

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Ибатов Ярослав Алексеевич



**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ
АЛКОГОЛИЗОМ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ**

2.6.10. Технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Воронов Михаил Сергеевич

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Анализ рынка сложных эфиров полиолов и жирных кислот.....	11
1.2 Применение сложных эфиров полиолов и жирных кислот	18
1.3 Способы получения сложных эфиров полиолов и жирных кислот	24
1.3.1 Этерификация жирных кислот с полиолами.....	25
1.3.2 Алкоголиз эфиров жирных кислот полиолами	35
1.3.3 Ферментативный катализ синтеза сложных эфиров полиолов и жирных кислот.....	44
1.4 Технологические аспекты получения сложных эфиров полиолов и жирных кислот	47
1.5 Выводы из обзора литературы и постановка задач исследования	60
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	62
2.1 Характеристики исходных веществ и материалов.....	62
2.1.1 Характеристики исходных веществ	62
2.2 Методики проведения экспериментов	65
2.2.1 Синтез метиловых эфиров жирных кислот	65
2.2.2 Алкоголиз метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем	65
2.2.3 Алкоголиз метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем при пониженном давлении	66
2.2.4 Синтез метилового эфира капроновой кислоты	67
2.2.5 Синтез монокапроноата этиленгликоля.....	68
2.2.6 Синтез дикапроноата этиленгликоля	69
2.2.7 Алкоголиз метилового эфира капроновой кислоты этиленгликолем	70
2.3 Методики разделения продуктов алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот	71
2.3.1 Сепарация реакционной массы алкоголиза.....	71

2.3.2	Водная экстракция	71
2.3.3	Экстракция водным раствором метанола.....	72
2.3.4	Экспресс-экстракция.....	72
2.3.5	Безводная экстракция	72
2.3.6	Вакуумная перегонка реакционной массы	73
2.4	Методики анализа.....	74
2.4.1	Определение кислотного числа реакционной массы	74
2.4.2	Неводное титрование раствора смеси солей карбоновых кислот и гидроксида калия.....	74
2.4.3	Определение воды кулонометрическим титрованием	77
2.4.4	Газо-жидкостной хроматографический анализ	78
2.4.5	Хромато-масс-спектрометрия.....	83
2.5	Методика квантово-химического моделирования	84
ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСНОВНО КАТАЛИТИЧЕСКОГО АЛКОГОЛИЗА МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ		85
3.1	Общие сведения об алкоголизе метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем	85
3.2	Скрининг катализаторов алкоголиза	93
3.3	Однофакторное исследование основно-каталитического алкоголиза	99
3.4	Построение кинетической модели алкоголиза	110
3.5	Обсуждение результатов.....	122
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА		129
4.1	Способы интенсификации алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем	131
4.2	Апробация методов выделения целевых продуктов алкоголиза.....	139
4.3	Описание технологической схемы алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот	147
4.4	Материальный баланс алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот ...	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		156

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	158
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	159
ПРИЛОЖЕНИЕ А	177
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	178

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в мировой химической промышленности наблюдается устойчивый тренд на замещение продуктов нефтехимического происхождения экологически безопасными аналогами на основе возобновляемого сырья. Особое значение данная тенденция приобретает в области производства смазочных материалов, где синтетические эфиры, относимые к V группе базовых масел по классификации API, демонстрируют уникальное сочетание высоких эксплуатационных характеристик и способности к биоразложению [1]. В условиях действия Доктрины энергетической безопасности Российской Федерации и в соответствии с приоритетами национального проекта «Экологическое благополучие», развитие собственных технологий получения биоразлагаемых компонентов смазочных материалов становится важной государственной задачей, направленной на снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду и обеспечение технологического суверенитета [2, 3].

Актуальность работы подтверждается включением целевых продуктов – сложных эфиров жирных кислот и полиолов – в «Перечень критической промышленной продукции в отрасли химической промышленности Российской Федерации на 2024 год и на плановый период 2025 и 2026 годов» (приказ Минпромторга России от 22.02.2024 № 207, код ОКПД-2 20.14.33) [4]. Однако, если традиционным способом получения сложных эфиров жирных кислот (СЭЖК) является прямая этерификация дистиллированных жирных кислот и одноатомных алифатических спиртов, то при использовании полиолов, в частности этиленгликоля, данный подход сопряжен с технологическими сложностями: низкой удельной производительностью процесса; жесткими условиями этерификации (температура реакционной стадии может достигать 250°C); получением в качестве побочных продуктов межмолекулярной дегидратации смеси моно-, ди-, три- и полиэтиленгликоля и сложных эфиров на их основе, а также токсичного взрывоопасного продукта – диоксана; применение дефицитных

коррозионно-стойких материалов оборудования реакционного узла и стадий выделения продуктов (нержавеющие стали, специальные сплавы).

Альтернативой выступает процесс алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) полиолами. Применение метода, по сравнению с этерификацией, позволяет повысить селективность образования целевых продуктов, снизить рабочую температуру процесса до 100–150°C; использовать оборудование из более доступных углеродистой и низколегированной стали благодаря низкой коррозионной активности. Кроме того, способ алкоголиза включает сопоставимое количество технологических операций. В литературе отсутствует систематизация исследовательских данных, в том числе кинетических закономерностей процесса. Данный метод получения сложных эфиров жирных кислот диолами не реализован в промышленности. В связи с этим требуется детальное исследование физико-химических закономерностей и технологических аспектов способа получения сложных эфиров алкоголизом метиловых эфиров жирных кислот диолами.

