (0,12% мас.), а также непрореагировавшие жирные кислоты (0,09% мас.).

Средняя плотность жидкости в реакторе условно принимается равной плотности используемого спирта ввиду его высокой концентрации в смеси ( $\rho_{50^{\circ}\text{C}}=756,2$  кг/м<sup>3</sup>). На основании данных материального баланса и времени реакции рассчитываем объем реактора [118]:

$$V_a = \frac{V_c \cdot \tau}{\varphi \cdot 24}, \text{ м}^3 \quad (19)$$

где  $V_a$  – объем аппарата, м<sup>3</sup>;  $V_c$  – суточный объем перерабатываемого экстракта, м<sup>3</sup>,  $\varphi$  – степень заполнения аппарата, которая для реакций без пенообразования принимается 0,8. При расчете 8-часового дня в формуле (19) следует учесть 8 часов времени. При плотности спирта  $\rho_{50^{\circ}\text{C}}=756,2$  кг/м<sup>3</sup> суточный объем экстракта равен  $V_c = 18570/756,2=24,6$  м<sup>3</sup>. Тогда объем

реактора для этерификации равен  $V_a = 2,03 \text{ м}^3$ . Принимаем объем аппарата для этерификации  $2 \text{ м}^3$ . При этом реальный коэффициент заполнения аппарата составляет 0,82. Обобщенные условия проведения процесса и ожидаемые результаты приведены в таблице 53.

Таблица 53. Условия проведения и ожидаемые результаты этерификации FFA метанолом в расчете на 1 кг исходного сырья

Параметр	Значение
Условия процесса	
Используемый спирт	MeOH
$C_{\text{MeOH}}$ , % мас.	1,86
Расход катализатора $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кг	0,037
Температура, Т	50°C
Режим перемешивания, Re	800
Расчетные результаты этерификации	
Остаточное содержание FFA, % мас.	0,09
Конверсия FFA, %	95,2
Суммарное время одного цикла, ч	0,53 ч

Поскольку на этап этерификации поступающая после экстракции смесь представляет собой раствор FFA в избытке метанола, то для проведения реакции требуется добавка в систему лишь катализатора. Для переработки экстракта после очистки масла при суточной производительности 5000 кг/сут отходов, для операции этерификации метанолом в условиях периодического процесса за сутки требуется один аппарат, объемом  $2 \text{ м}^3$ .

#### **Расчет материального баланса операции щелочно-катализируемой переэтерификации TAG**

При переработке ЖО с применением МТС, включающей операцию экстракции FFA, очищенное после операции экстракции масло (TAG) направляется на операцию переэтерификации с использованием щелочного катализатора. При этом переэтерификация масла может осуществляться метанолом или этанолом, использованным при экстракции. В таблице 54 приведены оптимальные параметры щелочной переэтерификации TAG из состава подсолнечного масла, определенные в рамках разработки научных основ технологии.

В качестве примера приведены результаты расчета материального баланса для технологической операции переэтерификации TAG<sub>sun</sub> для системы, представленной ранее (переработка ЖО с содержанием FFA 7,5% и производительностью по сырью 5000 кг/сут).

Таблица 54. Оптимальные условия и ожидаемые результаты реакции переэтерификации TAG<sub>Sun</sub> спиртами: AlcOH=MeOH, EtOH, выход FAE, X<sub>FAE</sub>, %, реакционное время, τ, ч в присутствии катализатора, C<sub>Cat</sub>, при температурах, T, °C, и мольных отношениях TAG<sub>Sun</sub>:AlcOH.

AlcOH	T, °C	TAG <sub>Sun</sub> :AlcOH	Cat	C <sub>Cat</sub> , %мас.	X <sub>FAE</sub> , %	τ, ч
MeOH	25	1:10	КОН	1	95,9	0,25
EtOH	75	1:30	КОН	2	71,6	1

Как было определено ранее (таблица 49) остаточное содержание FFA в рафинате после четырех ступеней экстракции составляет 0,6%. Остаточное содержание спирта 7,3%. Количество рафината составляет 5021 кг/сут. Очищенные от FFA препарат TAG<sub>Sun</sub> получили после операции экстракции жирных кислот метанолом, который использован также в качестве реагента на этапе переэтерификации. Производительность реакторного блока составляет 5021 кг/сут по поступающему на переработку очищенному маслу. В качестве исходных данных для расчета приняли: отношение компонентов для реакции TAG<sub>Sun</sub>:MeOH 1:10 мольн.; температуру переэтерификации – 25°C. Концентрация катализатора КОН 1% мас. к массе смеси. Время реакции в соответствии с оптимальными условиями (таблица 54) составляет 0,25 часа. Расчет произведен для процесса в периодическом режиме.

При времени подготовки аппарата 20 минут (0,33 ч) и времени реакции в соответствии с определенными оптимальными условиями (0,25 ч), общее время цикла составляет τ=0,58 ч. В этом случае количество операций в сутки по уравнению (17) достигает λ=8/0,58=13 при работе в 8-часовом режиме, производительности за один цикл 5021/13=386,2 кг по очищенному маслу. В таблице 55 приведены результаты расчета материального баланса реакции переэтерификации для рассматриваемого примера. При проведении расчета учтено, что поступающий на операцию рафинат содержит также 7,3% метанола.

В указанных оптимальных условиях ожидаемая конверсия масла составляет 95,9%. Конечная смесь представляет собой смесь спирта (MeOH), метиловых эфиров жирных кислот (MeLinA), остатка непрореагировавшего масла, образовавшегося глицерина (7,79%), а также катализатора (КОН).

Таблица 55. Материальный баланс процессов в реакторном блоке переэтерификации TAG<sub>Sun</sub> метанолом за один цикл периодического процесса в расчете на 386,2 кг перерабатываемого очищенного масла.

Компонент	Исходная смесь			Конечная смесь		
	кг	%мас.	моль	кг	%мас.	моль
FFA	2,32	0,50	8,46	2,32	0,50	8,46
TAG <sub>Sun</sub>	355,69	76,31	411,45	14,58	3,13	16,87
MeOH	103,47	22,20	3233,49	65,59	14,07	2049,75
KOH	4,61	0,99	82,41	4,61	0,99	82,41
Gly	0,00	0,00	0,00	36,30	7,79	394,58
MeLinA	0,00	0,00	0,00	342,70	73,52	1183,74
Итого	466,09	100,00	3735,81	466,11	100,00	3735,81

После проведения щелочной переэтерификации в соответствии с МТС смесь поступает на очистку эфиров, где происходит нейтрализация щелочи раствором кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). После нейтрализации смесь расслаивается и становится двухфазной, верхний слой содержит эфиры и примесь непрореагировавшего масла при неполной конверсии, небольшую примесь спирта, и нижний слой включает промывные воды, глицерин, спирт и продукты после нейтрализации щелочи. Фазу эфиров подают в выпарной аппарат для удаления остатков воды и спирта. Глицериновая фаза направляют в выпарной аппарат для отгонки метанола. Оставшийся водный раствор глицерина содержит примеси и рассматривается как черновой побочный продукт процесса. Очистка глицерина и его последующая утилизация представляет самостоятельную задачу, которая решается в рамках отрасли.

Средняя плотность жидкости в реакторе равна  $\rho_{60^{\circ}\text{C}}=912 \text{ кг/м}^3$ . На основании данных материального баланса и времени реакции рассчитываем объем реактора по уравнению (19). Производительность одного цикла переэтерификации в соответствии с материальным балансом – 466,11 кг за цикл. Производительность при 13 циклах в сутки равна  $G=46,59\text{кг}\cdot 13 = 6059,43 \text{ кг/сут}$ . При плотности смеси  $\rho_{60^{\circ}\text{C}}=912 \text{ кг/м}^3$  суточный объем перерабатываемой смеси равен  $V_c = 6059,43/912=6,64 \text{ м}^3$ . Тогда объем реактора при коэффициенте заполнения 0,8 для переэтерификации равен  $V_a=0,602 \text{ м}^3$  (602 л). Принимаем объем аппарата для переэтерификации 600 л ( $V_a=0,6 \text{ м}^3$ ), при этом реальный коэффициент заполнения равен 0,85. Обобщенные условия и ожидаемые результаты приведены в таблице 56.

Таблица 56. Условия проведения и ожидаемые результаты переэтерификации TAG<sub>sun</sub> метанолом в расчете на 1 кг исходного сырья (ЖО)

Параметр	Значение
<b>Условия процесса</b>	
Используемый спирт	MeOH
TAG <sub>sun</sub> :MeOH мас. (мольн)	1:0,37 (1:10)
Общий расход спирта на операцию переэтерификации без учета регенерации, кг/1кг ЖО	0,27
Расход спирта на операцию переэтерификации с учетом регенерации, кг/1кг ЖО	0,097
Расход КОН, кг/1кг ЖО	0,012
Температура, Т	25°С
Режим перемешивания, Re	8100
<b>Расчетные результаты переэтерификации</b>	
Остаточное содержание TAG <sub>sun</sub> , % мас.	3,13
Конверсия TAG <sub>sun</sub> , %	95,9
Суммарное время одного цикла, ч	0,58 ч

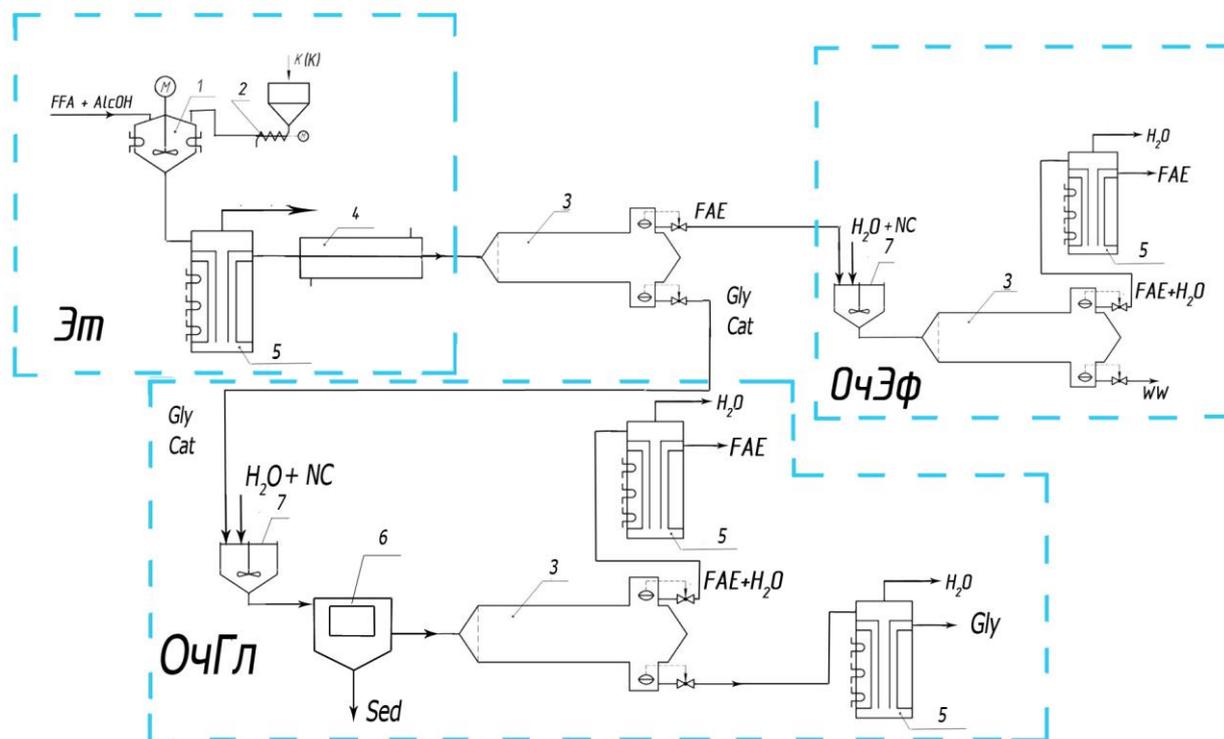
Щелочная переэтерификация масла метанолом характеризуется высоким выходом (95,9%) продукта, низким расходом спирта при учете его регенерации (0,097 кг/ 1 кг ЖО). При этом время рабочего цикла этерификации экстрагированных жирных кислот и переэтерификации очищенного масла близки (соответственно 0,53 и 0,58 часа), что позволяет синхронизировать работу аппаратов в рамках МТС.

В итоге для переработки ЖО, содержащих 7,5% мас. FFA, с получением метиловых эфиров жирных кислот рекомендовано использовать МТС, включающую технологические операции экстракции, кислотно-катализируемой этерификации и щелочно-катализируемой переэтерификации без смены спирта после экстракции. При этом по результатам расчета необходимы основные реакторы, объемом 2 м<sup>3</sup> для этерификации и 0,6 м<sup>3</sup> для переэтерификации при производительности 5000 кг/сут по ЖО.

#### ***4.3.2 МТС, включающие операцию совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированных системах***

В случае совместной переработки TAG и FFA с участием низкомолекулярного спирта возможно применение только кислотно-катализируемых реакции. Такой вариант технологии при переработке ЖО требует соответствующих МТС. Как было сказано ранее гомогенизация реакционной системы данного состава может осуществляться двумя путями: при использовании этанола в качестве спиртового компонента гомогенизация осуществляется с помощью продуктов реакции (рецикл смешанных эфиров жирных кислот), а при использовании в качестве спиртов C3-C4 они же вызывают гомогенизацию систем и дополнительные

гомогенизаторы не требуются. В соответствии с этим для кислотно-каталитических реакций этерификации и переэтерификации возможны две МТС, блок-схемы которых приведены на рисунке 21. Аппаратурные варианты соответствующих МТС представлены на рисунках 24 и 25.



1 – реактор для этерификации/переэтерификации, 2 – дозатор, 3 – сепаратор, 4 – теплообменник, 5 – выпарной аппарат, 6 – фильтр, 7 – смеситель, WW – сточные воды (waste water), NC – нейтрализующий компонент (neutralizing component).

Рисунок 24. МТС с совмещением кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации с использованием спиртов С3-С4

Спирты С3 и С4 в условиях оптимальных соотношений вызывают гомогенизацию реакционной системы и необходимость в дополнительном гомогенизаторе отпадает. Согласно рассматриваемому варианту МТС (рисунок 24) сырье (ЖО) после предподготовки поступает непосредственно в реактор для проведения совмещенных реакций этерификации и переэтерификации 1. Спирты С3-С4 образуют с TAG гомогенную смесь даже в присутствии кислотного катализатора. Но после завершения реакций система также остается в гомогенном состоянии и с целью выделения целевого продукта ее подают из реактора 1 в выпарной аппарат 5, где происходит удаление непрореагировавшего спирта. Оставшаяся жидкая фаза расслаивается, так как сложные эфиры и глицерин ограниченно растворимы друг в друге, процесс расслаивания проводят в сепараторе 3. Каждую из полученных – эфирная и глицериновая – очищается отдельно в реакторных блоках, рассмотренных ранее.



фазе. Поэтому в данной МТС после реактора 1 предусмотрено наличие теплообменника 4 для охлаждения смеси и сепаратора 3 для разделения фаз. Далее часть эфирной фазы, содержащая эфиры, а также примеси спирта и катализатора, возвращается как рецикл в реактор для этерификации и переэтерификации. Другая часть эфирной фазы, как продукт, направляется на очистку. Спиртовая фаза поступает для очистки в соответствующий РБ. Охлаждение продуктов реакции может быть совмещено с нагревом исходных компонентов (ЖО и спирта) для рационального использования энергии.

В таблице 57 приведены оптимальные условия проведения процессов этерификации и переэтерификации в гомогенизированной смеси реагентов, полученные в ходе разработки научных основ технологии применительно к переработке ЖО для разных спиртов.

Таблица 57. Кинетические показатели кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированных системах TAG<sub>Oil</sub> – FAE – FFA – AlcOH при 74°C, концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>Cat</sub>, при TAG<sub>Oil</sub>:AlcOH мас., и при перемешивании Re=800

AlcOH	TAG <sub>Oil</sub> :AlcOH	C <sub>Cat</sub> , %	FAE, %	Этерификация		Переэтерификация	
				X <sub>FFA</sub> , %	τ, ч	X <sub>FAE</sub> , %	τ, ч
EtOH	1:6	1,5	45-60	98,6	6,0	95,3	10,0
EtOH	1:8*)	1,5	25-60	98,5	6,0	97,6	10,0
PropOH	1:1,1	1,5	0	96,1	1	97,2	7
ButOH	1:1,3	1,5	0	95,3	1	96,1	7

\*) влажность этанола в указанном образце составляет 2,5% мас.

Гомогенизация смеси реагентов, обязательно достигаемая в обоих вариантах МТС, позволяет провести переработку ЖО за одну базовую стадию процесса, что упрощает технологическую схему, уменьшает потери реагентов и тепла, и сокращает суммарное время переработки ЖО.

В качестве примера приведены результаты расчета материального баланса для технологических операций в реакторном блоке для совмещенных реакций этерификации и переэтерификации смеси TAG<sub>Sun</sub> и FFA 15% мас. в исходном масле с получением этиловых эфиров. При этом в МТС с использованием совмещенных реакций используется аппарат для этерификации, который имеется также и в МТС, включающей операции экстракции, кислотно-катализируемой этерификации и щелочно-катализируемой переэтерификации. Ранее расчет произведен для операции этерификации, для которой объем аппарата этерификации составляет 2 м<sup>3</sup>. Соответственно, для данного аппарата можно рассчитать максимальную производительность по поступающему сырью, применительно к МТС с использованием совмещенных реакций.

В качестве исходных данных, соответствующих оптимальным параметрам процесса при осуществлении совмещенных реакций, приняли: отношение компонентов TAG<sub>Sun</sub>:EtOH – 1:6

мас.; при этом для реакции переэтерификации и этерификации использовали осушенный этанол; температура – 74°C; концентрация катализатора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1,5% мас. и концентрация гомогенизатора (эфиров жирных кислот) составляет 45,5% от общей массы смеси компонентов. Расчет произведен для периодического процесса.