Особую значимость работе придает сырьевой аспект. На сегодняшний день метиловые эфиры жирных кислот, получаемые из масложирового сырья, являются коммерчески доступным продуктом на российском рынке. Этиленгликоль, в отличие от других диолов (пропиленгликоля, 1,3-пропандиола, бутандиолов), является крупнотоннажным продуктом промышленного органического синтеза России. Таким образом, разработка технологии синтеза сложных эфиров именно на основе этиленгликоля и МЭЖК представляет собой импортозамещающее решение, опирающееся на существующую сырьевую базу. При этом, как отмечают аналитики, наблюдается рост интереса со стороны российских нефтедобывающих компаний к расширению производства моноэтиленгликоля, что в перспективе будет укреплять сырьевую базу для производств сложных эфиров и стимулировать развитие отечественной oleохимии [5].

Степень разработанности темы. Литературный обзор включает анализ рынка сложных эфиров полиолов и жирных кислот, их применение, сравнение способов получения и технологические аспекты процессов их производства. Показано, что основным промышленным методом производства данных продуктов

выступает этерификация, для которого исследованы термодинамические характеристики, механизм, кинетика процесса и технологические аспекты [6–17].

В то же время, отмечается недостаток данной информации для альтернативного процесса – алкоголиза МЭЖК диолами. Так, в представленной литературе не исследованы кинетические закономерности алкоголиза алкиловых эфиров диолами, в частности этиленгликолем. Имеющиеся кинетические модели алкоголиза полиолами не учитывают дезактивацию основного катализатора по реакции омыления. Практически не изученным остается вопрос влияния структуры полиолов на механизм реакции. Не проводились систематические исследования зависимости кинетики алкоголиза от внутри- и межмолекулярных взаимодействий в этиленгликоле, приводящих к образованию ассоциатов [18, 19], а также от возможности комплексообразования полиолов с катионами металлов [20, 21]. Технологические схемы, порядок и условия операций процесса получения сложных эфиров жирных кислот методом алкоголиза МЭЖК диолами отсутствуют.

В России данное направление сегодня приобретает новую роль: в связи с коммерческой доступностью МЭЖК становятся ценным сырьем для синтеза широкого ассортимента химической продукции.

На основании приведенных сведений поставлена цель работы.

Цель работы: разработка научных основ технологии синтеза сложных эфиров этиленгликоля и жирных кислот масложирового происхождения.

Для достижения поставленной цели сформулированы задачи настоящего диссертационного исследования:

- 1) исследование общих физико-химических закономерностей алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем;
- 2) разработка кинетической модели процесса алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем;
- 3) поиск оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход моно- и диэфиров жирных кислот и этиленгликоля, с максимальной удельной производительностью;

4) построение технологической схемы алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем.

Научная новизна диссертационного исследования.

В работе впервые обоснована связь структуры образующихся циклических алкоголятов щелочных металлов с их реакционной способностью в процессе алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем.

Впервые предложена кинетическая модель алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем в присутствии основных катализаторов, учитывающая баланс форм катализатора.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о механизме основно-каталитического алкоголиза сложных эфиров карбоновых кислот этиленгликолем. Обосновано протекание сопряжённых эндергонических и экзергонических реакций, связанное со структурообразованием этиленгликолятов щелочных металлов, которое необходимо учитывать при построении математической модели процесса.

Практическая значимость заключается в том, что предложен высокоселективный способ получения сложных эфиров жирных кислот и этиленгликоля, позволяющий сократить расходный коэффициент по катализатору.

Методология и методы исследования базировалась на комплексном подходе к анализу реакционной системы, при котором достоверность экспериментальных данных оценивалась с помощью составления покомпонентного материального баланса. Качественный и количественный состав продуктов реакции выполнен с применением современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (газожидкостная хроматография, газовая хроматография масс-спектрометрия, титриметрический анализ). Полученный массив экспериментальных данных подвергся статистической обработке с применением современных методов математического моделирования, что обеспечило достоверность и воспроизводимость данных. Обработка кинетических данных осуществлялась методами математического моделирования с применением нелинейного регрессионного анализа.

Основные положения, выносимые на защиту.

- 1) закономерности процесса алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем, катализируемого основными катализаторами;
- 2) построение кинетической модели основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем;
- 3) разработка лабораторной технологии получения сложных эфиров жирных кислот и этиленгликоля, позволяющей снизить расходный коэффициент по катализатору.

Достоверность полученных результатов. Сформированные в диссертации научные выводы, положения и практические рекомендации основаны на детальном анализе массива экспериментальных данных в широком диапазоне условий исследуемого процесса. Высокая степень достоверности обеспечена применением современных физико-химических методов анализа, выполняемых на сертифицированном оборудовании, и использованием актуальных программных средств для обработки и интерпретации результатов.

Личный вклад автора. Автор лично выполнил весь объём экспериментальных исследований, самостоятельно осуществлял обработку и интерпретацию данных всех применённых физико-химических методов анализа, проводил количественные расчёты по полученным результатам. Совместно с научным руководителем выполнены обобщение, систематизация и критический анализ совокупности экспериментальных данных. Автор принимал непосредственное участие в подготовке и оформлении научных публикаций по теме работы, а также в написании текста диссертации.

Апробация результатов работы. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», Россия, 2024); XXXVIII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2024» (Москва, Россия, 2024); I Международная VII Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, Россия, 2024);

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025» (Москва, Россия, 2025); XXVI Международная конференция по химическим реакторам ХимРеактор-26 (Минск, Республика Беларусь, 2025).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в изданиях, индексируемых в международной базе данных Chemical Abstracts. Результаты научного исследования подтверждены публикацией 5 тезисов докладов на научных конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 186 страницах, содержит 56 рисунков, 32 таблицы, включает введение, 4 главы, заключение, 2 приложения, список литературы из 159 источников.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данной главе рассмотрен анализ рынка целевых продуктов – сложных эфиров полиолов и жирных кислот, проведен обзор основных способов получения продуктов, показаны основные физико-химические и кинетические закономерности протекающих реакций и дана сводка по технологическим аспектам производства указанных веществ.

1.1 Анализ рынка сложных эфиров полиолов и жирных кислот

Россия обладает развитой сырьевой базой растительных масел для производства продуктов на основе жирных кислот. Наша страна занимает лидирующие позиции на мировом рынке подсолнечного и рапсового масла. Внутренний рынок страны полностью обеспечен производственными и сельскохозяйственными мощностями. Объем производства: подсолнечное масло (за 2025 год) – 10,4 млн. тонн, 70% объема поставлено на экспорт; рапсовое масло – 1,55 млн. тонн (за 2025 год), более 95% поставлено на экспорт [22, 23]. При этом рост объемов экспорта растительных масел обеих культур оценивают в 18-24% в период 2025/2026 годов [24].

Стоит отметить низкую глубину переработки растительных масел в полезные химические продукты. Так, объем производства основного сырья для получения сложных эфиров жирных кислот и полиолов – свободных жирных кислот, в России составил всего 31 тыс. тонн (за 2024 год), что соответствует 0,3 % от объема выпуска растительных масел [25]. Кроме того, по состоянию на 2019 год импортировано 41,9 тыс. тонн жирных кислот для обеспечения внутреннего потребления, структура импорта показана на Рисунке 1 [26].

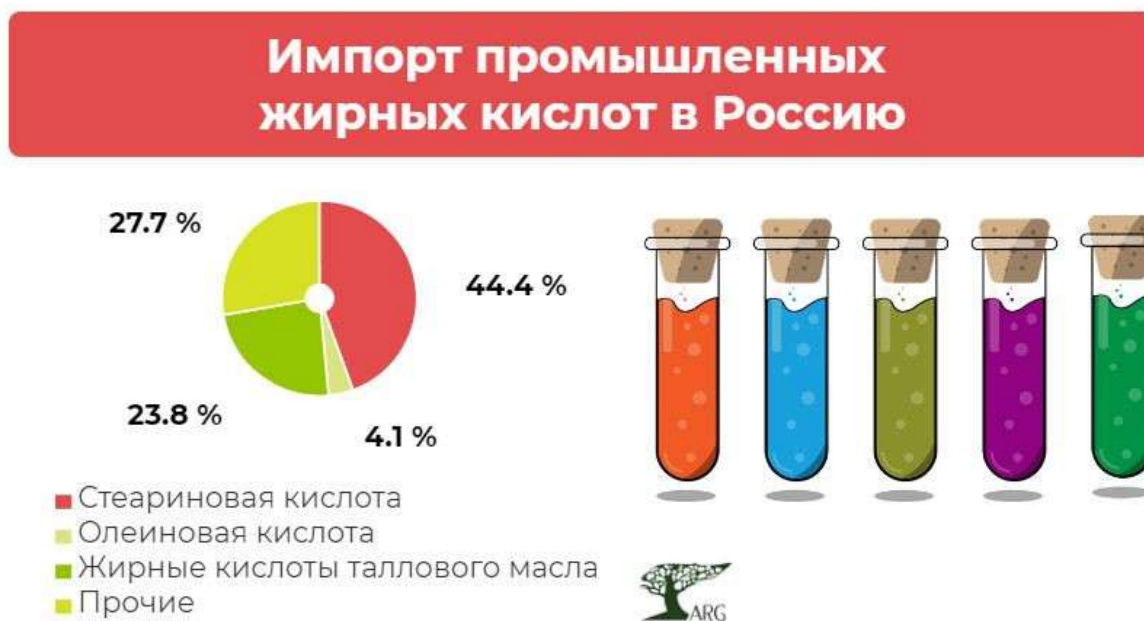


Рисунок 1 – Структура импорта жирных кислот в Россию [26]

Объем производства метиловых эфиров жирных кислот в России, как альтернативного сырья для дальнейших химических переделов, на данный момент не измеряется. При этом на отечественном рынке представлены следующие поставщики: ООО "Юни Хим Ойл", ООО "АгроПоволжье", ООО «АВК-ХИМ» [27]. Можно отметить нестабильность рынка МЭЖК в России, поскольку они не применяются в качестве биотоплива ввиду широкого распространения и дешевизны нефтяного топлива, и не используются для дальнейшей химической переработки. МЭЖК находят применение в качестве растворителей и присадок к лакокрасочным материалам и полимерам, однако конкурируют с синтетическими продуктами-аналогами по цене.

Общее производство многоатомных спиртов – этиленгликоля (ЭГ) и его олигомеров, пропиленгликоля (ПГ), бутандиола (БД), триметилпропана (ТМП) и пентаэритрита (ПЭ), как наиболее часто используемых в производстве сложных эфиров ЖК – на 2024 год составило 589,6 тыс. тонн [28].