Время реакции составляет 10 часов, время рабочего цикла с учетом вспомогательных операций равно  $\tau=10,33$  ч. В соответствии с формулой (19) суточный объем перерабатываемой смеси составляет 3,72 м<sup>3</sup> (3392,64 кг/сут) реакционной смеси для аппарата 2 м<sup>3</sup>. При указанных условиях количество перерабатываемых ЖО составляет 239 кг/сут. В таблице 58 приведен материальный баланс реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированной смеси реагентов для рассматриваемого примера.

Таблица 58. Материальный баланс для рабочего цикла периодического процесса в реакторном блоке этерификации и переэтерификации при использовании в качестве реагента этанола в расчете на 239 кг ЖО за цикл.

Компонент	Исходная смесь			Конечная смесь		
	кг	%мас.	моль	кг	%мас.	моль
FFA *	35,85	2,42	130,84	0,50	0,03	1,83
TAG <sub>Sun</sub>	203,15	13,73	235,00	9,55	0,65	11,04
EtOH	1218,90	82,37	16471,62	1159,64	79,28	15670,76
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21,87	1,48	223,15	21,87	1,50	223,15
Gly	0,00	0,00	0,00	20,60	1,41	223,95
EtLinA	0,00	0,00	0,00	248,27	16,97	800,87
H <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	2,32	0,16	129,01
Итого	1479,77	100,00	17060,61	1462,75	100,00	17060,61

\*) В исходной смеси содержание FFA составило 15% мас. от массы ЖО

Обобщенные условия проведения процессов и ожидаемые результаты приведены в таблице 59. Расчеты показывают, что для реализации схемы гибкого типа при варианте МТС, включающей совмещенные кислотно-катализируемые реакции этерификации и переэтерификации, возможно перерабатывать ЖО в количестве 239 кг/сут в аппарате объемом 2 м<sup>3</sup>. Данный аппарат также может использоваться в других вариантах МТС. В заданных условиях удастся достичь конверсии триглицеридов масла 95,3% и конверсии жирных кислот 98,6% за каждый рабочий цикл процесса. При этом расход спирта с учетом регенерации составляет до 0,3 кг/кг ЖО, что делает рассматриваемый вариант технологии применимым для переработки ЖО с высоким содержанием FFA.

Таблица 59. Условия проведения и расчетные результаты этерификации и переэтерификации FFA и TAG в гомогенизированной смеси реагентов этанолом, отнесенные к 1 кг исходного сырья

Параметр	Значение
<b>Условия процесса</b>	
Используемый спирт	EtOH
TAG <sub>Sun</sub> : EtOH мас.	1:6
Температура, T	74°C
Режим перемешивания, Re	800
<b>Расчетные результаты операции</b>	
Остаточное содержание TAG <sub>Sun</sub> , % мас.	0,65
Остаточное содержание FFA, % мас.	0,03
Общий расход спирта, кг/1кг ЖО	5,1
Расход спирта с учетом регенерации, кг/1кг ЖО	0,30
Расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , кг/1кг ЖО	0,092
Конверсия TAG <sub>Sun</sub> , %	95,3
Конверсия FFA, %	98,6
Суммарное время одного цикла, ч	10,33 ч

Таким образом, разработка модификаций технологической схемы, рассчитанных на переработку ЖО с повышенным содержанием FFA и переменным составом, а также определение в рамках разработки научных основ технологии физико-химических параметров проведения основных технологических операций, являющихся базовыми для формирования МТС, позволили предложить пути решения проблемы утилизации ЖО, образующихся на основе растительных масел. В том числе удалось выйти на приемлемые технологические показатели по очистке растительных масел от примесей свободных жирных кислот до уровня менее 1%, что важно для дальнейшей переработки очищенного масла по традиционной щелочно-катализируемой технологии, или осуществить совместную конверсию жирных кислот и триглицеридов за счет кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированных реакционных системах до уровня конверсии 95% и выше.

## ГЛАВА 5 Переработка опытных партий жиросодержащих отходов

В целях апробации результатов разработки научных основ технологии переработки ЖО были проведены испытания на базе опытных партий ЖО разных категорий с использованием подготовленных по результатам исследований рекомендаций. Опытные партии ЖО содержали разное количество свободных жирных кислот и других компонентов. Партия ЖО-1 представляла собой отходы на основе низкоэрукового рапсового масла, партия ЖО-2 – отходы на основе подсолнечного масла после жарки пищевых продуктов. Составы двух партий ЖО приведены в таблице 60.

Таблица 60. Составы используемых при испытании опытных партий ЖО

Компонент	Содержание, мас. %			
	ЖО-1		ЖО-2	
Жирнокислотный состав *	ТАG <sub>waste</sub>	FFA <sub>waste</sub>	ТАG <sub>waste</sub>	FFA <sub>waste</sub>
Лауриновая (12.0)**	-	-	-	-
Пальмитиновая (16.0)	4,2	3,9	7,0	6,7
Стеариновая (18.0)	0,1	0,1	3,5	3,4
Пальмитолеиновая (16.1)	0,2	0,1	0,3	0,2
Олеиновая (18.1)	64,4	65,8	36,8	36,1
Линолевая (18.2)	18,4	19,1	51,2	51,8
Линоленовая (18.3)	10,4	9,1	0,3	0,4
Бегеновая (22.0)	0,7	0,5	-	-
Эруковая (22.1)	1,4	1,1	-	-
Неидентифицированные	0,2	0,3	0,9	1,4
S <sub>FFA</sub> , % мас.	3,3		9,4	
Вода, % мас.	1,3		<0,1	
Твердые примеси, % мас.	2,1		2,6	

\*) Содержание жирных кислот в % мас. дано к сумме жирных кислот в составе триглицеридов или к сумме свободных жирных кислот

\*\*\*) Показана доля (%) кислотного остатка в составе ЖО

На основе результатов исследований, выполненных в рамках данной работы, для переработки каждой из опытных партий ЖО была выбрана модификация технологической схемы, позволяющая наиболее эффективно осуществлять переработку с учетом особенностей ее состава.

### 5.1 Переработка опытной партии ЖО-1

#### *Выбор МТС для переработки опытной партии*

При переработке партии ЖО-1 поставлена задача получить метиловые эфиры жирных кислот как единственный основной продукт технологии. Для выбора варианта МТС, удовлетворяющего решению задачи переработки опытной партии ЖО-1, применен алгоритм, представленный на рисунке 18. Основные факторы для выбора МТС: категория отходов,

содержание FFA в сырье и требуемый вид спирта. Партия ЖО-1 представляла собой отходы на основе рапсового масла, то есть партия относится ко второй категории отходов, содержание FFA 3,3% мас., вид спирта – метанол. В соответствии с алгоритмом выбора способа переработки ЖО указанным условиям соответствует вариант МТС, включающей технологическую операцию экстракции без смены спирта после экстракции. При переработке опытной партии ЖО-1 была поставлена задача получать единственный основной продукт – метиловые эфиры жирных кислот. Соответственно выделение концентрата FFA не планировалось. Данная МТС предусматривает после операции экстракции FFA из ЖО проведение отдельной переработки с получением эфиров экстракта FFA и очищенного масла. При этом TAG после очистки передаются на операцию щелочно-катализируемой переэтерификации, а экстрагированные FFA – на операцию кислотно-катализируемой этерификации. Блок схемы основных технологических операций и соответствующая МТС приведены на рисунках 20 и 22.

Для переработки ЖО-1 по выбранному варианту МТС необходимы следующие исходные данные:

- Данные по фазовому равновесию в системе TAG–FFA–AlcOH для расчетов процесса экстракции FFA
- Физико-химические параметры и оптимальные условия проведения технологических операций экстракции, этерификации и переэтерификации

*Расчетные данные, определяющие условия переработки опытной партии ЖО-1*

В рамках разработки научных основ технологии показано, что наиболее приемлемой температурой экстракции FFA из масляной фазы метанолом является 50°C. При данной температуре наблюдается наиболее широкий диапазон отношений компонентов, при которых время расслаивания смеси не превышает 30 минут, а коэффициент распределения FFA между фазами AlcOH/TAG выше, чем при более низких температурах. На основе данных о составе сырья (таблица 60) и содержании в нем FFA произведен расчет по UNIFAC-mod данных фазовых равновесий при 50°C. Согласно модифицированному алгоритму расчета получены скорректированные значения КГВ, отражающие состав ЖО, далее по скорректированным значениям КГВ произведен расчет данных фазового равновесия, которые представлены в форме фазовой диаграммы на рисунке 26. Расчетные значения КГВ для данного образца приведены в приложении Д.

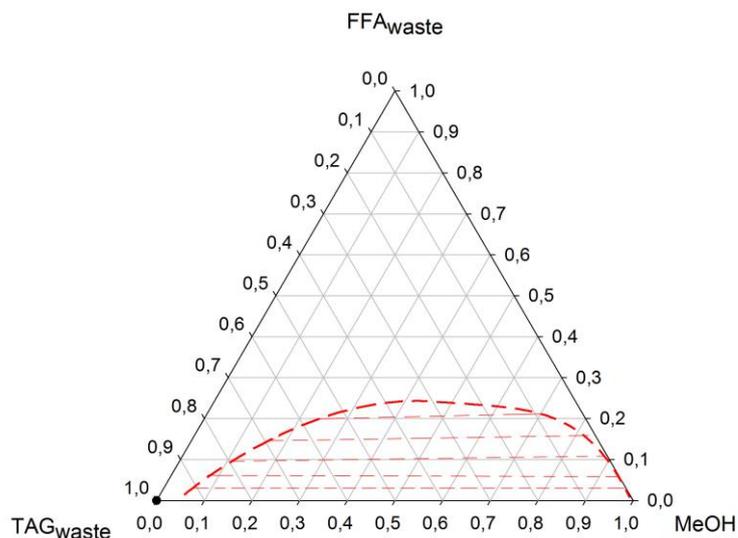


Рисунок 26. Фазовая диаграмма системы TAG<sub>waste</sub>–FFA<sub>waste</sub>–MeOH, рассчитанная по модели UNIFAC-mod при 50°C для компонентов ЖО-1

На основе фазовой диаграммы и полученных данных фазового равновесия в системе, соответствующей данному образцу ЖО, проведен расчет числа ступеней процесса экстракции FFA из масляной фазы метанолом при 50°C и массовом отношении TAG<sub>waste</sub>: MeOH 1:1 на каждой ступени экстракции. Принятое отношение компонентов укладывается в оптимальные диапазоны ускоренной экстракции, проведенной в эмульгированной системе. Расчетные данные по определению необходимого количества ступеней приведены в таблице 61.

Таблица 61. Расчет числа ступеней экстракции FFA<sub>waste</sub> из ЖО-1 метанолом при противотоке экстрагента при 50°C, и массовых долях:  $x_1$  – TAG<sub>waste</sub>,  $x_2$  – FFA<sub>waste</sub>,  $x_3$  – MeOH,

№ ступени	Масляная фаза (рафинат), мас, %			Спиртовая фаза (экстракт), мас, %		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	90,4	1,7	8,0	0,7	1,4	97,9
2	91,8	1,2	7,0	0,6	1,0	98,4
3	91,9	0,8	7,4	0,4	0,7	98,9

По результатам расчета для очистки ЖО-1 до уровня FFA в масляной фазе, менее 1% мас., достаточно 3 ступени экстракции. По результатам расчетных данных концентрация FFA понижается от 3,3% (в исходном ЖО) до 0,8% (в рафинате после третьей ступени). В суммарном экстракте после объединения всех его порций содержание FFA составляет 0,9% мас.

В соответствии с физико-химическими параметрами, рекомендованными для проведения основных технологических операций (разделы 3.3-3.6), выбраны оптимальные условия

осуществления всех основных операций с участием метанола, соответствующие данные приведены в таблице 62.

Таблица 62. Рекомендуемые оптимальные режимы технологических операций при переработке опытной партии ЖО-1

Параметр	Значение
Тип МТС	МТС, включающая экстракцию FFA без смены спирта
<b>Операция экстракции:</b>	
Используемый спирт	MeOH
Тип экстракции	противоточная
Количество ступеней	3 (расчет по UNIFAC-mod)
TAG <sub>waste</sub> :MeOH мас. на каждой ступени	1:1
Температура, T	50°C
Режим перемешивания в условиях эмульгирования в течение 1 минуты, Re	8100
Время расслаивания одной ступени, мин	2,1-7,2
Общее время операции экстракции, ч	1,5
<b>Операция кислотной этерификации</b>	
Используемый спирт	MeOH (Без смены спирта)
C <sub>FFA</sub> , % мас.	0,9 (расчет по данным UNIFAC-mod)
Фазовое состояние	hom
Режим перемешивания, Re	800
Температура, T	50°C (Без смены температуры)
Катализатор (тип/C <sub>cat</sub> , %мас.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1%
Время реакции, ч	0,18
Общее время операции, ч	0,51
<b>Операция щелочной перэтерификации</b>	
Используемый спирт	MeOH (Без смены спирта)
TAG <sub>waste</sub> :MeOH мас. (мольн.)	1:0,38 (1:10)
C <sub>FFA</sub> , % мас.	0,8
Концентрация ФАЕ-гомогенизатора, % мас.	50
Фазовое состояние	het
Режим перемешивания, Re	8100
Температура, T	50°C (Без смены температуры)
Катализатор (тип/C <sub>cat</sub> , %мас.)	КОН, 1%
Время реакции, ч	0,2
Общее время операции, ч	0,53

Общее время каждой операции включало продолжительность основного процесса, а также продолжительность вспомогательных стадий (например, заполнение или опорожнение реакторов). В рамках разработки научных основ технологии определены все условия

протекания основных технологических операций процесса переработки ЖО-1, и по результатам испытаний происходила проверка их на адекватность.

В соответствии с выбранной МТС при переработке ЖО-1 проводили следующие операции:

- Предподготовка сырья
- Трехступенчатая экстракция FFA из масляной фазы метанолом при 50°C и массовом отношении TAG<sub>Waste</sub>: MeOH 1:1 на каждой ступени экстракции
- Кислотно-каталитическая этерификация метанолом экстрагированных FFA
- Очистка эфиров после операции этерификации (в том числе регенерация спирта)
- Щелочно-катализируемая переэтерификация очищенного масла (TAG) метанолом
- Очистка эфиров и глицериновой фазы после операции переэтерификации

Аппаратурная схема приведена на рисунке 22.

#### *Результаты переработки ЖО-1*

В соответствии с выбранной МТС и рекомендациями, сделанными на основе разработки научных основ технологии, основные технологические операции переработки опытной партии ЖО-1 проводились в следующих условиях:

1. Предподготовка сырья проводилась по традиционной методике: фильтрование через тканевый фильтр для удаления твердых примесей, коагуляция коллоидных частиц обеспечивалась добавлением NaCl (до 0,7 мас.%) [13]. Содержание твердых примесей в образцах ЖО сокращалась до уровня, менее 0,1% мас.

2. Подготовленное сырье поступало на этап трехступенчатой экстракции FFA метанолом при 50°C. При этом на каждой ступени осуществлялось интенсивное эмульгирование смеси в течение 1 минуты, далее перемешивание отключали и оставляли смесь для расслаивания. После полного расслаивания фаз их разделяли отстаиванием. Верхняя фаза представляла собой экстракт – раствор FFA в спирте, нижняя фаза рафинат – очищенное масло. При повторении стадии экстракции к рафинату добавляли свежий метанол и процесс повторяли вновь. Экстракты после всех ступеней сливали и подавали на операцию кислотно-катализируемой этерификации. Очищенное масло передавали на этап щелочно-катализируемой переэтерификации.

3. Операцию этерификации полученного экстракта проводили при 50°C. Для этого в полученный экстракт добавляли лишь катализатор (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1% мас.). Поскольку система в данных условиях гомогенна, перемешивание поддерживали на уровне, необходимом для обеспечения однородности смеси по температуре. После завершения этерификации

избыточный спирт удаляется отгонкой, полученный концентрат эфиров подавали на операцию очистки эфиров.

4. Операцию щелочно-катализируемой переэтерификации проводили при 50°C. В рафинат после экстракции добавляли недостающее количество спирта и катализатор (KOH, 1%). Система в указанных условиях гетерогенна, поэтому смесь интенсивно перемешивали в течение 0,2 ч (реакционное время). После завершения реакции перемешивание выключали и полученную смесь оставляли для расслаивания. После полного расслаивания фазы отделяли друг от друга, эфирную фазу передавали на операцию очистки эфиров, глицериновую фазу на операцию очистки глицерина. Результаты переработки опытной партии ЖО-1 приведены в таблице 63.

Таблица 63. Расходные коэффициенты и результаты переработки опытной партии в расчете на 1 кг ЖО

Показатель	ЖО-1
Суммарное время процесса, ч	4,5
Расход спирта, кг/1кг ЖО	3,4
Расход спирта с учетом регенерации, кг/1кг ЖО	0,15
Расход катализаторов, кг/1кг ЖО	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,037 KOH – 0,01
Расход компонентов для нейтрализации, кг/1кг ЖО	Известь негашеная. – 0,028 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> техн. – 0,018
Выход продукта (FAE), кг/1кг ЖО	0,93
Содержание основного компонента в продукте после очистки, %	96,9

Результаты испытания варианта МТС, включающего технологическую операцию экстракции, показали возможность переработки ЖО-1 с получением продукта с содержанием FAE как основного компонента 96,9%. Регенерация спирта и его повторное использование позволяет сократить расход спирта до уровня 0,15 кг/1кг ЖО, что близко к требуемому по реакциям. При этом суммарное время рабочего цикла, включая подготовительные и основные стадии и очистку продуктов, составило 4,5 ч.

Полученные образцы сложных эфиров были дополнительно проанализированы на содержание ряда основных примесей. На текущий момент наиболее близким стандартом по качеству эфиров жирных кислот, с которым можно сравнить состав полученных образцов, является ГОСТ 53605-2009 «Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Общие технические требования». Результаты оценки состава полученного продукта на соответствие требованиям стандарта ГОСТ 53605-2009 приведены в таблице 64.