Внутренний спрос на этиленгликоль и его олигомеры (диэтиленгликоль, триэтиленгликоль) по большей части закрывается отечественными производителями, к которым относятся: АО «Сибур-Нефтехим» – 320,5 тыс. тонн, 70% от объема производства; ПАО «Нижнекамскнефтехим» – 120-150 тыс. тонн.,

25%; ПАО «Казаньоргсинтез» – 5% (по состоянию на 2023 год). При этом, импорт в течение периода 2019-2023 года составил 90-100 тыс. тонн. [5, 29].

Объем рынка пропиленгликоля в России уступает этиленгликолю. Ежегодная потребность промышленности оценивается в 40 000 тонн [30]. По состоянию на 2015–2018 года основным источником указанного полиола на внутреннем рынке выступал импорт из Китая, Германии и Южной Кореи – 22,5 тыс. тонн в 2015 году и 25,8 тыс. тонн в 2017 году [31]. По данным источника [32] общий рынок РФ на 2023 год составил 33 154,2 тонн. Основным импортером с 2015 года по настоящий день остается Китай, с долей объема продукции от 50% до 70% [33]. В то же время, в рамках программы импортозамещения вводятся в эксплуатацию новые отечественные производства полиола. Так, на установке в «Нижекамскнефтехим» ПАО «СИБУР Холдинг» освоено производство пропиленгликоля марки А с перспективой обеспечения 20% объема российского рынка [30].

По состоянию на 2025 год бутандиол-1,4 в России не производится, рынок полностью зависит от импорта, где доля Китая в 2023 году достигла 99,9%. Объем рынка не превышает 1000 тонн с прогнозируемым ростом около 3% ввиду низкого спроса и ограничений оборота прекурсоров. Для бутандиола-1,2 и -2,3 следует ожидать аналогичную высокую зависимость от импорта при недостатке открытых данных [34].

Российский рынок триметилолпропана практически насыщен и достиг своего текущего максимума. Поскольку производство данного продукта в РФ отсутствует, а интерес со стороны отечественных компаний к его локализации пока не проявлен, дальнейший рост емкости ограничен. В то же время на глобальном рынке прогнозируется более динамичное увеличение потребления. Спрос на данный полиол в основном формируется производителями алкидных смол для производства лаков, эмалей и покрытий, и закрывается импортом, в основном из Китая. [35].

Пентаэритрит производится в России на единственном предприятии – ПАО «Метафракс». По состоянию на 2020 год реализовано технического продукта – 22 тыс. тонн (58% экспортировано), микронизированного – 1,8 тыс. тонн

(15% экспортировано). Доля импорта составляет 5% от общего объема рынка приходится в основном на Китай. Спрос формируется основными потребителями – производствами красок и лаков, пластификаторов и стабилизаторов пластмасс. При этом за период 2021-2025 гг. был отмечен рост внутреннего потребления на 17%, что позволяет прогнозировать рост объема рынка полиола [36, 37].

Таким образом, анализ открытых источников показывает, что на российском рынке полиолов доминирует этиленгликоль с олигомерами, обеспеченный внутренним производством и интересом нефтяных компаний к его расширению. Пентаэритрит, уступая по объемам, имеет локализованное экспортно-ориентированное производство, создающее резерв для внутреннего потребления. В отличие от них, пропиленгликоль и бутандиолы характеризуются низким объемом рынка, отсутствием собственных мощностей и критической импортозависимостью, что ограничивает импортозамещение в производстве сложных эфиров на их основе. Прогнозируемый рост рынков этиленгликоля и пентаэритрита в совокупности с интересом производителей выступает драйвером для развития производств сложных эфиров жирных кислот.

Сложные эфиры жирных кислот и полиолов относятся к мало- и среднетоннажным химическим продуктам, которые находят нишевое применение в косметической, пищевой, бумажной, лакокрасочной, металлообрабатывающей, строительной промышленности и производстве полимеров. Объем производства, экспорта и импорта в России не измеряется, поскольку рынок децентрализован, емкость рынка оценивается как низкая. При этом, эфиры зачастую не находят прямого применения в чистом виде, и в основном выступают добавками и модификаторами в композиционных смесях, а их содержание в готовых концентратах широко варьируется. Примеры коммерческих продуктов на основе очищенных эфиров жирных кислот и диолов, фирмы-производители и основные области применения продуктов приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Коммерческие продукты на основе сложных эфиров ЖК и диолов