Таблица 64. Основные технические характеристики полученных при переработке опытной партии ЖО-1 сложных эфиров жирных кислот и метанола

Показатель	Эфиры, полученные из ЖО-1	Норма по ГОСТ 53605-2009 (Для эфиров)
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	870	860-900 при 15°C
Кислотность (кислотное число) мг/г	0,4	До 0,5
Йодное число, г йода / 100г	111,3	До 120
Содержание основного компонента, %	96,9	От 96,5
Остаточное содержание спирта, %	0,02	До 0,2
Остаточное содержание свободного глицерина, %	0,03	До 0,02
Массовая доля метилового эфира линоленовой кислоты, %	10,6	До 12,0
Содержание механических примесей, мг/кг	менее 2	До 24

В целом все показатели полученного продукта соответствуют требованиям ГОСТ 53605-2009 за исключением содержания свободного глицерина. Однако концентрация свободного глицерина находится на границе чувствительности метода его определения, что говорит о его низкой концентрации в продукте. Так, полученные эфиры жирных кислот могут быть использованы в качестве добавок в дизельное топливо согласно ГОСТ 32511-2013 до 7% мас.

Расчет себестоимости производства укрупненной партии метиловых эфиров жирных кислот по данному варианту МТС для отходов, соответствующих по составу ЖО-1, приведен в разделе 5.3.

Таким образом, результаты расчетов фазовых равновесий и выбор оптимальных параметров проведения основных технологических операций, выполненных в рамках разработки научных основ технологии, позволили провести переработку ЖО-1 с получением продукта, как и планировалось, с высоким содержанием основного компонента (96,9%). При этом подтвердились технологические параметры экстракции, которые практически в полном объеме рассчитаны на основе фазовой диаграммы системы TAG<sub>Waste</sub>-FFA<sub>Waste</sub>-MeOH.

## 5.2 Переработка опытной партии ЖО-2

### *Выбор МТС для переработки опытной партии*

Опытная партия ЖО-2, полученная на основе подсолнечного масла, характеризуется более высоким (9,4%). По своему составу партия ЖО-2 соответствует жиросодержащим отходам I категории (раздел 3.4.4). Согласно алгоритму выбора данный вид сырья наиболее целесообразно перерабатывать по МТС с использованием совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированной смеси реагентов (алгоритм выбора приведен на рисунке 18). В качестве целевого продукта

запланировано получить этиловые эфиры жирных кислот, поэтому для процесса переработки ЖО-2 в качестве реагента используется этанол, а гомогенизация обеспечивается за счет введения в реакционную систему продукта реакции – этиловых эфиров жирных кислот, которые для данного сырья (ЖО-2) соответствуют требованиям к гомогенизаторам для данных реакционных систем (см. раздел 3.4.4).

Для переработки опытной партии ЖО-2 использовали МТС с применением совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированной смеси реагентов, и при этом полная гомогенизация системы достигнута за счет рецикла эфиров. МТС в аппаратурной форме представлена на рисунке 25.

#### *Расчетные данные, определяющие условия переработки ЖО-2*

Опытная партия ЖО-2 получена при жарке пищевых продуктов на подсолнечном масле, что подтверждается газохроматографическим анализом состава триглицеридов (см. таблицу 60). В этом случае рецикл эфиров – собственных продуктов переработки данного сырья с доминированием EtLinA – может обеспечить гомогенизацию реакционной системы уже при небольших добавках эфиров. Согласно приведенным рекомендациям, представленным в таблице 43, при применении МТС с включением операции совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации количество добавляемого спирта и эфира существенно зависит от влажности спирта. Партия отходов ЖО-2 перерабатывалась с использованием осушенного этанола, поэтому согласно разработанным рекомендациям были выбраны соотношение TAG<sub>waste</sub>:EtOH 1:6 мас., концентрация эфиров-гомогенизаторов 45,9% мас., концентрация катализатора 1,5% мас. При этом смесь FFA<sub>waste</sub>, содержащаяся в исходной системе, вносят свой вклад в гомогенизацию реакционной смеси в начале взаимодействия, но в ходе реакций жирные кислоты замещаются образующимися сложными эфирами, и поэтому дополнительное введение гомогенизаторов в ходе реакции не требуется.

На основании разработки физико-химических основ технологии определены оптимальные условия проведения процессов в выбранном варианте МТС (таблица 65).

Таблица 65. Рекомендуемые оптимальные режимы переработки технологических операций при переработке опытной партии ЖО-2

Параметр	Значение
Тип МТС	МТС, включающая совмещенные реакции в гомогенизированной смеси реагентов
Используемый спирт	EtOH
TAG <sub>waste</sub> :EtOH мас.	1:6
C <sub>FFA</sub> в ЖО, % мас.	9,4
Начальное содержание в реакционной системе ГАЕ как гомогенизатора, % мас.	45,9 (рецикл продуктов)
Фазовое состояние	hom
Режим перемешивания, Re	800
Температура, T	74°C
Катализатор (тип/C <sub>cat</sub> , %мас.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1,5%
Реакционное время, ч	10

В соответствии с выбранной МТС при переработке ЖО-1 проводили следующие операции:

- Предподготовка сырья
- Операция совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации этанолом
- Очистка эфиров и глицериновой фазы

#### *Результаты переработки ЖО-2*

В соответствии с выбранной МТС и рекомендациями, сделанными на основе разработки научных основ технологии, основные технологические операции переработки опытной партии ЖО-2 проведены в следующих условиях:

1. Предподготовка сырья проводилась по традиционной методике: фильтрование через тканевый фильтр для удаления твердых примесей, коагуляция коллоидных частиц обеспечивалась добавлением NaCl (до 0,7 мас.%). Содержание твердых примесей в образцах ЖО после предподготовки сокращалась до уровня, менее 0,1% мас.

2. ЖО после предподготовки поступали на операцию совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации этанолом. Для этого в систему добавляли необходимое количество спирта, катализатора и смеси эфиров-гомогенизаторов (за счет рецикла). Процесс проводили при 74 °С в течение 10 часов при слабом перемешивании (Re=800) для усреднения реакционной смеси по температуре.

3. Далее смесь охлаждали и происходило ее расслаивание. Верхняя фаза представляла собой эфирную фазу, включающую примесь спирта и катализатора, нижняя фаза

– спиртовая фаза с примесью основной части катализатора, некоторого количества эфиров, а также глицерина и воды. После полного расслаивания системы фазы отделяли друг от друга, часть эфирной фазы возвращали в цикл производства без дополнительной подготовки (рецикл), а основную часть эфирной фазы как целевого продукта направляли на операцию очистки эфиров. Спиртовую фазу передавали на операцию очистки глицериновой фазы.

Результаты переработки опытной партии ЖО-1 приведены в таблице 66.

Таблица 66. Расходные коэффициенты и результаты переработки опытной партии ЖО-2 в расчете на 1 кг сырья

Параметр	Значение
Суммарное время процесса, ч	14,0
Общий расход этанола, кг/1кг ЖО	5,83
Расход этанола с учетом его регенерации, кг/1кг ЖО	0,22
Расход катализатора, кг/1кг ЖО	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,102
Расход компонентов для нейтрализации, кг/1кг ЖО	Известь негашеная – 0,08
Выход продукта (FAE), кг/1кг ЖО	97,2
Содержание основного компонента в продукте после очистки, %	98,2

Результаты испытания МТС с совмещенными кислотно-катализируемыми реакциями этерификации и переэтерификации в гомогенизированной смеси реагентов показали возможность переработки ЖО-2 с получением продукта с содержанием основного компонента 98,2%. Кроме того, данная технология характеризуется минимальным количеством технологических операций и аппаратов. Выбор МТС, рассчитанную на переработку ЖО с высоким содержанием FFA, вполне оправдал себя при переработке опытной партии ЖО-2, с содержанием FFA 9,4% мас. Проведение совмещенных реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированной смеси реагентов стало возможным за счет совместного использования в качестве гомогенизаторов реакционных систем FFA и сложных эфиров с доминирующим содержанием этиллинолеата – продукта переработки ЖО-2. Результаты испытаний подтвердили вывод на основе расчетных данных о том, что эффективность сложных эфиров в качестве гомогенизаторов повышается с увеличением степени ненасыщенности связей в углеводородных радикалах жирнокислотных остатков, входящих в их состав. Этот эффект в полной мере проявляется при переработке отходов подсолнечного масла, представленных в опытной партии ЖО-2, за счет высокого содержания в ней радикалов линолевой кислоты (более 67% от общего содержания жирнокислотных остатков).

Получаемые эфиры, как продукт переработки ЖО были проанализированы на содержание ряда основных примесей в соответствии с требованиями, содержащимися в ГОСТ 53605-2009 «Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Общие технические требования». Однако полученные продукты могут быть использованы не только в качестве добавок в дизельное топливо, но и в других сферах, описанных в главе 1. Результаты приведены в таблице 67.

Таблица 67. Основные технические характеристики образца эфиров жирных кислот и этанола, полученных при переработке опытной партии ЖО-2

Показатель	Эфиры, полученные из ЖО-2	Норма по ГОСТ 53605-2009 (Для эфиров)
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	855	860-900 при 15°C
Кислотность (кислотное число) мг/г	0,4	До 0,5
Йодное число, г йода / 100г	129	До 120
Содержание основного компонента, %	98,2	От 96,5
Остаточное содержание спирта, %	0,03	До 0,2
Остаточное содержание свободного глицерина, %	0,03	До 0,02
Массовая доля метилового эфира линоленовой кислоты, %	0,3	До 12,0
Содержание механических примесей, мг/кг	менее 2	До 24

В целом все показатели соответствуют требованиям ГОСТ 53605-2009 за исключением содержания свободного глицерина. Однако концентрация свободного глицерина находится на границе чувствительности метода его определения, что говорит о его низкой концентрации в продукте. Плотность полученных эфиров оказалась ниже, требуемой по ГОСТ, однако, более близкой к плотности дизельного топлива (820-845 кг/м<sup>3</sup> для дизельного топлива), что благоприятно при использовании полученных эфиров в качестве компонентов биодизельного топлива. Чуть более высокое йодное число характеризует высокий процент содержания полиненасыщенных углеводородных радикалов в составе эфиров жирных кислот. Расчет себестоимости производства укрупненной партии метиловых эфиров жирных кислот по данному варианту МТС для отходов, соответствующих по составу ЖО-2, приведен в разделе 5.3.

Таким образом, испытания разработанной технологии при переработке опытных партий реальных отходов ЖО-1 и ЖО-2, с содержанием FFA 3,3 и 9,4% мас., соответственно, подтвердили, что уровень разработки научных основ технологии позволяет создавать и осуществлять на производстве гибкую технологическую схему, рассчитанную на утилизацию отработанных растительных масел переменного состава с высоким содержанием FFA, и решать при этом следующие задачи:

— осуществлять обоснованный выбор модификации технологической схемы для переработки ЖО с учетом уровня содержания в них свободных жирных кислот и состава углеводородных радикалов жирных кислот и кислотных остатков, входящих в состав сложных эфиров – продуктов используемой технологии;

— выполнять целенаправленное формирование и поддержание фазового состояния систем, исключаящего или минимизирующего эффект торможения технологических процессов за счет межфазного транспорта реагентов;

— определять расчетным путем физико-химические параметры проведения основных технологических операций, являющихся базой для формирования модификаций технологической схемы переработки ЖО с высоким и, в то же время, разным содержанием свободных жирных кислот;

— проводить диверсификацию продукции за счет использования в качестве реагентов разных спиртов из числа С1-С4.

### **5.3 Расчет себестоимости продуктов переработки опытных партий ЖО**

Для оценки себестоимости продукции, получаемой при переработке жиросодержащих отходов, провели расчет себестоимости эфиров жирных кислот на примере переработки укрупненной партий ЖО-1 и ЖО-2 по условиям, описанным в разделах 5.1-5.2. Результаты расчетов приведены в таблицах 68 и 69. Цены на реагенты приведены на январь 2019 года.

Удельные мощности электрооборудования реакторов представлены на примере технических характеристик реакторов, доступных для продажи на январь 2019 года. Информация по реакторам получена из открытых источников:

- Расчет роторного испарителя на примере испарителя AR5002В компании «Мида».
- Расчет нагрева в экстракторе на примере экстрактора периодического действия с мешалкой компании «Агромаш»
- Расчет реактора для этерификации на примере Химического емкостного реактора с мешалкой периодического / полупериодического действия фирмы ООО «Промэнерголаб»

Таблица 68. Расчет себестоимости переработки укрупненной партии ЖО-1 в метиловые эфиры жирных кислот в расчете на 100 кг сырья

Компонент	Количество, кг	Цена, руб./кг	Поставщик	Стоимость, руб.
ЖО (масло рапсовое техническое)	100	44	ОАО "КОСУЛИНСКОЕ"	4400
Метанол	15*	25	Торговый Дом Энергохим ООО	375
Гидроокись калия, 95%	1	75	ВитаХим Пермь	75
Серная кислота, х.ч.	3,7	39	НПК Актив-про	114,3
Известь негашеная для нейтрализации	2,8	13	АКВАХИМ	36,4
Серная кислота, техническая для нейтрализации	1,8	35	ХимПлюс	63
<b>Энергетические ресурсы</b>				
Процесс	Удельная мощность, кВт/1кг реакционной смеси	Время работы за цикл, ч	Стоимость кВт/ч	Общая стоимость, руб.
Нагрев смеси в экстракторе	0,11	3	4	488,4
Нагрев смеси в реакторе этерификации	0,11	0,25		34,9
Нагрев в реакторе переэтерификации	0,11	0,23		10,2
Перемешивающее устройство реактора этерификации	0,0003	0,25		0,1
Перемешивающее устройство реактора переэтерификации	0,0016	0,23		0,2
Перемешивающее устройство экстрактора	0,0016	0,08		0,2
Работа роторного испарителя для отгонки спирта	0,156 кВт в час на 1 кг отогнанного спирта	5		993,4
Сумма				6591,1

\*) расход спирта приведен с учетом его возврата за счет регенерации от предыдущих циклов процесса в количестве регенерируемого спирта 318 кг/ 100 кг ЖО

При выходе 93,6 кг эфиров из 100 кг ЖО себестоимость продукта составляет 70,4 руб/кг эфиров (или 61,3 руб/л).

Таблица 69. Расчет себестоимости переработки крупной партии ЖО-2 в этиловые эфиры жирных кислот в расчете на 100 кг сырья

Компонент	Количество, кг	Цена, руб./кг	Поставщик	Стоимость, руб.
ЖО	100	20	Beer-and-crab	2000
Этанол	22*	200	ООО "Фармвэлл"	4400
Серная кислота, х.ч.	10,2	39	НПК Актив-про	398
Известь негашеная для нейтрализации	8	13	АКВАХИМ	104
Цеолит Цеолит КА-БС для осушки этанола	5	39	Югреактив	195
<b>Энергетические ресурсы</b>				
Процесс	Удельная мощность, кВт/1кг реакционной смеси	Время работы за цикл, ч	Стоимость кВт/ч	Общая стоимость, руб.
Нагрев смеси в реакторе/поддержание тепла	0,11/0,022	2/8	4	1584 (880+704)
Перемешивающее устройство реактора	0,0003	10		12
Работа роторного испарителя для отгонки спирта	0,156 кВт в час на 1 кг отогнанного спирта	5		1693
Сумма, руб.				10386

\*) расход спирта приведен с учетом его регенерации от предыдущих технологических циклов, что составляет по количеству регенерируемого спирта 542,5 кг/ 100 кг ЖО

При выходе 97,2 кг эфиров из 100 кг ЖО себестоимость продукта составляет 106,9 руб/кг эфиров (или 91,4 руб/л).

Приведенная себестоимость полученных эфиров существенно ниже стоимости аналогов, представленных на рынке: метилолеат 55% фирмы Acros Organics (3975 руб./кг), метилолеат качество по cas 112-62-9 фирмы Quzhou Cohan Chemical Co., Ltd. (1-10 долларов за 1 кг), этилолеат 99% фирмы Beijing Huamaoyuan Fragrance Flavor Co., Ltd. (2-7 долларов за 1 кг), этилолеат фирмы Wuhan Fortuna Chemical Co., Ltd. (5-10 долларов за 1 кг). Все цены указаны на январь 2019 года без учета доставки продукта. Приведенные коммерческие продукты представляют собой смесь эфиров жирных кислот с доминирующим содержанием метилолеата и чистотой, близкой к эфирам, полученным по предлагаемой технологии.

Таким образом, результаты приведенных исследований и расчетные данные показывают коммерческую целесообразность переработки жиросодержащих отходов в эфиры жирных кислот. Локальная организация производства эфиров жирных кислот из жиросодержащих отходов представляется коммерчески выгодной, особенно в крупных городах, способных обеспечить производство необходимым сырьем.

## Выводы

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

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

3. С помощью расчетных и экспериментальных методов выявлены температурно-кинетические зависимости и физико-химические параметры, необходимые для управления основными технологическими операциями – экстракцией, этерификацией и переэтерификацией. Впервые осуществлена операция совмещенных кислотно-катализируемых реакций этерификации и переэтерификации в гомогенизированной среде. При переводе кислотно-катализируемых реакций в гомогенные среды удалось поднять степень конверсии до 95% и выше и сократить реакционное время до 1 часа и ниже для реакции этерификации, и до 12 часов и менее для совмещенных реакций этерификации и переэтерификации.

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

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

## Заключение

В результате экспериментального и теоретического исследования удалось существенно расширить и детализировать базу данных фазовых равновесий в системах, включающих высшие жирные кислоты, триглицериды, сложные эфиры спиртов и жирных кислот и спирты C1-C4, за счет разработки и использования модифицированного алгоритма расчета на основе модели UNIFAC. При этом были приняты во внимание доминирующие межмолекулярные взаимодействия, влияющие на взаимную растворимость компонентов системы.

Руководствуясь базой данных о фазовых равновесиях разработаны пути формирования реакционных систем с заданным фазовым состоянием – гетерогенным для экстракции FFA из масляной фазы спиртами C1-C2, и гомогенным для кислотно-катализируемых реакций этерификации FFA и переэтерификации TAG спиртами C2-C4.

Показано, что при моделировании фазового состояния технологических систем нужно учитывать интегральный эффект всех компонентов, включая катализаторы, но при этом некоторые из компонентов играют доминирующую роль, например, свободные жирные кислоты и сложные эфиры жирных кислот и спиртов C1-C4. Рост доли ненасыщенных радикалов в составе FFA и FAE увеличивает гомогенизирующую способность этих веществ. Высокой гомогенизирующей способностью по отношению к системам, включающим TAG, обладают также спирты C3-C4.

Как известно, растительные масла, включая образующиеся на их основе ЖО, и спирты C1-C2, обладают низкой взаимной растворимостью, что приводит к расслаиванию технологических систем, а процессы в гетерогенных системах лимитируются межфазным транспортом реагентов и характеризуются низкой скоростью. Гомогенизация реакционных систем позволяет снять диффузионные ограничения для взаимодействия их компонентов.

С целью гомогенизации систем неэлектролитов обычно используются специальные вещества-сорастоврители (гомогенизаторы), которые удорожают технологию и усложняют ее за счет дополнительных операций по удалению добавочных веществ из продуктов реакций. В данной работе эту задачу удалось решить без использования дополнительных веществ, а именно, только за счет регулирования состава реакционных систем, изменяя соотношения между компонентами, или включая рецикл части потока продуктов реакции, таких как FAE.

Для интенсификации процесса экстракции FFA из масляной фазы спиртами C1-C2 предложено проводить этот процесс в эмульгированной системе, что в несколько раз повысило скорость экстракции за счет увеличения удельной площади поверхности раздела фаз.

В рамках разработки научных основ технологии переработки ЖО определены физико-химические параметры проведения основных технологических операций, таких как экстракция

FFA из масляной фазы спиртами C1-C2, этерификация свободных жирных кислот спиртами C1-C4, переэтерификации триглицеридов с использованием щелочного катализатора, совмещенная этерификация и переэтерификация в гомогенизированной смеси масла и спирта с кислотным катализатором.

Для проведения каждой исследованной технологической операции рекомендован состав технологических (реакционных) систем, условия их формирования и сохранения функциональных характеристик на протяжении всего рабочего цикла технологического процесса. Для технологических операций определены также температурно-кинетические и температурно-концентрационные зависимости, в общем случае в диапазоне температур от 25 до 70°C и для систем с *n*-бутанолом до 85°C.

Показана возможность определения ряда технологических параметров расчетным путем. Так, для операции экстракции FFA из масляной фазы метанолом или этанолом в диапазоне температур 25-70°C произведен расчет значений коэффициента распределения жирных кислот между масляной и спиртовой фазами, селективности экстрагента, числа необходимых ступеней экстракции, составлен материальный баланс процесса экстракции. Для расчетов использовали данные фазовых равновесий, полученные методом математического моделирования (UNIFAC-mod). Для определения количества компонента-гомогенизатора при проведении совмещенных реакций этерификации и переэтерификации использовали расчет, основанный на данных фазовых равновесий. Расчетные данные подтверждены экспериментальными.

Применительно к переработке разных видов ЖО предложены разные модификации технологической схемы, учитывающие уровень содержания в сырье свободных жирных кислот и состав углеводородных радикалов жирных кислот и кислотных остатков, входящих в состав сложных эфиров – продуктов используемой технологии или выполнения ими роли гомогенизаторов. Предложен алгоритм выбора модификации технологической схемы переработки ЖО в зависимости от их состава и необходимой номенклатуры сложных эфиров как продуктов производства.

Для создания разных модификаций технологической схемы применен принцип формирования их на основе общей реакторной базы, подразделенной на элементарные реакторные блоки. При этом появляется возможность оптимально использовать аппараты и технологические потоки за счет включения в схему или выключения отдельных аппаратов и целых реакторных блоков и рецикла растворов или их передачи с одной операции на другую без изменения состава и температуры.

Проведены испытания разработанных модификаций технологической схемы на реальном сырье с использованием двух видов жиросодержащих отходов после их применения при жарке пищевых продуктов с использованием подсолнечного масла – ЖО-1 и ЖО-2,

различающихся, прежде всего, по уровню содержания FFA (3,3 и 9,4% мас.). Результаты испытаний подтвердили соответствие между расчетными и экспериментальными данными, а также позволили достигнуть высоких показателей по выходу основного продукта – сложных эфиров жирных кислот и спиртов С1 и С2, который вышел на уровень до 98,2%. Подтверждается возможность диверсификации продукции за счет использования в качестве реагентов разных спиртов.

Результаты приведенного исследования могут быть полезными для других технологий органического синтеза. Показаны пути гомогенизации реакционных систем, позволяющие переводить технологические процессы из диффузионного в кинетический режим, возможность перерабатывать разные виды однотипных отходов в рамках единого производства на основе модификаций технологической схемы, учитывающих особенности каждого вида сырья, широкого использования расчетных данных на основе алгоритма математического моделирования, специально адаптированного применительно к особенностям перерабатываемого сырья.

Способ очистки растительных масел от примеси FFA экстракцией этанолом в эмульгированных системах может быть использован в пищевой промышленности.

Утилизация ЖО, относящихся к категории возобновляемых сырьевых ресурсов, призвана не только внести вклад в решение проблемы ресурсосбережения, но и должна способствовать сохранению здоровья людей за счет своевременного изъятия отработанных растительных масел из технологических сред пищевого производства.

## Список сокращений и условных обозначений

ЖО – жиросодержащие отходы

МТС – модификации технологической схемы

ПВХ – поливинилхлорид

ПАВ – поверхностно-активное вещество

РБ – реакторный блок

AlcOH – alcohol / спирт

ButOH – butanol / бутанол

EtLinA – ethyllinoleat / этиллинолеат

EtOH – ethanol / этанол

EtOIA – ethyloleat / этилолеат

FAE – fatty acid esters / сложные эфиры жирных кислот

FFA – free fatty acid / свободные жирные кислоты

Gly – glycerol / глицерин

LaurA – lauric acid / лауриновая кислота

LinA – linoleic acid / линолевая кислота

MeLinA – methylinoleat / метиллинолеат

MeOH – methanol / метанол

MeOIA – methyloleat / метилолеат

OIA – oleic acid / олеиновая кислота

PalmA – palmitic acid / пальмитиновая кислота

PropOH – propanol / пропанол

StA – stearic acid / стеариновая кислота

TAG – triacylglycerides/ триацилглицериды /триглицериды

UNIFAC-mod – модифицированный метод моделирования на основе расчета по модели UNIFAC

## Список литературы

1. Encinar, J.M. Ethanolysis of using frying oil. Biodiesel preparation and characterization. / J.M. Encinar, J. F. Gonzalez, A. Rodrigues-Reinares. // Fuel Proc. Technol.– 2007.– Vol.88.– P. 513-522.
2. Marchetti, J.M. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. / J.M.Marchetti, V.U.Miguel, A.E. Errazu. // Fuel.– 2007.– Vol.86.– P. 906-910.
3. Lou, W.Y. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts / W.Y. Lou, M.N. Zong, Z.-Q. Duan // Technol.– 2008.– Vol. 99., No.18.– P.8752-8758.
4. Chen, J. Economic assessment of biodiesel production from wastewater sludge. / J. Chen, R.D Tyagi., Zhang X. Li. J., P. Drogui, F. Sun // Biores. Technol.– 2018.– Vol. 253.– P.41-48.
5. Miranda, A.C. Analysis of the costs and logistics of biodiesel production from used cooking oil in the metropolitan region of Campinas (Brazil). / A.C. Miranda, S.C. Silva Filho, E.B. Tambourgi, J. C. CurveloSantana, R.M. Vanalle, F. Guerhardt // Ren. and Sust. En. Rev.– 2018.– Vol. 88.– P.373-379.
6. Al-Widyan, M.I. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. / M.I. Al-Widyan, A.O. Al-Shyoukh. // Bioresour. Technol. –2002.– Vol.85.– P.253-256.
7. Atadashi, I.M. Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. / I.M. Atadashi, M.K. Arona, A.R. Abdul Aziz, N.M.N. Salaiman. // Renew. Sust. Energy Rev.– 2012.– Vol.16, No.5.– P. 3275-3285.
8. Berchmans, H. J. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas L.* seed oil with a high content of free fatty acids. / H. J. Berchmans, S. Hirata. // Bioresour. Technol.– 2008.– Vol.99, No.6.– P.1716-1721.
9. Zhang, J. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. / J. Zhang, L. Jiang. // Biores. Technol.– 2008.– Vol.99, No.18.– P.8995-8998.
10. Issariyakul, T. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. / T. Issariyakul, M.G. Kulkarni, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi. // Fuel Processing Technol.– 2007.– Vol.88.– P.429-436.
11. Sander A. The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality. / A. Sander, M.A. Koščak, D. Kosir, N. Milosavljević, J. Vucovic, L. Magic // Ren. En.– 2018.– Vol.118.– P.752-760.

12. Pollardo, A. A. Solvent effect on the enzymatic production of biodiesel from waste animal fat. / A.A. Pollardo, H. Lee, D. Lee, S. Kim, J. Kim // *Jour. Clean. Prod.*– 2018.– Vol.185.– P.382-388.
13. Kara, K. F. Biodiesel production from waste fish oil with high free fatty acid content from Moroccan fish-processing industries. / K. Kara, F. Ouanji, El M. Lotfi, M. El Mahi, M. Kacimi, M. Ziyad. // *Egypt. J. Petrol.*– 2017.– <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.010>
14. Kirubakaran, M. A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. / Kirubakaran M., Arul Mozhi Selvan V. // *Ren. and Sust. En. Rev.*– 2018.– Vol.82.– P.390-401.
15. Mondala, K. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges. / K. Mondala, H. Liang, H. Toghiani, R. Hernandez., T. French. // *Biores. Technol.*– 2009.– Vol.100.– P.1203-1210.
16. Tesser, R. Kinetics of free fatty acids esterification: batch and loop reactor modeling. / R. Tesser, L. Casale, D. Verde, M. Di Serio, E. Santacesaria. // *Chem. Eng. J.*– 2009.– Vol.154.– P.25-33.
17. Supple, B. The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl esters. / B. Supple, R. Holward-Hildige, E. Gonzalez-Gomez, J.J. Leahy // *J. Am. Oil Chem. Soc.*– 2002.– Vol. 79, No.2.– P.175-178.
18. Phan, A.N. Biodiesel production from waste cooking oils / A.N. Phan, T. M. Phan // *Fuel.*– 2008.– Vol. 87.– P.3490-3496.
19. Canakci, M. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. / M. Canakci, J.V. Gerpen. // *Trans ASAE.*– 2001.– Vol.44, No.6.– P.1429-1436.
20. Lam, M.K. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. / M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed // *Biores. technol. advances.*– 2010.– V.28.– P.500-518.
21. Тхи, Ч.Н. Способ получения биодизеля из жиросодержащих рыбных отходов методом проведения реакции переэтерификации. / Ч. Н. Тхи, М. Д. Мукатова, Н. А. Киричко. // *Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство.*– 2011.– №1.– С.152-157.
22. Мукатова, М. Д. Обоснование и разработка технологии производства биодизеля из жиросодержащих рыбных отходов. / М. Д. Мукатова, Ч. Н. Тхи. // *Вестник АГТУ. Сер.: Рыбное хозяйство.*– 2012.– №2.– С.158-163.
23. Пожидаев, В. М. Определение степени конверсии продуктов микробиологического синтеза в биодизель методом газовой хроматографии. / В. М. Пожидаев, Я. Э. Сергеева, К. В. Горин, Г. У. Бадранова, П. М. Готовцев, А. В. Борголов, Р. Г. Василев. // *Журнал аналитической химии.*– 2016.– Т.71, № 6.– С.653–659.

24. Темнов, М.С. Кинетика и аппаратно-технологическое оформление процессов получения эфиров жирных кислот: автореф. дис. ...канд.тех. наук : 05.17.08 и 03.01.06 / Темнов Михаил Сергеевич.– М., 2017. – 16 с.
25. Чернова, Н.И. Проблемы получения биотоплива третьего поколения: воздействие стрессоров на накопление нейтральных липидов в сине-зеленых водорослях (цианобактериях) / Н.И. Чернова, С.В. Киселева, С.И. Зайцев. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология».– 2014.– №12.– С.70–83.
26. Хак, И. Сравнительный анализ биомассы *cladophora, spirogyra u oedogonium* как источника получения метиловых эфиров жирных кислот. / И. Хак, А. Мухаммед, Ю. Хамид. // Прикладная биохимия и микробиология.– 2014.– Т.50, № 1.– С.80–84.
27. Сольяшинова, О.А. Получение биодизеля из отработанного подсолнечного масла. / О.А. Сольяшинова, Р.А. Тоньшев // Вестник НЦ БЖД.– 2016.,– № 1(27).– С.141-144.
28. Balat, M. Prospects for worldwide biodiesel market development // Energy Sources.– 2009.– V.4.– P.48-58.
29. Гришкова А.А. Сотрудничество России и стран БРИКС в области возобновляемой энергетики: биотоплива // Российский внешнеэкономический вестник.– 2015.– №2.– С.22-29.
30. Белякова, А.В. Применение синтетических эфиров высших жирных кислот для экстрагирования листьев крапивы / А.В. Белякова, В.А. Вайнштейн, К.В. Маркова, Ю.Т. Демченко, Т.Х. Чибилев // Химико-фармацевтический журнал.– 2005.– Т.39, №11.– С.35-39.
31. Кисляк, О.А. Современные взгляды на возможности применения этиловых эфиров  $\omega$ -3-полиненасыщенных жирных кислот 90% в лечении и профилактике сердечно-сосудистых заболеваний и ХСН. Атмосфера / О.А. Кисляк, А.В. Стародубова // Новости кардиологии.– 2011.– №3.– С.28-32.
32. Плавинский, С.Л. Использование препарата высококонцентрированных этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот в профилактике осложнений после перенесенного инфаркта миокарда. Анализ стоимость-полезность / С.Л. Плавинский, Барина А.Н. // Кардиология.– 2018.– Т.58, №2.– С.77-82
33. Рогожкин, А.Е. Разработка нового катализатора о основ технологии переэтерификации растительных масел метанолом: дис. ...канд.хим. наук : 05.17.04 / Рогожкин Антон Евгеньевич.– Дзержинск, 2017. – 224 с.
34. Сафронов, С.П. Сложноэфирные пластифицирующие композиции из возобновляемого растительного сырья: автореф. дис. ...канд.хим. наук : 05.17.04 / Темнов Михаил Сергеевич.– Волгоград, 2016. – 24 с.

35. Ващенко, О.Г. Применение ПАВ на основе растительного сырья для обработки поверхности измельченного вулканизата / О.Г. Ващенко, М.В. Бурмистр // Вопросы химии и химической технологии.– 2012.– №4.– С.53-54.
36. Kulkarni, M.G. Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: a review / M.G. Kulkarni, A.K. Dalai // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2006.– Vol.–45.– P.2901-2913.
37. Тютюнников, Б.Н. Химия жиров / Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий и др.– М.: Колос, 1992.– 448с.
38. Jeong, G.-T. Production of biodiesel fuel by transesterification of rapeseed oil / G.-T. Jeong, D.-H. Park, C.-H. Kang, W.-T. Lee, C.-S. Sunwov, C.-H. Yoon, B.-C. Choi, H.-S. Kim, S.-W. Kim, U.-T. Lee. // *Applied Biochem. Biotechn.*– 2004.– Vol.113-116.– P.747-758.
39. Jeong, G.-T. Batch (one- and two-stage) production of biodiesel fuel from rapeseed oil / G.-T. Jeong, D.-H. Park. // *Applied biochemistry and biotechnology.*– 2006.– Vol.129-132.– P.668-679.
40. Fukuda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils / H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda. // *Biosci. Bioeng.*– 2001.– Vol.92, No.5.– P.405-416.
41. Musa, I.A. The effect of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process / Musa I.A. // *Egyptian journal of petroleum.*– 2016.– V.25.– P.21-31.
42. Helwani, Z. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review / Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim // *Fuel Proc. Technol.*– 2009.– Vol.90, No.12.– P.1502-1514.
43. Jha, M.K. Kinetics of transesterification on jatropha curcas oil to biodiesel fuel / M.K. Jha, A.K.Gupta, V. Kumar // *Proceedings of the world congress on engineering and computer science.*– 2007.– October 24-26.
44. Stamenkovic, O.S. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures / O.S. Stamenkovic, Z.B. Todorovic, M.L. Lazic, V.B. Veljkovic, D.U. Skala // *Bioresour. Technol.*– 2008.– Vol.99, No.5.– P.1131-1140.
45. Stamenkovic, O.S. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. / O.S. Stamenkovic, M.L. Lazic, Z.B. Todorovic, V.B. Veljkovic, D.U. Skala // *Bioresour. Technol.*– 2007.– Vol.98, No.14. P.2688-2699.
46. Bikou, E. The effect of water on the transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol / E. Bikou, A. Louloudi, N. Papayannakos // *Chem. Eng. Technol.*– 1999.– Vol.22.– P.70-75.
47. Aransiola, E.F. A review of current technology for biodiesel production: state of the art / E.F.Aransiola, T.V.Ojumu, O.O.Oyckola, T.F.Madzimbamuto // *Biomass and Bioenergy.*– 2014.– Vol.61.– P.276-297.