№ п/п	Тип эфира	Марка продукта (при наличии)	Фирма	Назначение
1	Дистеарат этилен-гликоля	RUSOLEOCHEM®EGDS [38]	ВЗСП Русолеохим	Смесь сложных эфиров с преобладанием диэфиров ЭГ и стеариновой кислоты (C18/0). •Используется в качестве замутняющего и перламутрового агента в шампунях, очищающих кремах, жидких мылах и гелях для ванн, смягчающего и увлажняющего средства в косметике. •Эмомент, эмульгатор для косметической и фармацевтической промышленности. В эмульсиях «масло/вода» выступает в роли соэмульгатора. •Применяется в качестве внутренней смазки для экструзии жесткого ПВХ стабилизированного Pb-, Ca/Zn-, Sn-, или органическими добавками. Обладает отличными свойствами смешиваемости, высокой точкой плавления в диапазоне 65°C - 75°C, благодаря которой характеризуется низкой летучестью.
2	Моно-олеат диэтилен-гликоля	RUSOLEOCHEM®G2-O [38]	ВЗСП Русолеохим	•Эмульгатор и неионогенный косурфактант в различной косметике для кожи •Применяется в качестве смазки, создает эмульсии воды в нефти, позволяет повысить вязкость средства, стабильность и структурировать готовый продукт •Применяется в красках: латексных и на водной основе • Также применим в составах бумажных пеногасителей на основе минерального масла, в чернилах.
3	Дистеарат диэтилен-гликоля	RUSOLEOCHEM®G2-S [38]	ВЗСП Русолеохим	Смесь сложных эфиров с преобладанием диэфиров ЭГ и C18/0 к-ты. •Применяется как смягчающее средство и осветлитель в шампунях, тональных средствах, очищающих средствах, кремах и лосьонах. •Может использоваться как модификатор вязкости, загуститель в добавках для текстиля. •Возможно применение в качестве добавки в полимерной индустрии.
4	Дистеарат этилен-гликоля	Этиленгликоль дистеарат [39]	НПО «Индустрия сервис»	Смесь сложных эфиров с преобладанием диэфиров ЭГ и C18/0 к-ты. •Неионогенный эмульгатор, соэмульгатор. •Является основным компонентом перламутровых концентратов. •Придает перламутровый оттенок жидким моющим средствам, шампуням. •В составах кремов является эментом.

Продолжение Таблицы 1

№ п/п	Тип эфира	Марка продукта (при наличии)	Фирма	Назначение
5	Моно-олеат диэтилен-гликоля	Диэтиленгликоль моноолеат [39]	НПО «Индустрия сервис»	Продукт преимущественно состоит из моноэфиров, содержит незначительную примесь диэфиров и свободного диэтиленгликоля. • Неионогенный эмульгатор и соэмульгатор для обратных эмульсий, модификатор вязкости. • Пеногаситель для рецептур, содержащих большой процент минерального масла. • Применяется в производстве СОЖ, лакокрасочной продукции, чернил. • Может входить в рецептуры смываемых косметических средств для кожи.
6	Ди-стеарат диэтилен-гликоля	Стеарат ДЭГ [39]	НПО «Индустрия сервис»	Является сложным эфиром стеариновой кислоты и диэтиленгликоля. • Стеарат ДЭГ вводят в рецептуры кремов, бальзамов, лосьонов, бытовой химии в количестве до 5%. • Косметическим продуктам придает нужную консистенцию, способствует равномерному распределению активных компонентов. • Может применяться как модификатор свойств полимеров. • Возможно применение в качестве эмульгатора для СОЖ.
7	Дистеарат этилен-гликоля	Cithrol™ EGDS [40]	Croda	• Опалесцирующий агент; • Компонент средств ухода за кожей; • Эмульгатор; • Распределяющее средство.
8	Моноолеат диэтилен-гликоля	ESTEROL 232 [41]	VICCHEM	ESTEROL 232™ – это неионогенное поверхностно-активное вещество, полученное из натуральных масел гликолевого типа. Это хороший эмульгатор общего назначения, легко биоразлагаемый и обладающий низкой токсичностью. Применение: • Средства личной гигиены: эмульгатор и загуститель; • Печать: загуститель и эмульгатор для печатной пасты; • Краски: эмульгатор; • Производство бумаги: пеногаситель.

Продолжение Таблицы 1

№ п/п	Тип эфира	Марка продукта (при наличии)	Фирма	Назначение
9	Моно-стеарат пропилен-гликоля	GLORISE 5410 [42]	Global Specialty Ingredients (GSI)	Комплексная пищевая добавка (Моностеарат пропиленгликоля, E477, Моно- и диглицериды, E471) Основные области применения: • Маргарин для выпечки • Кулинарные жиры для выпечки • Хлебные жиры Основные преимущества: • Воздухопроницаемость и удержание воздуха в тесте для торта • Улучшенная аэрация, водопоглощение, стабилизация и текстура • Увеличенный объем взбивания • Сокращение времени взбивания • Контролируемая кристаллизация
10	Моно-стеарат пропилен-гликоля	RIKEMAL PS-100 [43]	Riken Vitamin	RIKEMAL PS-100 – это дистиллированный пропиленгликолевый эфир жирных кислот, полученный из пищевого, полностью гидрогенизированного растительного масла (соевого). RIKEMAL PS-100 предназначен для использования в качестве эмульгирующей системы в маргаринах для тортов, кулинарном жире, эмульгирующих системах для тортов, топпингах и взбитых сливках.
11	Моно-стеарат пропилен-гликоля	PGMS90 [44]	Zhengzhou Yizeli industrial Co., Ltd	Эфиры пропиленгликоля с номером E477 –эмульгатор, широко используемый в пищевой промышленности. Используется в качестве эмульгатора и стабилизатора во многих продуктах питания, таких как молочные продукты, маргарин, сливки для взбивания и некоторые спреды.

Отметим, что эфиры пропиленгликоля, в России не производится и импортируется из Китая, Турции, Германии, Малайзии и других стран [45]. Эти эфиры широко применяют в пищевой промышленности в качестве эмульгатора Е477 для стабилизации жировых эмульсий в кондитерских изделиях, мороженом, маргаринах, майонезах, выпечке, а также в аналогах молока и сливок, улучшая их консистенцию, взбиваемость, внешний вид (блеск, предотвращение «поседения» шоколада) и срок хранения [46].