48. Casas, A. Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils / A. Casas, M.J. Ramos, J.F. Rodriguez, A. Perez // *Fuel proc. Technol.*– 2013.– Vol.–106.– P.321-325.
49. Jin, B. Lewis acid-catalyzed in situ transesterification/esterification of microalgae in supercritical ethanol / B. Jin, P. Xu Y. Duan, B. Wang, F. Wang, L. Zang // *Bioresour. Technol.*– 2014.– Vol.162.– P.341-349.
50. Sendzikiene, E. Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel / E. Sendzikiene, V. Makareviciene, P. Janulis, S. Kiys // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*– 2004.– Vol.–106.– P.–831-836.
51. Fukuda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils / H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda // *Biosci. Bioeng.*– 2001.– Vol.92, No.5.– P.405-416.
52. Berrios, M. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil / M. Berrios, J. Siles, M.A. Martin, A. Martin // *Fuel.*– 2007.– Vol.86.– P.2383-2388.
53. Aranda, D.A. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids / D.A. Aranda, R.T. Santos, N.C. Tapanes, A.L.D. Ramos, O.A.C. Antunes. // *Catal. Lett.*– 2008.– Vol.122, No.1-2.– P.20-25.
54. Banerjee, A. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production — A review / A. Banerjee, R. Chakraborty // *Resources Conservation and recycling.*– 2009.– Vol.53, No.9.– P.490-497.
55. Nye, M. J. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests / M. J. Nye, T. W. Williamson, W. Deshpande, J. H. Schrader, W. H. Snively, T. P. Yurkewich, C. L. French. // *JAOCs.*– 1983.– Vol. 60, No.8.– P.1898-1601.
56. Mao, V. The pseudo-single-phase, base-catalyzed transmethylation of soybean oil / V. Mao, S. K. Konar, D. G. B. Boocock // *JAOCs.*– 2004.– Vol.81, No.8.– P.803-808.
57. Doell, R. Kinetic parameters of a homogeneous transmethylation of soybean oil / R. Doell, S.K. Konar, D.G.B. Boocock // *JAOCs.*– 2008.– Vol.85, No.3.– P.271-276.
58. Boocock, D.G. Fast formation of high-purity methyl ester from vegetable oils / D.G. Boocock, S.K. Konar, V. Mao, C. Lee, S. Buligan // *JAOCs.*– 1998.– Vol.79, No.9.– P.1167-1172.
59. Guan, G. Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents / G. Guan, N. Sakurai, K. Kusakabe // *Chem. Eng. J.*– 2009.– Vol.146.– P.302-306.
60. Casas, A. Optimisation of the reaction parameters for fast pseudo single-phase transesterification of sunflower oil / A. Casas, C.M. Fernandez, M.J. Ramos, A. Perez, J. F. Rodrigues // *Fuel.*– 2010.– Vol.89, No.3.– P.650-658.

61. Dias, J.M. Production of biodiesel from acid waste lard / J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida // *Biores. Technol.*– 2009.– Vol.100, No.24.– P.6355-6361.
62. Chai, M. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry / M. Chai, Q. Tu, M. Lu, Y.J. Yang. // *Fuel Processing Technology.*– 2014.– Vol.125.– P.106-113.
63. Тютюнников, Б.Н. Технология переработки жиров. / Б.Н. Тютюнников, П.В. Науменко, И.М. Товбин, Г.Г. Фаниев.– М.: Изд.-во «Пищевая промышленность», 1970.– 652с.
64. Курдюков, А.И. Элементарные акты реакции некаталитической переэтерификации триглицеридов и их аналогов в условиях сверхкритических флюидов / А.И. Курдюков, А.Р. Габитова, Ф.М. Гумеров, Е.Н. Щфицеров, А.Ф. Мингалиев // *Бутлеровские сообщения.*– 2014.– Т.39, №9.– С.1-18.
65. Курдюков, А.И. Квантово-химическое изучение трансформаций триглицеридов. Часть 2. Элементарные акты реакции гидролиза триглицеридов и каталитическая роль интермедиатных аутентичных алифатических карбоновых кислот в формировании их метиловых эфиров в физических условиях сверхкритических флюидов / А.И. Курдюков, А.Р. Габитова, Ф.М. Гумеров, Е.Н. Офицеров, А.Ф. Мингалиев // *Бутлеровские сообщения.*– 2014.– Т.39, №9.– С.19-26.
66. Kusdiana, D. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment / D. Kusdiana, S. Saka // *Biores. Technol.*– 2004.– Vol.91, No.3.– P.289-295.
67. Isayama, Y. Biodiesel production by supercritical process with crude bio-methanol prepared by wood gasification / Y. Isayama, S. Saka // *Biores. Technol.*– 2008.– Vol.99, No.11.– P.4775-4779.
68. Мифтахова, Л.Х. моделирование реакции трансэтерификации рапсового масла и этанола в сверхкритических флюидных условиях в проточном реакторе непрерывного типа / Л.Х. Мифтахова, Р.А. Усманов, И.М. Абдулагатов, Ф.М. Гумеров, З.И. Зарипов, М.Г. Алишаев // *Вестник технологического университета.*– 2015.– Т.18, № 12.– С.19-22.
69. Lie, J. Production of biodiesel from sea mango (*Cerbera odollam*) seed using in situ subcritical methanol–water under a non-catalytic process / J.Lie, M. B. Rizkiana, F.E. Soetaredjo, Y.Ju, S. Ismadji. // *Inter. Jour. of Ind. Chem.*– 2018.– Vol.9, No.1.– P.59-59.
70. Самойлова, Ю.В. Применение иммобилизованной рекомбинантной липазы бактерии *geobacillus stearothermophilus g3* для получения метиловых эфиров жирных кислот / Ю.В. Самойлова, А.В. Пилигаев, К.Н. Сорокина, А.С. Розанов, С.Е. Пельтек, А.А. Новиков, Н.Р. Альмяшева, В.Н. Пармон // *Катализ в промышленности.*– 2015.– № 6.– С.90-96.

71. Royon, D. Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent / D. Royon, M. Daz, G. Ellenrieder, S. Locatelli // *Biores. Technol.*– 2007.– Vol.98.– P.648-653.
72. Yagiz, F. Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites / F. Yagiz, D. Kazan, A.N. Akin // *Chem.Engin.Jour.*– 2007.– Vol.134, No.1-3.– P.262-267.
73. Al-Zuhair, S. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase / S. Al-Zuhair, F.W. Ling, L.S. Jun // *Proc. Biochem.*– 2007.– Vol.42.– P.951-962.
74. Wang, Y. Preparation of macrospherical magnesia-rich magnesium aluminate spinel catalysts for methanolysis of soybean oil / Y. Wang, F. Zhang, S. Xu, L. Yang, D. Li, D.G. Evans, X. Duan // *Chem. Eng. J.*– 2008.– Vol.63.– P.4306-4312.
75. Shumaker, J.L. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts / J.L. Shumaker, C. Crofcheck, S.A. Tackett, E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, T. J. Toops // *Appl. Catal.*– 2008.– Vol.82.– P.120-130.
76. Шихалиев, Х.С. Гетерогенная система гидроксид калия / активированные уголь как катализатор в реакции переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла метанолом / М.Ю. Крысин, А.Ю. Потапов, А.В. Зорина, Н.В. Столповская // *Конденсированные среды и межфазные границы.*– 2013.– Т.15, № 4.– С.470-472.
77. Hamad, B. Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids / B. Hamad, R.O. Lopes de Souza, G. Sapaly, M.G.C. Rocha, P.G. Pries de Oliveira, W.A. Gonzalez, E.A. Sales, N. Essayem // *Catalysis Communications.*– 2008.– Vol.10, No.1.– P. 92-97.
78. Garcia, C.M. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia / C.M. Garcia, S. Teixeira, L.L. Marciniuk, U. Schuchardt // *Biores. Technol.*– 2008.– Vol.99, No.14.– P. 6608-6613.
79. Hajra, B. Optimal synthesis of methyl ester of Sal oil / B. Hajra, A.K. Pathak, C. Guria // *Int. J. Ind. Chem.*– 2014.– Vol.5, No.3-4.– P.95-106.
80. Mohsen-Nia, M. De-acidification of sunflower oil by solvent extraction: (Liquid+liquid) equilibrium data at T=(303.15 and 313.15) K. / M. Mohsen-Nia, A. Khodayari // *J. Chem. Thermodynamics.*– 2008.– V.40.– P.1325–1329.
81. Oliveira, M.B. Modeling phase equilibria relevant to biodiesel production: a comparison of  $gE$  models, cubic EoS, EoS –  $g^E$  and association EoS / M.B. Oliveira, V. Ribeiro, A.J. Queimada, J.A.P. Coutinho // *Industrial and engineering chemistry research.*– 2011.– V.50.– P.2348-2358.

82. Samarov, A.A. Chemical equilibrium and liquid-phase splitting in acetic acid + n-propanol + n-propyl acetate + water system at 293.15 and 353.15 K / A.A. Samarov, M.A. Toikka, P.V. Naumkin, A.M. Toikka // *Theoret. Found. of Chem. Eng.*– 2016.– Vol.50, №5.– С. 739.
83. Campanella, A. Partitioning of carboxylic acid between oil and water phases. Experimental, correlation and prediction / A. Campanella, B.A. Mandagaran, E.A. Campanella // *J. Am. Oil. Soc.*– 2009.– V.86.– P.513-519.
84. Kuramochi, H. Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel / H. Kuramochi, K. Maeda, S. Kato, M. Osako, K. Nakamura, S. Sakai // *Fuel.*– 2009.– V.88.– P.1472
85. Ferreira, O. Extension of the A-UNIFAC model to mixtures of cross- and self-associating compounds / O. Ferreira, E.A. Macedo, S.B. Bottini // *Fluid Phase Equilibria.*– 2005.– №227.– P.165.
86. Magnussen, T. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria / T. Magnussen, P. Rasmussen, A. Fredenslund // *Ind. Eng. Chem. Process. Dev.*– 1981.– №20.– P. 331.
87. Batista, E. Prediction of liquid-liquid equilibrium for system of vegetable oils, fatty acids and ethanol / E. Batista, S. Monnerat, L. Stragevitch, C.G. Pina, C.B. Goncalves, A.J.A. Meirelles // *J. Chem. Eng. Data.*– 1999.– №44.– P.1365.
88. Noriega, M.A. Liquid-liquid equilibrium for biodiesel – glycerol – methanol or ethanol system using UNIFAC correlated parameters / M.A. Noriega, P.C. Narvaez, A.D. Imbachi, J.G. Cadavid, A.C. Habert // *Energy.*– 2016.– V.111.– P.841.
89. Bessa, L.C.B.A. A new UNIFAC parameterization for the prediction of liquid-liquid equilibrium of biodiesel system / L.C.B.A. Bessa, M.C. Ferreira, C.R.A. Abreu, E.A.C. Batista, A.J.A. Meirelles // *Fluid Phase Equilibria.*– 2016.– №425.– P.98.
90. Roosta, A. New group interaction parameters of the UNIFAC model for the solubility of water in fatty acid methyl esters and biodiesel / A. Roosta // *Fuel.*– 2018.– Vol.79, No.15.– P.339-344.
91. Mengarelli, C. Activity coefficients of associating mixtures by group contribution / C. Mengarelli, E.A. Brignole, S.B. Bottini // *Fluid Phase Equilibria.*– 1999.– №163.– P.195.
92. Barreau, A. Measurements of liquid-liquid equilibria for a methanol + glycerol + methyl oleat system and prediction using group contribution statistical associating fluid theory/ A. Barreau, I. Brunella, J.-C. Hemptinne, V. Coupard, X. Canet, F. Rivollet // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2010.– V.49, №12.– P.5800.
93. Диэлектрическая проницаемость некоторых материалов [Электронный ресурс] // База знаний – Электрон. 2014.– Режим доступа: <http://rusautomation.ru/dielektricheskaya-pronicaemost>.

94. Корицкий, Ю.В. Основы физики диэлектриков: Учебник для электромеханических техникумов / Ю.В. Корицкий.– М.: Энергия, 1979.– 248с.
95. Fredenslund, A. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures / A. Fredenslund, R. L. Jones, J. M. Prausnitz. // *AIChE Journal*.– 1975.– V.21, №6.– P.1086.
96. Gmehling, J., A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties / J. Gmehling, J. Li, M. Schiller // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 1993.– V.–32.– P.178.
97. Poling, B.E. The properties of gases and liquids. Fifth edition. / B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell.– New York: Me Grow – Hill Companies, 2004.– 803p.
98. Уейлес, С. Фазовое равновесие в химической технологии: пер. с англ. / С. Уейлес.– М.: Мир, 1989.– 304с. – 1 т.
99. Toikka, M.A. Splitting of the liquid solution and the compositions of liquid phases in the water-n-propanol-n-propyl acetate system at 293.15, 303.15, AND 313.15K / M.A. Toikka, N.S. Tsvetov, A.M. Toikka // *Theoret. Found. of Chem. Eng.*– 2011.– Т.45, №4.– С.429.
100. Пермякова, И.А. Алгоритм расчета фазовых равновесий в системах, включающих высшие жирные кислоты, триацилглицерины и низкомолекулярные спирты / И.А. Пермякова., В.В. Вольхин, Д.А. Казаков, Н.С. Воронина // *Теоретические основы химической технологии.*– 2018.– Т.52, № 6.– С.676-688.
101. Пермякова, И.А. Влияние стеариновой кислоты на фазовое равновесие в системе триацилглицериды – этанол – стеариновая кислота / И.А. Пермякова, В.В. Вольхин, Е.А. Сухопечева, И.Ю. Зоричев, Н.С. Воронина, Д.А. Казаков // *Бутлеровские сообщения.*– 2013.– Т.36, № 10.– С. 90-97.
102. Пермякова, И.А. Моделирование фазового равновесия жидкость-жидкость в системах триацилглицериды – жирная кислота – этанол / И.А. Пермякова, Д.А. Казаков, В.В. Вольхин, Н.С. Воронина, И.Ю. Зоричев // *Бутлеровские сообщения.*– 2015.– Т.43, № 8.– С. 75-83.
103. Permyakova, I.A. Phase Equilibria in Triacylglycerols – Ethanol – Oleic Acid – Athyl Oleate Quasi-Quaternary System/ I.A. Permyakova, V.V. Vol'khin D.A. Kazakov, K. Kaczmarski, O.S. Kudryashova, E.A. Sukhoplecheva // *Euras. Chem.-Technol. Jour.*– 2014.– V.16.– P. 257-264.
104. Пермякова, И.А. Влияние кислотности среды на фазовое состояние систем, включающих триглицериды, высшие жирные кислоты и низкомолекулярные одноосновные спирты. / И.А. Пермякова, Е.А. Касаткина, Г.В. Леонтьева, В.В. Вольхин // *Бутлеровские сообщения.*– 2017.– Т.52, №10.– С.74.
105. Пат. 2625676 С1 Российская федерация, МПК С11В 7/00, С11С 1/00. Способ экстракции жирных кислот из масел [текст] / Пермякова И.А., Воронина Н.С., Казаков Д.А.,

Вольхин В.В.; заявитель и патентообладатель Пермский национальный исследовательский политехнический университет.– №2016115282; заявл. 19.04.2016. опубл. 18.07.2017, Бюл. №20.

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

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

108. Canakci, M. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties / M.Canakci, H.Sani. // J. Ind. Microbiol. Biotechnol.– 2008.– Vol.35.– P.431-441.

109. Demirbas, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats / A. Demirbas // Energy conversion and management.– 2008.– Vol.49.– P.125-130.

110. Maddikeri, G.L. Intensification approaches for biodiesel synthesis from waste cooking oil: a review / G.L. Maddikeri, A.B. Pandit, P.R. Gogate. // Ind. Eng. Chem. Res.– 2012.– Vol.51.– P.14610-14628.

111. Shen, Y.H. Design and control of biodiesel production processes with phase split and recycle in the reactor system / Y.H. Shen, J. K. Cheng, J.D. Ward, C.C. Yu. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng.– 2011.– Vol.42, No.5.– P.741-750.

112. Klofutar, B. The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: Mass-transfer and kinetics in a laboratory bath reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup / B. Klofutar, J. Golab, B. Likozar, C. Klofutar, E. Zagar, I. Poljanseu // Biores. Technol.– 2010.– Vol.101.– P.3333-3344.

113. Marchetti, J.M. Production of biodiesel from acid oil using sulfuric acid as catalyst: kinetics study / J.M.Marchetti, M.N.Pedernera, N.S. Schbib. // Int. Jour. Of Low-Carbon Technol.– 2011.– Vol.6.– P.38-43.

114. Santacesaria, E. Kinetics and mass transfer of free fatty acids esterification with methanol in a tubular packed bed reactor: a key pretreatment in biodiesel production / E. Santacesaria, K. Tesser, M.D. Serio, M. Guida, D. Guetano, A.G. Agreda. // Ind. Eng. Chem. Res.– 2007.– Vol.46, No.15.– P.5113-5121.

115. Park, J.-Y. Biodiesel production with one-phase reaction / J.-Y. Park, D.-K.Kim, Z.M.Wang, J.-S. Lee // Appl. Biochem. Biotechnol.– 2009.– Vol.154.– P.246-252.

116. Meher, L.C. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review / L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik // *Renew. and Sust. Energy Rev.*– 2006.–Vol.10.– P.248-268.
117. Canakci M., Gerpen J.V. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. ASAE.*– 1999, Vol. 42(5).– 1203-1210.
118. Meneghetti, S.M.P. Biodiesel from Castor Oil: A comparison of Ethanolysis versus methanolysis / S.M.P. Meneghetti, M.R. Meneghetti, C.R. Wolf, E.C. Silva, G.E.S. Lima, L. de Lirasieva, T.M. Serra, F. Canduro, L.G. de Oliveira // *Energy and fuel.*– 2006.– Vol.20.– P.2262-2265.
119. Иоффе, И.Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии: Учебник для техникумов / И.Л. Иоффе.– Л.:Химия, 1991.– 352 с.
120. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Г.С. Борисов, В.П. Брыков, Ю.И. Дытнерский и др.; под ред. Ю.И. Дытнерского.– 2-е изд., перераб. и доп.– М.: Химия, 1991.– 496 с.
121. Бутов, Г.М. Расчеты химических реакторов Часть 2. Учебное пособие / Г.М. Бутов, Г.Р. Гаджиев, К.Р. Саад.– Волгоград: ВолгГТУ, 2007.– 54с.

## Приложение А. Уравнения коррекции КГВ при варьировании состава основных компонентов систем

*Коррекция КГВ при варьировании состава FFA.* Коррекция при образовании водородных связей в исследованных системах образование водородных связей возможно для пар групп:  $\text{OH} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}$ . Взаимному растворению компонентов способствует превышение энергии кроссассоциации над энергией самоассоциации, что отражает поправка  $a_{mn}^{\text{H-bond}}$ . В соответствии со значениями энергетических параметров само- и кроссассоциации  $E/k$  и  $k$  (таблица 5) представленные в исследованных системах пары групп можно расположить в ряд в последовательности уменьшения этих параметров:



Из них пара  $\text{OH} \rightarrow \text{OH}$  участвует в самоассоциации, остальные – в кроссассоциации. Если принять величину  $E/k$  самой слабой с позиции водородных связей пары  $\text{COOR} \rightarrow \text{OH}$  за единицу, то значение  $E/k$  остальных пар можно выразить как относительную величину  $h$ , показывающую, во сколько раз энергетический параметр  $E/k$  данной пары больше. По величине  $h$  можно определить пары групп, которые оказываются доминирующими в конкретной системе. Для каждой такой пары групп выделяют наиболее вероятные альтернативные (конкурирующие) пары групп, также образующие Н-связи. Значения коэффициентов  $h$  для основных пар групп и конкурирующих с ними пар групп (обозначены  $h'$ ) представлены в таблице А1.

Таблица А1. Коэффициенты  $h$  и  $h'$  для вычисления значений  $a_{mn}^{\text{H-bond}}$

Основная пара групп	Относительный коэффициент, $h$	Конкурирующая пара групп	Относительный коэффициент, $h'$	Разность $h - h'$
$\text{OH} \rightarrow \text{COOH}$	1,83	$\text{OH} \rightarrow \text{OH}$	1,58	0,25
		$\text{COOR} \rightarrow \text{COOH}$	1,47	0,36
		$\text{COOR} \rightarrow \text{OH}$	1,00	0,83
$\text{COOR} \rightarrow \text{COOH}$	1,47	$\text{OH} \rightarrow \text{COOH}$	1,83	-0,36
		$\text{OH} \rightarrow \text{OH}$	1,00	0,47
$\text{COOR} \rightarrow \text{OH}$	1	$\text{OH} \rightarrow \text{COOH}$	1,83	-0,83
		$\text{OH} \rightarrow \text{OH}$	1,58	-0,58
		$\text{COOR} \rightarrow \text{COOH}$	1,47	-0,47
$\text{OH} \rightarrow \text{OH}$	1,58	$\text{OH} \rightarrow \text{COOH}$	1,83	-0,25

Доминирующая роль основной пары групп снижается по мере уменьшения величины разности  $h - h'$ . Так, самоассоциация спирта характеризуется  $h - h' = 1,58$  (пара групп  $\text{OH} \rightarrow \text{OH}$ ) и позволяет сохранить доминирующую роль лишь для пары  $\text{OH} \rightarrow \text{COOH}$  ( $h - h' = 0,83$ ), что делает возможным представить кроссассоциацию для нее как доминирующий процесс при

растворении FFA в спиртовой фазе. Именно на основе этой пары необходимо вводить поправку  $a_{mn}^{\text{H-bond}}(\text{cor})$ .

Особенность расчета поправки  $a_{mn}^{\text{H-bond}}(\text{cor})$  заключается в том, что ее величину удобно представить как долю от базового КГВ ( $a_{ij}^0$ ), используя поправочный коэффициент  $h$ :

$$a_{mn}^{\text{H-bond}} = |a_{mn}^0| \cdot h \quad (\text{a1})$$

Например, в качестве базового значения  $a_{mn}^0$  принято значение КГВ из работы [94]. Коррекция значения  $a_{mn}^0$  требуется, так как в базовой работе моделирование не охватывает системы с высшими жирными кислотами и триглицеридами. Базовый КГВ для пары групп  $\text{OH} \rightarrow \text{COOH}$  составляет -104, а соответствующий коэффициент  $h$  равен 1,83 (таблица А1). Тогда по уравнению (a1) получаем  $a_{mn}^{\text{H-bond}}(\text{cor}) = |-104| \times 1,83 = 190,32$ . Итоговый коэффициент  $a_{mn}$  для данной пары групп вычисляем по уравнению (11) и получаем  $a_{mn} = a_{mn}^0 + a_{mn}^{\text{H-bond}}(\text{cor}) = (-104) + 190,32 = 86,32$ .

Значения  $a_{mn}$  для других пар групп ( $\text{COOR} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{COOR} \rightarrow \text{OH}$ ), не выделенных в категорию доминирующих, берутся равными значениям, представленным в базовом источнике без их коррекции.

*Дисперсионные взаимодействия* усиливаются при увеличении длины углеводородного радикала в молекулах органических соединений. В этом случае потенциальными парами групп для корректировки  $a_{mn}$  являются пары  $\text{CH} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{CH} \rightarrow \text{OH}$ ,  $\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}$ . Соответственно, доминирующим процессом в рассматриваемых системах может стать высаливание из спиртовой фазы соединений с большим углеводородным радикалом. Из трех выше приведенных потенциальных пар групп только пара  $\text{CH} \rightarrow \text{OH}$  отражает взаимодействие углеводородных радикалов и спирта, поэтому поправки для базовых значений КГВ следует ввести для этой пары. Практика расчетов показала, что корректировку КГВ в этом случае следует проводить для пары  $\text{OH} \rightarrow \text{CH}$ , то есть против правила старшинства пар групп. При выполнении расчета учитывается число углеводородных звеньев в составе молекулы:  $Z_C = Z_{\text{CH}} + Z_{\text{CH}_2} + Z_{\text{CH}_3}$ .

В результате статистической обработки полученных в данной работе экспериментальных данных и базовых значений КГВ, для насыщенной углеводородной цепи вклад каждого звена во взаимодействие можно оценить в 73 единицы по шкале, используемой в UNIFAC. Это позволяет вычислить непосредственно поправку  $a_{mn}^{\text{Disp}}(\text{cor})$  к базовой величине  $a_{mn}^0$ :

$$a_{mn}^{\text{Disp}}(\text{cor}) = (z_C^0 - z_C) \cdot 73 \quad (\text{a2})$$

При выборе базовых КГВ из работы [87] получаем для StA  $a_{mn}^{\text{Disp}}(\text{cor}) = (14,2 - 16,22) \times 73 = -147,46$  и для лауриновой кислоты  $a_{mn}^{\text{Disp}}(\text{cor}) = (14,2 - 11,03) \times 73 = 231,41$ . Для олеиновой кислоты образца О1А<sub>71</sub>  $a_{mn}^{\text{Disp}}(\text{cor}) = (14,2 - 14,32) \times 73 = -8,76$ , и образца О1А<sub>66</sub>  $a_{mn}^{\text{Disp}}(\text{cor}) = (14,2 - 14,55) \times 73 = -25,55$ . Для образцов олеиновой кислоты поправка оказывается мала, поскольку

длина насыщенных фрагментов углеводородного радикала олеиновой кислоты почти совпадает с длиной радикалов кислот по базовой работе [87].

*Корректировка с учетом различия в конформации радикалов FFA.* Потенциальными парами групп, для которых может проявиться роль конформации, являются пары  $\text{CH}=\text{CH} \rightarrow \text{COOH}$ ,  $\text{OH} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}$ ,  $\text{CH} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}$ . Но влияние конформации молекул FFA на их высаливание из спиртовой фазы ограничивается лишь парой групп  $\text{OH} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}$ . Для других пар групп взаимодействия не являются доминирующими и в коррекции не нуждаются. Необходимость введения поправки  $a_{mn}^{\text{Conf}}(\text{cor})$  подтверждена результатами экспериментов при парных взаимодействиях  $\text{OH} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}$  (для всех FFA) и  $\text{CH}=\text{CH} \rightarrow \text{OH}$  (для насыщенных FFA).

Двойные связи приводят к появлению изгибов углеводородной цепи и соответствующему уменьшению эффективной длины углеводородного радикала при его вступлении в межмолекулярное взаимодействие за счет дисперсионных сил. Величина поправки  $a_{mn}^{\text{Conf}}(\text{cor})$  определяется долей в смеси FFA насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, а для ненасыщенных жирных кислот учитывается также число двойных связей в их молекуле. Для вычисления  $a_{mn}^{\text{Conf}}(\text{cor})$  предложено уравнение:

$$a_{mn}^{\text{Conf}}(\text{cor}) = (\omega_m - \omega_m^0)m + (\omega_p - \omega_p^0)p + (\omega_n - \omega_n^0)(-n) \quad (\text{a3})$$

где  $\omega$  и  $\omega^0$  – массовые доли FFA в моделируемом и выбранном в качестве базового образцах;  $m$ ,  $p$  и  $n$  – подстрочные индексы, указывающие на число в молекуле кислоты одной, двух (и более) или отсутствие двойных связей. Соответственно, для FFA  $m = -0,077$ ,  $p = 51,810$  и  $n = 0,847$ . Так, в образце ОIА<sub>71</sub> по данным анализа содержится в среднем 78,1% мононенасыщенных кислот, 9,0% полиненасыщенных и 11,1% насыщенных. Эти же величины по базовой публикации равны соответственно 88,0%, 5,1%, 6,9%. Тогда для ОIА<sub>71</sub>  $a_{mn}^{\text{Conf}} = (78,1 - 88,0)(-0,077) + (9,0 - 5,1)51,810 + (11,1 - 6,9)(-0,847) = 199,26$ . Аналогично выполняется расчет для других жирных кислот.

Если в моделируемом образце в молекулах жирных кислот отсутствуют двойные связи, то поправку  $a_{mn}^{\text{Conf}}(\text{cor})$  для пары  $\text{CH}=\text{CH} \rightarrow \text{OH}$  при высаливании FFA из спиртовой фазы вычисляют с помощью сокращенного уравнения:

$$a_{mn}^{\text{Conf}}(\text{cor}) = (\omega_n - \omega_n^0)(-n') \quad (\text{a4})$$

где  $n' = -7.86$ .

*Полярность жидких неэлектролитов* как фактор, влияющий на их взаимную растворимость, может быть рассмотрена в рамках парных дисперсионных взаимодействий. Но для оценки взаимной растворимости неэлектролитов можно ограничиться значениями их диэлектрических проницаемостей  $\epsilon$ , а именно величиной  $\Delta\epsilon$ . Вместе с тем, для систем, рассмотренных в данной работе, величина  $\Delta\epsilon$  становится доминирующим фактором только во

второй области составов контактирующих растворов (рисунок 3) и поэтому необходимость в поправке  $a_{mn}^{Pol(cor)}$  при моделировании не возникает. Расчет полярности растворов неэлектролитов с использованием уравнения Лихтенеккера рассмотрен в разделе по полярности среды.

Все пары групп, которые не были откорректированы в соответствии с вышеизложенными закономерностями, могут характеризоваться базовыми значениями КГВ, взятыми без изменений из традиционных моделей.

*Коррекция КГВ при варьировании состава TAG.* В условиях варьирования состава TAG и постоянства состава FFA и спирта наибольшее внимание следует уделить корректировке КГВ тех пар групп, которые ответственны за взаимодействие компонентов TAG–FFA и TAG–AlcOH, в то время как взаимодействие групп компонентов FFA–AlcOH должно оставаться на одинаковом уровне вне зависимости от состава масел.

При варьировании состава масел меняется их жирнокислотный состав, при этом самые большие перемены наблюдаются в изменении количества насыщенных и ненасыщенных радикалов, в то время как средняя длина радикалов TAG остается практически неизменной. По результатам расчета интегрального компонента средняя длина углеводородных радикалов для ряда масел примерно одинакова и составляет: 17,36 для оливкового, 17,61 для подсолнечного и 17,58 для льняного масел (таблица 6), в отличие от длины радикалов смесей жирных кислот. Следовательно, вариации длины углеводородных радикалов TAG, входящих в состав исследованных масел, не вносят доминирующий вклад во взаимодействия компонентов и нет необходимости их корректировать. При варьировании состава масел состав функциональных групп, участвующих в образовании водородных связей, не меняется, и поэтому дополнительные изменения КГВ при образовании водородных связей также не требуются.

Таким образом, при коррекции КГВ применительно к разным маслам требуется учет двух факторов, которые влияют на межмолекулярные взаимодействия, – это влияние конформации радикалов TAG в масляной фазе при взаимодействии TAG и FFA и в спиртовой фазе при взаимодействии TAG и AlcOH.

Для коррекции базовых КГВ с учетом разного состава TAG предложена операция, аналогичная коррекции КГВ при варьировании состава FFA:

$$a_{mn}^T = a_{mn}^0 + a_{mn}^{T(cor)} \quad (a5)$$

Для учета влияния состава TAG при расчете используют КГВ соответствующих пар групп.

**Корректировка КГВ с учетом различия в конформации радикалов TAG при взаимодействии TAG и FFA**

Близкие по составу радикалы жирных кислот и триглицеридов должны быть более склонными к взаимным дисперсионным взаимодействиям по сравнению с радикалами, значительно отличающимися по составу и структуре. Чем больше пространственных различий, тем в меньшей мере радикалы проявляют дисперсионные взаимодействия. Этот фактор необходимо учитывать при смене масел в ЖО.

К паре групп, отражающей различия конформации радикалов FFA и TAG, при проведении расчетов, отнесена формальная пара  $\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}$ . При корректировке КГВ величина поправки  $a^{\text{conf}T-F}_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}(\text{cor})}$  зависит от среднестатистического количества групп  $\text{CH}=\text{CH}$  в молекуле триглицерида  $q^T$  и количества таких же групп  $\text{CH}=\text{CH}$  в молекуле жирной кислоты  $q^F$ , которые фигурируют при расчете интегральных компонентов TAG и FFA. При этом для расчета КГВ предложено уравнение:

$$a^{\text{conf}T-F}_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}(\text{cor})} = -171,6 \cdot \left(\frac{q^T}{3} - q^F\right) - 211,1 \quad (R^2=0.997) \quad (\text{а6})$$

где  $q^T$  – среднестатистическое количество групп  $\text{CH}=\text{CH}$  в молекуле TAG, используемое при определении интегрального компонента,  $q^F$  – и аналогичное среднестатистическое количество групп  $\text{CH}=\text{CH}$  в молекуле FFA. Таким образом, при выборе базовых значений  $a^0_{\text{mn}}$  по [87] и образца ОIА<sub>71</sub> в качестве смеси жирных кислот поправка для КГВ составила для оливкового масла  $a^{\text{conf}TAG}_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}(\text{cor})} = -171,6 \cdot (2,776/3 - 0,961) - 211,1 = -204,98$ , для подсолнечного масла  $a^{\text{conf}TAG}_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}(\text{cor})} = -171,6 \cdot (4,681/3 - 0,961) - 211,1 = -313,95$  и для льняного масла  $a^{\text{conf}TAG}_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}(\text{cor})} = -171,6 \cdot (6,261/3 - 0,961) - 211,1 = -404,32$ . Отсюда по уравнению (а5) получаем итоговое значение КГВ для оливкового масла:  $a_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}} = a^0_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}} + a^{\text{conf}TAG}_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{CH}=\text{CH}(\text{cor})} = -2692,2 + (-204,98) = -2897,18$ . Аналогично рассчитываются значения КГВ для подсолнечного и льняного масла.

*Корректировка КГВ с учетом различия в конформации радикалов TAG при взаимодействии TAG и AlcOH.* Различия в конформации TAG становятся еще больше значительными при взаимодействии со спиртом. По аналогии с жирными кислотами при увеличении количества двойных связей в структуре радикалов TAG уменьшается их эффективная длина, в отношении межмолекулярного взаимодействия, в связи с чем ослабляется их высаливание из полярной спиртовой фазы. Поэтому при росте числа двойных связей в молекулах TAG увеличивается растворимость TAG в спирте. Аналогично увеличивается и растворимость спирта в масляной фазе. Среди пар групп, которые могут отвечать за взаимодействие TAG и AlcOH, что требует соответствующей поправки  $a^{\text{conf}T-A}_{\text{mn}}$ , можно выделить формальные пары групп  $\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}$  и обратную ей пару  $\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}$  против

правила старшинства. В данном случае рассматривается не прямое взаимодействие групп ОН и  $\text{CH}_2\text{COO}$ , поскольку это взаимодействие не является доминирующим, а данная пара лишь формально отражает взаимодействие триглицеридов ( $\text{CH}_2\text{COO}$ ) и спиртов (ОН). Практика расчетов показала, что корректировка КГВ обратной пары  $\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}$  более всего влияет на результаты моделирования в масляной фазе, а основной пары  $\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}$  сказывается на результатах расчетов в спиртовой фазе. Поэтому КГВ этих пар одинаково нуждаются в корректировке.