Таким образом, углубление переработки растительного масла в коммерчески ценные сложные эфиры жирных кислот и диолов целесообразно, поскольку:

- 1) позволяет удовлетворить спрос потребителей внутреннего рынка страны по специальным смазочным материалам и эмульгаторам, а также обеспечивает импортозамещение данной продукции;
- 2) обеспечивает развитие отечественной oleохимической промышленности и позволяет диверсифицировать продукты на основе жирных кислот с перспективой экспорта.

1.2 Применение сложных эфиров полиолов и жирных кислот

Моно- и диэфиры гликолей и жирных кислот находят множество применений в качестве возобновляемых аналогов продуктов, получаемых из нефти.

Сферы применения сложных эфиров гликолей:

- пищевые добавки (эмульгаторы) [47];
- косметические средства (загустители, эмульгаторы, смягчающие средства, замутнители) [48];
- смазывающие материалы (добавки к дизельному топливу, присадки для буровых растворов, смазочные масла и гидравлические жидкости, смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ)) [9, 49, 50];
- пленкообразующие средства (краски, покрытия) [10];
- компоненты чистящих средств (поверхностно-активные вещества (ПАВ)) [51];

- пластификаторы биополимеров (PHBV, PBS, PBAT, PHAs, PLA, термопластичные крахмалы) и поливинилхлорида (ПВХ) [52, 53, 54].

Эфиры жирных кислот и диолов обладают рядом преимуществ перед продуктами на основе минерального сырья [55]:

- высокая степень биоразлагаемости и низкая токсичность;
- низкое давление паров эфиров, что снижает риск их воспламенения и предотвращает унос при эксплуатации;
- отличительные поверхностные свойства, которые обеспечивают лучшую смазывающую способность для металлических поверхностей, чем минеральные смазочные материалы.

Далее рассмотрены области применения целевых сложных эфиров, композиций на их основе и определение их эксплуатационных свойств.

В обзорной работе [56] дано описание механизмов снижения трения при использовании растительных масел и продуктов их химической трансформации, механизмов окисления и гидролиза растительных масел и приведены основные способы химической модификации масел для улучшения эксплуатационных показателей. Авторы показывают, что прямое применение растительных масел ограничено в первую очередь ввиду низкой окислительной стабильности в условиях повышенных температур, ультрафиолета солнечного света, протекания автокаталитического окисления, ускоряемого примесями ионов меди и железа. Данные процессы приводят к значительному увеличению вязкости смазки, образованию нерастворимых осадков и коррозии металлов. В то же время, алкоголиз, как один из методов модификации масел, позволяет существенно повысить термическую и окислительную стабильность биосмазок, при использовании полиолов без атома водорода в бета-положении (например, ТМП), обеспечивает высокий индекс вязкости и противокоррозионные свойства. Более того, получаемые продукты характеризуются высокой биоразлагаемостью.

Исследователи отмечают, что сложные эфиры ЭГ и ЖК не уступают коммерчески доступным сложным эфирам неопентилгликоля по показателям кинематической вязкости, индексу вязкости, температуре застывания и

плотности [57]. Это позволяет рассматривать данные продукты в качестве более доступной альтернативы имеющимся коммерческим маркам сложных эфиров.

Реологические свойства, текучесть и кристаллообразование диэфиров насыщенных ЖК ($C_9 - C_{16}$) с диолами ($C_2 - C_4$) в контексте потенциального применения в качестве противоударных материалов, низкотемпературных смазок и жидкостей для хранения энергии показаны в работе [1]. Авторы отмечают, что продукты на основе разветвленных диолов характеризуются низкими температурами и энергией кристаллизации. При увеличении длины цепи ЖК растет вязкость продуктов, в то же время значения вязкости линейных эфиров превышают значения для разветвленных продуктов. Большая часть полученных продуктов обладает свойствами неньютоновских жидкостей и характеризуется высокой окислительной стабильностью.

Испытание смазывающей способности, трибологических свойств и окислительной стабильности эфиров жирных кислот пальмового и пальмоядрового масла с триметилолпропаном приводится в работе [58]. Авторы отмечают, что применение ЖК с преимущественным содержанием олеиновой кислоты вместо исходного жирнокислотного состава пальмового масла способствует снижению температуры застывания продукта с плюс 1 – минус 4°C до минус 33°C. Смазывающие свойства полученных продуктов сопоставимы с коммерческими сложными эфирами ТМП. Показано, что примесь МЭЖК улучшает износостойкость, при этом наличие свободных остаточных гидроксильных групп моно- и диэфиров ТМП при оптимальных концентрациях улучшают износостойкость и окислительную стабильность.

В изобретении [59] сообщается о применении целевых эфиров в составе композиции для растворения покрытия использованных электрических кабелей. Композиция характеризуется низкой коррозионной активностью и является безвредной для человека. Состав композиции, % масс.: олеат натрия: 1,5-5; моноолеат ЭГ: 8-12; спирт C_{12-16} : 3-7; гексилацетат: 30-40; 2-гексанаацеталь: 30-40; N,N-диметилформамид диметилацеталь: 5-8; диизобутилфталат: 5-8. Авторы утверждают, что композиция может быть нанесена в виде спрея, или

измельченные кабели могут быть погружены в состав для отделения медных проводов от покрытия.

В патенте [60] описывается применение сорбит моноолеата наряду с возможностью применения других сложных эфиров жирных кислот и полиолов, в частности моноолеата этиленгликоля, в качестве эмульгатора в составе солевой композиции на основе эмульсии «вода в масле» для понижения трения при добыче углеводородов. Концентрация сорбит моноолеата составила 0,15 % масс., общая концентрация поверхностно-активных веществ 1,5 % масс. при содержании водной фазы – 77,5 % масс. и масляной фазы – 21,5 % масс. Показано снижение трения до 71,1% в течение 3-х минут в зависимости от типа композиции при дозировке 1 галлон композиции к 1 галлону солевого раствора.