При корректировке КГВ пары  $\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}$  величина поправки  $a^{\text{conf}T-A}_{\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}(\text{cor})}$  зависит от среднестатистического количества групп  $\text{CH}=\text{CH}$  в молекуле триглицерида, которое определяется по результатам расчета интегрального компонента. Для расчета КГВ предложено уравнение:

$$a^{\text{conf}T-A}_{\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}(\text{cor})} = 28,56 \cdot q^T - 128,9 \quad (R^2=0,993) \quad (\text{a7})$$

где  $q^T$  – среднестатистическое количество групп  $\text{CH}=\text{CH}$  в молекуле TAG, рассчитываемое при определении интегрального компонента. Так, при выборе базовой работы [87] для оливкового масла поправка  $a^{\text{conf}T-A}_{\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}(\text{cor})} = 28,56 \cdot 2,776 - 128,9 = -49,62$ , для подсолнечного масла  $a^{\text{conf}T-A}_{\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}(\text{cor})} = 28,56 \cdot 4,681 - 128,9 = 4,79$ . В последнем случае величина поправки мала, поскольку в базовой работе используется кукурузное масло, близкое по количеству двойных связей в составе радикалов TAG. Для льняного масла  $a^{\text{conf}T-A}_{\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}(\text{cor})} = 28,56 \cdot 6,261 - 128,9 = 49,91$ . Тогда по уравнению (а5) итоговый КГВ для оливкового масла:  $a_{\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}} = a^0_{\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}} + a^{\text{conf}T-A}_{\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{COO}(\text{cor})} = 247,52 - 49,62 = 197,9$ . Аналогично рассчитываются итоговые КГВ для подсолнечного и льняного масла.

Более серьезная корректировка требуется для КГВ пары  $\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}$ , при этом величина поправки при взаимодействии  $a^{\text{conf}T-A}_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}(\text{cor})}$  зависит от числа двойных связей в интегральной молекуле TAG и пропорциональна базовой величине  $a^0_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}}$  по уравнению:

$$a^{\text{conf}T-A}_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}(\text{cor})} = (-0,197 \cdot (q^T)^2 + 1,275 \cdot q^T - 1,652) \cdot a^0_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}} \quad (\text{a8})$$

где  $q^T$  – среднестатистическое количество групп  $\text{CH}=\text{CH}$  в молекуле TAG, рассчитываемое при определении интегрального компонента. Так, например, при выборе базового коэффициента по [84]  $a^0_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}} = 511,19$  для оливкового масла  $a^{\text{conf}T-A}_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}(\text{cor})} = (-0,197 \cdot 2,776^2 + 1,275 \cdot 2,776 - 1,652) \cdot 511,19 = 188,8$ . При этом итоговый КГВ составляет  $a_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}} = a^0_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}} + a^{\text{conf}T-A}_{\text{CH}_2\text{COO} \rightarrow \text{OH}(\text{cor})} = 511,19 + 188,8 = 699,99$ .

Поскольку большинство КГВ, приведенных в литературе, предназначены для расчета смесей, содержащих низкомолекулярные органические компоненты, то варьирование состава спиртов С1-С4 не нуждается во введении поправок в значения КГВ.

## Приложение Б. Значение КГВ, вычисленные по UNIFAC-mod

Таблица Б1. КГВ ( $a_{mn}$ ), рассчитанные по UNIFAC-mod, для системы TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH

<b>n</b> <b>m</b>	<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	<b>CH=CH</b>	<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	<b>OH</b>	<b>COOH</b>
<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	-	86,02	232,1	986,5	663,5
<b>CH=CH</b>	-35,36	-	-149,18	1172,0	1000
<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	114,8	-3000	-	450	17,081
<b>OH</b>	130,85	-2250	247,52	-	70,196
<b>COOH</b>	315,3	194,32	-167,67	-424,31	-

Таблица Б2. КГВ ( $a_{mn}$ ), рассчитанные по UNIFAC-mod, для системы TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>71</sub> – EtOH

<b>n</b> <b>m</b>	<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	<b>CH=CH</b>	<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	<b>OH</b>	<b>COOH</b>
<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	-	86,02	232,1	986,5	663,5
<b>CH=CH</b>	-35,36	-	-149,18	1172,0	1000
<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	114,8	-3000	-	450	17,081
<b>OH</b>	148,4	-2250	247,52	-	70,196
<b>COOH</b>	315,3	194,32	-167,67	-424,31	-

Таблица Б3. КГВ ( $a_{mn}$ ), рассчитанные по UNIFAC-mod, для системы TAG<sub>Sun</sub> – LaurA<sub>98</sub> – EtOH

<b>n</b> <b>m</b>	<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	<b>CH=CH</b>	<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	<b>OH</b>	<b>COOH</b>
<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	-	86,02	232,1	986,5	663,5
<b>CH=CH</b>	-35,36	-	-149,18	524	-300
<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	114,8	-3150	-	2000	-750
<b>OH</b>	156,4	-2320	247,52	-	199
<b>COOH</b>	315,3	194,32	-167,67	-424,31	-

Таблица Б4. КГВ ( $a_{mn}$ ), рассчитанные по UNIFAC-mod, для системы TAG<sub>Sun</sub> – StA<sub>60</sub> – EtOH

<b>n</b> <b>m</b>	<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	<b>CH=CH</b>	<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	<b>OH</b>	<b>COOH</b>
<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	-	86,02	232,1	986,5	663,5
<b>CH=CH</b>	-35,36	-	-149,18	450	1000
<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	114,8	-3190	-	2000	-750
<b>OH</b>	10	-2800	247,52	-	70,196
<b>COOH</b>	315,3	-3620	-167,67	-424,31	-

Таблица Б5. КГВ ( $a_{mn}$ ), рассчитанные по UNIFAC-mod, для системы TAG<sub>Oilv</sub> – OIA<sub>71</sub> – EtOH

<b>m \ n</b>	<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	<b>CH=CH</b>	<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	<b>OH</b>	<b>COOH</b>
<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	-	86,02	232,1	986,5	663,5
<b>CH=CH</b>	-35,36	-	-149,18	1172,0	1000
<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	114,8	-2900	-	700	17,081
<b>OH</b>	156,4	-2250	200	-	70,196
<b>COOH</b>	315,3	194,32	-167,67	-424,31	-

Таблица Б6. КГВ ( $a_{mn}$ ), рассчитанные по UNIFAC-mod, для системы TAG<sub>Ln</sub> – OIA<sub>71</sub> – EtOH

<b>m \ n</b>	<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	<b>CH=CH</b>	<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	<b>OH</b>	<b>COOH</b>
<b>CH (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)</b>	-	86,02	232,1	986,5	663,5
<b>CH=CH</b>	-35,36	-	-149,18	1172,0	1000
<b>CH<sub>2</sub>COO</b>	114,8	-3100	-	-200	17,081
<b>OH</b>	156,4	-2250	300	-	70,196
<b>COOH</b>	315,3	194,32	-167,67	-424,31	-

## Приложение В. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH – EtOIA<sub>75</sub>

Для построения фазовой диаграммы четырехкомпонентной системе TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH – EtOIA<sub>75</sub> изучено пять сечений тетраэдра в интервале температур от 30 до 70°C. Всего построено 5 разрезов тетраэдра состава TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH – EtOIA<sub>75</sub>.

Для анализа зависимостей фазовых равновесий от соотношения двух соразтворителей OIA<sub>66</sub>:EtOIA<sub>75</sub> (%мас.) построено 5 изотерм растворимости при разных отношениях компонентов при 70°C. Для удобства представления все пять разных диаграмм изображены на одном треугольнике (рисунок В1). Выпуклый вид бинодальных кривых показывает, что данные смеси относятся к типу систем с верхней критической точкой. Как видно из диаграммы OIA<sub>66</sub> и EtOIA<sub>75</sub> при совместном присутствии ведут себя как гомогенизаторы в значительной мере независимо друг от друга, и общий эффект определяется примерно суммой вкладов каждого из них, но при этом эффект гомогенизатора несколько выше у OIA<sub>66</sub> по сравнению с EtOIA<sub>75</sub>

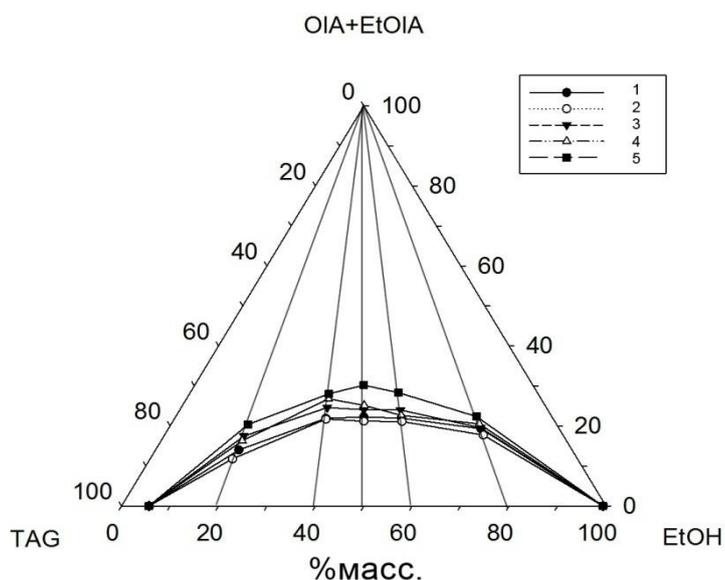


Рисунок В1. Изотермы растворимости разрезов тетраэдра при разных соотношениях в смеси двух гомогенизаторов OIA<sub>66</sub>:EtOIA<sub>75</sub> (%мас.): 1) 80:20, 2) 60:40, 3) 50:50, 4) 40:60, 5) 20:80 при 70°C

Чтобы проследить влияние температуры на фазовое состояние системы TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> + EtOH – EtOIA<sub>75</sub> при соотношении компонентов OIA:EtOIA 50:50 % мас., на рисунке В2 показана фазовая диаграмма, включающая бинодальные кривые при температурах от 30 до 70°C. При увеличении температуры области двухфазных смесей сокращаются и уменьшается количество необходимых гомогенизаторов. Так, если при 30°C четырехкомпонентная система гомогенна при содержании смеси OIA<sub>66</sub> и EtOIA<sub>75</sub> не менее 39%, то при нагревании до 70°C

достаточно 22%. Если в реакционной системе содержание TAG не превышает 5%, либо становится более 88%, то для достижения гомогенного состояния при 70°C достаточно содержания смеси OIA и EtOIA не более 10%.

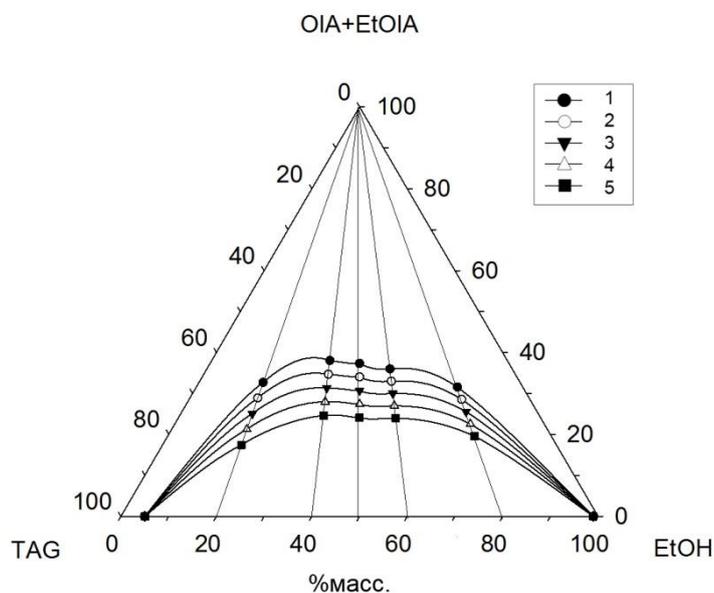


Рисунок В2. Треугольная диаграмма разреза тетраэдра при соотношении OIA<sub>66</sub>:EtOIA<sub>75</sub> 50:50%масс. и температурах 1) 30°C, 2) 40°C, 3) 50°C, 4) 60°C, 5) 70°C

На рисунке В3 представлены фазовые диаграммы четырехкомпонентной системы для температур 30 и 70°C. Большую часть объема тетраэдра состава занимает гомогенная область. АЕС и АДС – бинодальные кривые тройной системы TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH для температур 30 и 70°C, АФС и АВС – бинодальные кривые тройной системы TAG<sub>Sun</sub> – EtOIA<sub>75</sub> – EtOH для тех же температур. Область расслаивания ограничена поверхностью АFCEА при 30°C и АВСDA при 70°C и примыкает к граням тетраэдра TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH и TAG<sub>Sun</sub> – EtOIA<sub>75</sub> – EtOH. С повышением температуры двухфазная область на диаграмме сокращается по площади.

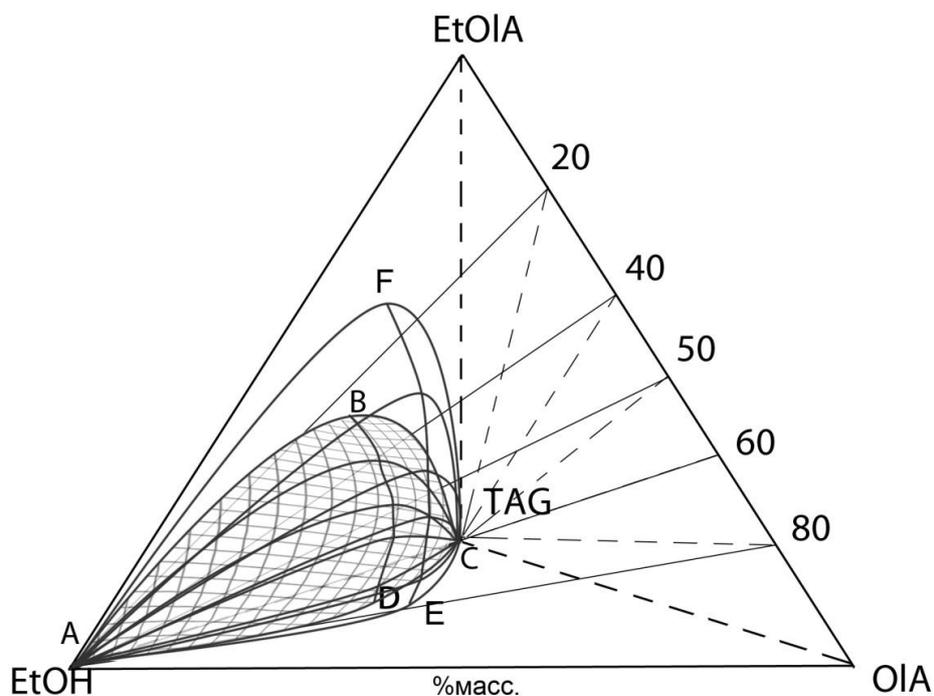


Рисунок В3. Фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы TAG<sub>Sun</sub> – OIA<sub>66</sub> – EtOH – EtOIA<sub>75</sub> при 30°C и 70°C

Эффект OIA<sub>66</sub> и EtOIA<sub>75</sub> как гомогенизаторов зависит от соотношения их в смеси. В случае высокого содержания OIA<sub>66</sub> (OIA:EtOIA 80:20 %масс.) для полной гомогенизации системы при температурах  $\geq 30^\circ\text{C}$  достаточно 30% смеси OIA<sub>66</sub> и EtOIA<sub>75</sub>. При увеличении доли OIA<sub>66</sub> в смеси гомогенная область на фазовой диаграмме увеличивается. Это связано с большей способностью OIA<sub>66</sub> по сравнению с EtOIA<sub>75</sub> проявлять эффект гомогенизации.

В рассматриваемой четырехкомпонентной системе из пары OIA<sub>66</sub> и EtOIA<sub>75</sub> более эффективный гомогенизатор – OIA<sub>66</sub>. EtOIA<sub>75</sub> как гомогенизатор также распределяется между фазами, но с меньшим значением коэффициента распределения. Он менее эффективен. Такой результат можно объяснить с позиции межмолекулярных взаимодействий, рассмотренных в разделах 3.1–3.2.

Межмолекулярные взаимодействия структурных групп могут проявляться в различных сочетаниях дисперсионных и полярных сил, водородных связей. В последнем случае различают протондонорную и протонакцепторную способности структурных групп. Молекулы чистых OIA и EtOIA мало различаются по числу парафиновых групп (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), содержат по одной группе CH=CH, но имеют разные группы COOH (OIA) и COO (EtOIA). Парафиновые группы способны участвовать в дисперсионных взаимодействиях, а группы CH=CH вносят некоторый вклад во взаимодействие за счет полярности и изменении конформации углеводородного радикала. Карбоксильные группы COOH способны участвовать в образовании водородных связей. Сложноэфирные группы COO, в отличие от карбоксильных групп COOH, не обладают

протонодонорной способностью. Если исходить из того, что TAG не содержит иных по сравнению с приведенным перечнем типов структурных групп, кроме одной СН, то можно прогнозировать более выраженное его взаимодействие с OIA за счет образования водородной связи между группами COO (TAG) и COOH (OIA). В то же время между молекулами TAG и EtOIA водородная связь не образуется, т.к. они содержат группы COO с одинаковой протоноакцепторной способностью. Следовательно, частичную растворимость EtOIA<sub>75</sub> в TAG<sub>Sun</sub> можно объяснить за счет дисперсионных взаимодействий.

Особенность EtOH как растворителя состоит в том, что его гидроксильные группы OH и короткий углеводородный радикал СН<sub>3</sub> способны участвовать во всех перечисленных типах взаимодействий. С одной стороны, это приводит к самоассоциации молекул спирта, и, с другой, определяет возможность перекрестной ассоциации за счет образования водородных связей групп OH спирта и групп COOH олеиновой кислоты, причем как за счет протонодонорных, так и протоноакцепторных взаимодействий со стороны обоих соединений. Группы COO не обладают протонодонорной способностью и их вклад в образование перекрестных водородных связей с EtOH ослабевает по сравнению с OIA, соответственно понижается способность растворяться в спирте.

Таким образом, OIA содержит в составе своей молекулы функциональные группы, позволяющие ей растворяться в TAG и EtOH. Соответственно коэффициент распределения OIA между фазами TAG и EtOH близок к единице, и она является достаточно эффективным гомогенизатором в этой системе. EtOIA растворяется более предпочтительно в фазе TAG за счет дисперсионного взаимодействия парафиновых групп, коэффициент распределения для него ниже единицы, и влияние на гомогенизацию выражено слабее, чем у OIA. По мере увеличения количества двойных связей в цепи радикалов в составе FAE эффективная длина радикалов сокращается, что благоприятно влияет на их взаимодействие с короткими радикалами спирта, поэтому растворимость эфиров ненасыщенных жирных кислот в спирте возрастает.

## Приложение Г. Дополнение к разделу физико-химических параметров при проведении технологической операции кислотнокатализируемой этерификации

В целом результаты проведенных экспериментов позволяют перейти к выбору оптимальных условий проведения кислотнокатализируемой этерификации с учетом возможного сочетания реакционно-массообменных процессов. На основе полученных экспериментальных данных желательно сформировать общий подход к выбору условий проведения кислотнокатализируемой этерификации FFA разными спиртами, позволяющий получать более высокие выходы целевого продукта реакции при минимальном реакционном времени, и выявить взаимосвязи между управляющими факторами и результатами взаимодействия FFA и AlcOH, которые в значительной мере определяются режимом проведения процесса. Такие зависимости более изучены для реакции переэтерификации в отличие от реакции этерификации, и, поскольку между этими реакциями есть сходство в условиях взаимодействия реагентов, целесообразно сопоставлять информацию, полученную при исследовании каждой из этих реакций.

Так, для процессов, сопровождающих реакцию переэтерификации, выявлены следующие режимы: контролируемый массопереносом, псевдогомогенный и лимитируемый кинетикой самой химической реакции [112]. Аналогичные режимы протекания процессов возможны и для реакции этерификации [114]. Каждый из выявленных режимов проведения процессов взаимодействия FFA и спиртов характеризуется своими особыми свойствами.

Режим, контролируемый межфазным переносом хотя бы одного из реагентов, проявляется в расслаивающихся системах смесей неэлектролитов. В данной работе расслаивающиеся системы при проведении реакции этерификации представлены, например, смесями FFA и MeOH или EtOH при мольном отношении 1:1 и 1:3 в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1% мас.). Если в подобных системах реагенты оказываются в разных фазах, то возникает необходимость в транспорте реагента через поверхность раздела фаз, а это обычно медленный процесс. Для реакции этерификации, контролируемой межфазным транспортом FFA, начальную скорость процесса можно оценить с помощью уравнения:

$$-\left. \frac{\partial [FFA]}{\partial t} \right|_{t=0} = k_L \cdot a([FFA]_S - [FFA]_0) , \quad (r1)$$

где  $k_L$  – коэффициент межфазного массопереноса FFA;  $[FFA]_S$  и  $[FFA]_0$  – концентрации FFA на пограничной поверхности раздела двух жидких фаз и в объеме фазы, выступающей в

качестве реакционного пространства, соответственно, при  $t=0$ , где  $t$  – время,  $a$  – удельная площадь поверхности раздела фаз.

Для кислотно-катализируемой реакции этерификации FFA метанолом получены низкие значения энергии активации, вплоть до  $E_a=13,3$  кДж/моль [50], что соответствует типичным процессам, которые контролируются межфазным транспортом реагента. Авторы публикации сделали вывод о диффузионных ограничениях для общей скорости процесса. Более интенсивное перемешивание смеси реагентов в диапазоне умеренных значений числа Рейнольдса может приводить к некоторому росту скорости массопереноса [50]. В данной работе энергия активации определена для реакции этерификации в гомогенных системах FFA–AlcOH, она имеет более высокие значения (от 30 до 64,5 кДж/моль), то есть соответственно можно ожидать смену режима процесса по сравнению с диффузионно-контролируемым процессом.

Более кардинальным решением проблемы межфазного транспорта реагентов, который возникает в расслаивающихся системах неэлектролитов, представляется перевод реакционной смеси в гомогенное состояние. Именно такой подход к интенсификации кислотно-катализируемой реакции этерификации FFA низкомолекулярными спиртами принят в качестве основного в данной работе. Если гетерогенная система переходит в гомогенное состояние, то наиболее вероятным становится процесс взаимодействия, контролируемый кинетикой химической реакции:

$$-\frac{d[FFA]}{dt} = k_1[FFA]^\alpha \cdot [AlcOH]^\beta, \quad (r2)$$

где  $k_1$  – константа скорости прямой реакции;  $[FFA]$  и  $[AlcOH]$  – концентрации FFA и AlcOH соответственно;  $\alpha$  и  $\beta$  – порядки реакции.

При большом избытке спирта в реакционной смеси наиболее вероятен псевдопервый порядок реакции [50]. Значения начальной скорости реакции  $\omega$ , моль/(л·ч), представленные в таблицах 35 и 36, отражают взаимодействия или в гомогенных системах, или в гомогенной фазе гетерогенной системы, и определяются концентрацией FFA,  $[FFA]$ , как реагента. Так, значения начальной скорости реакции повышаются с увеличением величины  $[FFA]_{t=0}$  и, наоборот, преимущественно уменьшаются при изменении мольного отношения  $OIA_{66}:AlcOH$  от 1:6 до 1:30 (системы в гомогенном состоянии), так как концентрация FFA в реакционной среде понижается за счет разбавления раствора (таблицы 35 и 36). Величина  $k_1$  также изменяется в зависимости от концентрации катализатора,  $C_{cat}$ , и температуры,  $T$ . Например, значения  $\omega$  и  $X_{FFA}$  возрастают при увеличении концентрации  $H_2SO_4$ , как катализатора (таблица 37). Однако

зависимость степени конверсии FFA,  $X_{\text{FFA}}$ , от реакционного времени  $\tau$ , имеет более сложный характер и ее следует рассматривать с учетом механизма взаимодействия.

Одновременно замечено увеличение выхода сложного эфира при использовании в качестве катализатора  $\text{CH}_3\text{OK}$  (не приводит к образованию воды) по сравнению с  $\text{KOH}$  (вода образуется). Реакционное время оказалось равным 1 ч в системе с метанолом и 5 ч в системе с этанолом. В данной работе реакционное время для реакции этерификации метанолом и этанолом установлено равным 0,16–0,18 ч и 5 ч соответственно. Это еще раз свидетельствует о более высокой эффективности метанола по сравнению с этанолом в реакциях этерификации и переэтерификации.

Энергия активации,  $E_a$ , для кислотно-катализируемой реакции этерификации FFA спиртами в гомогенных системах (таблица 40) имеет более высокие значения, чем для системы с диффузионными ограничениями [50]. Но значения  $E_a$  различаются для реакции этерификации в системах с разными спиртами. Более высокой величиной энергии активации выделяется реакция этерификации в гомогенной системе  $\text{OIA}_{66}:\text{MeOH}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $C_{\text{Cat}}=1$  %мас., мольное отношение  $\text{OIA}_{66}:\text{MeOH}$ , равное 1:30). Это означает, что в интервале температур от  $30^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$  (температурный интервал определения  $E_a$ ) наблюдается достаточно сильная зависимость скорости реакции от температуры, что может быть полезным при выборе температуры системы при проведении реакции этерификации. Для систем с другими спиртами температурная зависимость скорости реакции выражена в меньшей степени.

Результаты проведенного исследования не охватывают осуществления реакции этерификации в псевдогомогенном режиме. Если еще раз обратиться к уравнению (г2) и представить, что система при интенсивном перемешивании перейдет в эмульгированное состояние, это приведет к резкому увеличению величины  $a$ , что должно расширить возможности для межфазного транспорта реагентов. Но одновременно могут измениться транспортные свойства пограничного слоя двух жидких фаз, и соответственно величины  $k_L$ . Из литературных данных известно [62] и в данной работе подтверждено для системы  $\text{OIA}_{66}-\text{EtOH}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $C_{\text{Cat}}=1$  %мас.) при мольном отношении  $\text{OIA}_{66}:\text{EtOH}$ , равном 1:3, и температуре  $70^\circ\text{C}$ , что  $\text{EtOH}$  способствует образованию эмульсии. Трудность исследования составов фаз в такой системе не позволила сделать количественную оценку влияния процесса эмульгирования на результаты реакции этерификации.

Особую озабоченность вызывает влияние воды, как примеси в реакционных системах, на степень конверсии FFA при кислотно-каталитической этерификации. Для понимания природы этого влияния целесообразно ознакомиться с механизмом процессов, сопровождающих реакцию этерификации. Механизмы кислотно-катализируемой реакции этерификации и обратной реакции гидролиза сложных эфиров в классическом варианте рассмотрены в ряде

работ [108-111]. На основе результатов квантово-химического моделирования [64,65] в механизм реакции переэтерификации и гидролиза триглицеридов внесены изменения, подчеркивающие важную роль в процессах взаимодействия димерных и тримерных форм метанола, ассоциативной пары глицерин-вода, потенциально возможного промоторного эффекта жирных кислот. Поскольку в данной работе достижение высокого выхода продукта – сложных эфиров FFA и AlcOH являются целью разрабатываемого технологического процесса, а присутствие воды в реакционной смеси препятствует накоплению сложных эфиров, при рассмотрении механизмов взаимодействия основное внимание было уделено обратной реакции – гидролизу сложных эфиров.

Согласно классическому механизму реакции (рисунок Г1) кислотно-катализируемого гидролиза [Loudon, G.M. Organic chemistry. / G.M. Loudon.– Oxford, New York: Oxford University Press, 2002.– 1353 p.] в спиртовой среде, содержащей  $H_2SO_4$ , молекула сложного эфира протонируется по карбонильному кислороду и последний становится более сильным акцептором электронов. Несмотря на то, что  $H_2O$  является слабым нуклеофилом, в этих условиях она приобретает способность атаковать карбонильный углерод (I) (рисунок Г1) и затем теряет протон (II), чтобы образовать тетраэдрический интермедиат (III). Кстати в щелочных условиях карбонильный кислород не протонируется и в качестве нуклеофила вместо  $H_2O$  выступает ион  $OH^-$ . На следующих стадиях IV–V кислород группы  $-OR'$  (VI) дает протонированную карбоновую кислоту, которая существует в трех резонансно стабилизированных формах (на схеме оставлена одна из них), которая распадается с передачей протона молекуле воды и конечной формой становится жирная кислота (VII).

Механизм кислотно-катализируемой реакции этерификации жирных кислот спиртами (MeOH, EtOH) представлен в схематической форме на рисунке Г1. Элементарные стадии процесса обозначены римскими цифрами. На схеме использовали обозначения:  $R'$  – радикал спирта,  $R''$  – радикал карбоновой кислоты.

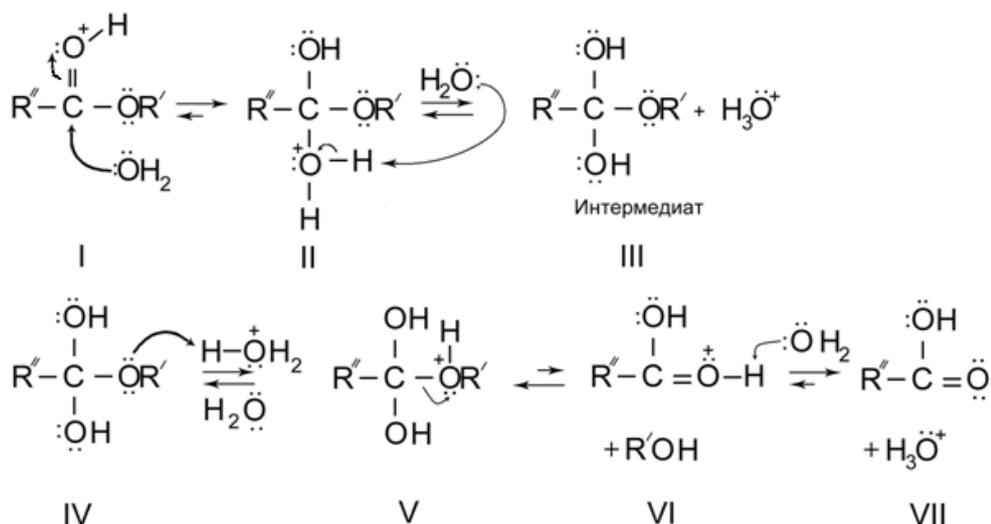


Рисунок Г1. Механизм кислотно-катализируемой реакции этерификации по [Loudon, G.M.]

На схеме показано, что все стадии многостадийного механизма обратимы, и это соответствует обратимости реакции в целом. Более короткими стрелками указаны медленные стадии, что свидетельствует в пользу низкой скорости в целом обратной реакции, выражающей гидролиз сложных эфиров жирных кислот и спиртов. Вода или ион  $H_3O^+$  участвует практически во всех стадиях процесса, что предопределяет важную роль  $H_2O$  при гидролизе сложных эфиров. Присутствие сильной кислоты ( $H_2SO_4$ ) в спиртовой среде также является необходимым условием для реакции гидролиза сложного эфира, так как процесс гидролиза в кислой среде начинается с протонирования карбонильного кислорода.

Реакция омыления в отличие от гидролиза является необратимой и представляет особую опасность для щелочно-катализируемой реакции переэтерификации триглицеридов. Поэтому в щелочной среде стремятся практически исключить присутствие воды. Ценным является то, что при проведении реакции переэтерификации в сверхкритическом метаноле присутствие воды (до 5% в условиях эксперимента) не сказывается на выходе сложного метилового эфира жирных кислот [64-65].

Для обратимой кислотно-катализируемой реакции этерификации и при неизбежном накоплении в системе воды, как продукта реакции, удастся достигнуть высоких выходов сложных эфиров (95% и выше), что отражено в таблице 35. Это достигается за счет избытка спирта в системе (мольное отношение  $OIA_{66}:AlcOH$  равно 1:30), что приводит к понижению концентрации воды в реакционной смеси. Но при этом имеет значение также реакционное время, необходимое для достижения высокой степени конверсии FFA, а оно определяется соотношением скоростей прямой и обратной реакции. Необходимые для его оценки

экспериментальные данные имеются в работе [52]. Экспериментально подтверждено, что изменение мольного отношения  $O1A_{66}:MeOH$  от 1:10 до 1:80 привело к увеличению в несколько раз константы скорости прямой реакции,  $k_1$ , в то время как константа скорости обратной реакции,  $k_2$ , при этом почти не изменилась и осталась на низком уровне. В таких условиях выход реакции этерификации фактически формируется только за счет прямой реакции и не определяется величиной константы равновесия.

Как было показано в данной работе, проведение реакции этерификации в гомогенной среде позволило достигнуть высокого выхода эфиров (95% и выше) при избытке спирта в системе (мольное отношение  $O1A_{66}:AlcOH$  равно 1:30) за относительно короткое реакционное время с участием в качестве реагентов спиртов: 0,16-0,18 ч – MeOH, 0,9 ч – PropOH, 0,5 ч – ButOH и 5 ч – EtOH. Многие экспериментальные данные показывают, что EtOH уступает другим используемым в качестве реагентов спиртам по активности в кислотно-катализируемой реакции этерификации.

## Приложение Д. Значения КГВ, рассчитанные по UNIFAC-mod, для опытных партий ЖО

Таблица Д1. КГВ ( $a_{mn}$ ), рассчитанные по UNIFAC-mod, для системы TAG<sub>waste</sub> – FFA<sub>waste</sub> – MeOH  
партии ЖО-1

n \ m	CH (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )	CH=CH	CH <sub>2</sub> COO	OH	COOH
CH (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )	-	86,02	232,1	986,5	663,5
CH=CH	-35,36	-	-149,18	1172,0	1000
CH <sub>2</sub> COO	114,8	-2902,7	-	28,37	17,081
OH	374,92	553,20	249,4	-	70,196
COOH	315,3	194,32	-167,67	-424,31	-

Таблица Д2. КГВ, рассчитанные по UNIFAC-mod, для системы TAG<sub>waste</sub> – FFA<sub>waste</sub> – EtOH  
партии ЖО-2

n \ m	CH (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )	CH=CH	CH <sub>2</sub> COO	OH	COOH
CH (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )	-	86,02	232,1	986,5	663,5
CH=CH	-35,36	-	-149,18	1172,0	1000
CH <sub>2</sub> COO	114,8	-2899,3	-	66,45	17,081
OH	352,18	447,42	245,14	-	70,196
COOH	315,3	194,32	-167,67	-424,31	-

# Приложение Е. Акт испытаний и патент

## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



### ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2625676

### СПОСОБ ЭКСТРАКЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет" (RU)*

Авторы: *Пермякова Ирина Александровна (RU), Воронина Наталья Сергеевна (RU), Казаков Дмитрий Александрович (RU), Вольхин Владимир Васильевич (RU)*

Заявка № 2016115282

Приоритет изобретения 19 апреля 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 18 июля 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 19 апреля 2036 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Ивлиев* Г.П. Ивлиев



УТВЕРЖДАЮ  
 ООО «ТК РУСОЙЛСНАБ»  
 Белкин В.Н.  
 « 10 » января 2019 г.

**АКТ АПРОБАЦИИ**  
 результатов диссертационной работы по теме  
 «Разработка научных основ технологии переработки жиросодержащих  
 отходов с повышенным содержанием свободных жирных кислот»  
 Пермяковой Ирины Александровны

Я, директор ООО «ТК РУСОЙЛСНАБ», Белкин Виталий Николаевич, составил данный акт о том, что результаты диссертационной работы Пермяковой Ирины Александровны были апробированы на образцах жиросодержащих отходов, полученных на основе рапсового (образец 1) и подсолнечного (образец 2) масел. Представленные образцы перерабатывались по гибкой схеме производства в соответствии с рекомендациями, представленными в диссертации. Для полученных эфиров жирных кислот определены основные технические характеристики.

Основные технические характеристики полученных образцов эфиров  
 жирных кислот

Показатель	Образец 1	Образец 2
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	870	855
Кислотность (кислотное число) мг/г	0,3	0,4
Йодное число, г йода / 100г	111,3	129
Содержание основного компонента, %	96,9	98,2
Остаточное содержание спирта, %	0,02	0,03
Остаточное содержание свободного глицерина, %	0,03	0,03
Массовая доля метилового эфира линоленовой кислоты, %	10,6	0,3
Содержание механических примесей, мг/кг	менее 2	менее 2

Директор  
 ООО «ТК РУСОЙЛСНАБ»



Белкин В.Н.