В другом изобретении приводится информация о растворе для виброабразивного полирования металлов, преимущественно цинка, алюминия, меди и их сплавов [61]. Авторами отмечается повышение блескообразующей способности композиции по сравнению с аналогами, улучшение смачивающей, диспергирующей и моющей способности. Состав, % масс.: кальцинированная сода – 0,03-0,04, олеиновая кислота – 1,8-2,0, триэтаноламин – 1,2-1,3, нашатырный спирт – 0,9-1,0, персоль – 0,03-0,05, моноолеат этиленгликоля – 0,02-0,04, синтамид-5 – 0,02-0,04, вода – остальное.

Авторы патента [62] приводят информацию о диспергенте для ликвидации разливов сырой, выветрелой нефти, эффективного в арктических условиях. Данная композиция представляет собой комплекс ПАВ, который при нанесении на поверхность разлива способствует снижению поверхностного натяжения нефти и ее диспергированию до частиц размером менее 70 мкм, что способствует биоразложению микроорганизмами. Состав, % масс.: диоктилсульфосукцинат натрия – 15-28, смесь моноолеата сорбитана и оксиэтилированного моноолеата сорбитана – 35-45 (второй составляет более 23 % масс.), растворитель (по меньшей мере вода) – остальное.

Известно о применении сложных эфиров ЖК для предотвращения прорыва пластовых вод к забоям газовых, газоконденсатных или газогидратных скважин

[63]. Способ заключается в закачке в полевой заправочный пункт экранирующей пачки, представляющую собой эмульсионно-суспензионную систему с наночастицами диоксида кремния. Состав композиции, % масс.: дизельное топливо – 5-12, эмульгатор – 2-3, коллоидные наночастицы двуокиси кремния – 1,0-1,5, водный раствор хлористого кальция или хлористого калия – остальное. При этом эмульгатор включает, % масс.: эфиры высших ненасыщенных кислот жирного ряда и смоляных кислот – 40-42, окись амина – 0,7-1, высокомолекулярный органический термостабилизатор – 0,5-1, дизельное топливо – остальное. Техническим результатом изобретения является комплексное повышение эффективности эксплуатации углеводородных скважин (газовых, газоконденсатных, газогидратных), достигаемое за счет снижения обводненности продукции и применения обратимой экранирующей пачки с регулируемыми реологическими свойствами. Одностадийность предлагаемой технологии упрощает ее реализацию, снижает трудозатраты и минимизирует вредное воздействие на окружающую среду.

В работе [64] описано использование сложных эфиров полиолов и алифатических карбоновых кислот $C_4 - C_{30}$ в составе комбинации присадок для топлива, которая позволяет замедлить кристаллообразование и формирование хлопьев льда в резервуаре для хранения топлива. Концентрация присадок в составе дизельного топлива, миллионные доли по массе: моющая присадка (смесь полиизобутиленсукцинимиды марки TOTAL PIBSI – 64,6 % масс. и растворитель на основе ароматических соединений Solvarex 10 ® – 35,4 % масс.) – 302; антиобледенитель метиловый эфир этиленгликоля марки Nycosol 13 ® или простой эфир 2-гексанола – 200; неионогенный эмульгатор смесь сложных эфиров сорбитана, в основном триолеата сорбитана, под маркой Radiasurf 7348 ® – 65. Показано практическое отсутствие образования льда в интервале температур минус 15 – минус 25°C в течение 12 ч.

В другом патенте раскрыта композиция для бесследного стика-дезодоранта или стика-антиперспиранта, основанного на дисперсии/эмульсии масла в воде, которая выступает эффективным носителем водорастворимых активных

ингредиентов и обеспечивает их быстрый перенос на поверхность кожи [65]. Композиция включает: растительный жир или воск с температурой плавления $> 50^{\circ}\text{C}$; неионогенный ПАВ «масло-в-воде» со значением липофильно-гидрофильного баланса (HLB) > 7 ; неионогенный ПАВ «вода-в-масле» со значением $1,0 < \text{HLB} < 7,0$ из числа полных и неполных сложных эфиров насыщенных и ненасыщенных ЖК $\text{C}_{12} - \text{C}_{30}$ с ЭГ и ПЭ; водорастворимые полиспирты $\text{C}_2 - \text{C}_9$ или полиэтиленгликоль ПЭГ 3–20; вода в концентрации 5–50 % масс. и активный действующий компонент.

Кроме того, целевые продукты могут применяться в строительном секторе. Так, в патенте [66] описана сухая или полусухая смесь для приготовления бетона. Способ характеризуется тем, что бетонная смесь включает полимерную дисперсию, содержащую от 5 до 75% масс. по меньшей мере одного сложного эфира карбоновой кислоты из ряда: моноолеат глицерина, этилолеат, моноолеат диэтиленгликоля. Сухие и полусухие бетонные изделия, изготовленные по данному способу, являются самонесущими в незатвердевшем состоянии, а после затвердевания обладают низким водопоглощением и высокой ударопрочностью.

Также в работах отмечают следующие ключевые характеристики сложных эфиров жирных кислот и полиолов, которые определяют их применение:

- 1) Поверхностное натяжение водно-масляной эмульсии [67].
- 2) Стабильность водно-масляной эмульсии.

А) Упрощенная методика заключается в диспергировании СЭЖК в 15 мл воды, с добавлением 5 мл н-гептана в мерном цилиндре объемом 25 мл с крышкой. Смесь встряхивали в горизонтальном положении в течение 1 ч с применением механического шейкера. Затем цилиндр размещали вертикально. Качественное определение стабильности определяли по расслоению смеси в течение: не менее 1 ч – неудовлетворительная, не менее 2 ч – удовлетворительная, более 24 ч – отличная [67].

Б) Определение интенсивности (%) рассеянного света в зависимости от времени хранения при комнатной температуре методом

динамического рассеяния света (ДРС). Предполагается, что хорошая стабильность эмульсий отвечает интенсивности выше 50 % при времени хранения 30 дней [68].

- 3) Кислотное число не более 10,0 мг КОН / г.
- 4) Содержание влаги не более 3,0 % масс.
- 5) Эфирное число в зависимости от состава 110-170 мг КОН / г.
- 6) Температура вспышки не менее 200 °С.

1.3 Способы получения сложных эфиров полиолов и жирных кислот

Сложные эфиры могут быть получены методом этерификации с участием жирных кислот и полиолов, и методом алкоголиза различных эфиров ЖК полиолами. Механизмы реакций указаны на Рисунке 2 [69, 70].

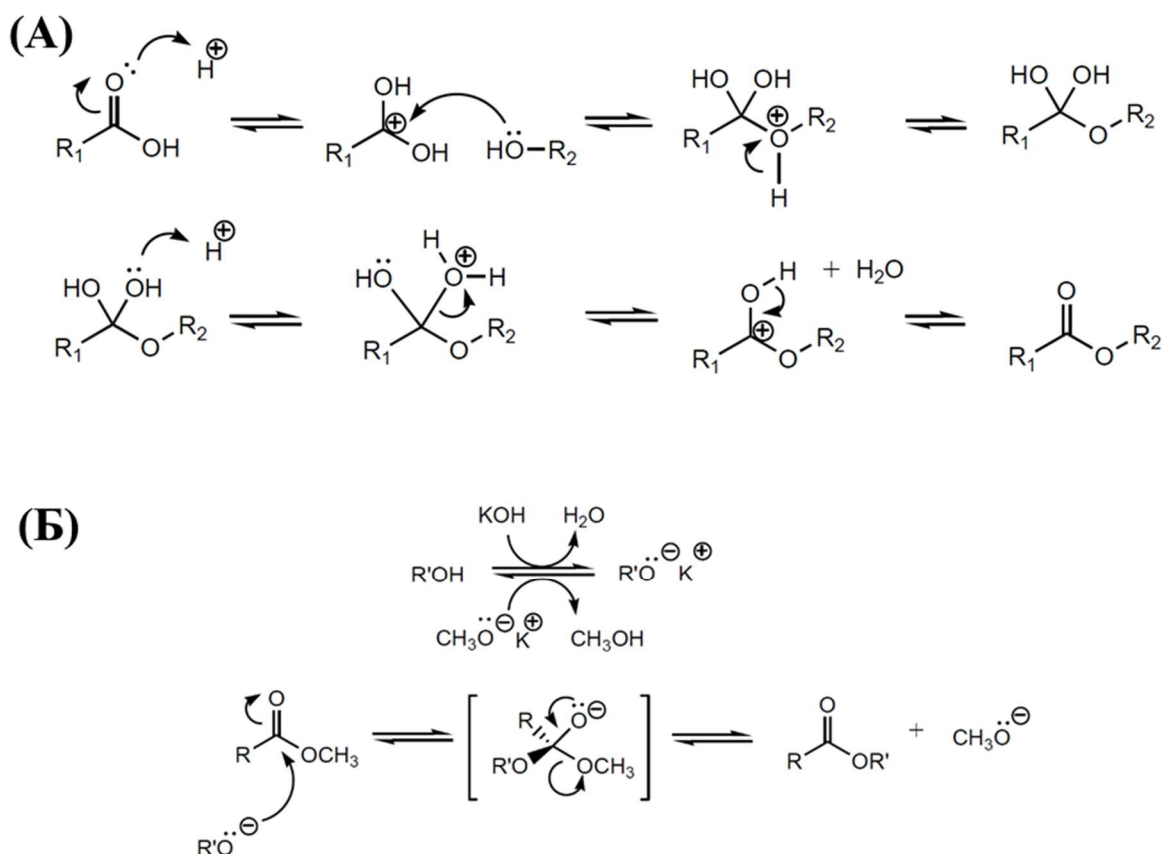


Рисунок 2 – Механизм кислотно-каталитической этерификации (А) и основно-каталитического алкоголиза (Б) [69, 70]

Помимо спиртов в реакциях трансэтерификации могут также участвовать кислоты и сложные эфиры, тогда их можно классифицировать как реакции

ацидолиза и переэтерификации. Для всех перечисленных реакций возможен кислотный и основной катализ.

При участии в реакции как двух- и многоосновных кислот, а также двух- или многоатомных спиртов образуются эфиры как с неполным, так и с полным замещением функциональных групп, в зависимости от соотношения исходных реагентов.

Стоит также отметить, что все перечисленные выше реакции являются обратимыми. По этой причине для достижения высоких степеней конверсии исходных веществ требуется удаление сопутствующего низкомолекулярного продукта: для реакций этерификации – воды, для реакций алкоголиза – низкомолекулярного спирта. Это достигается путем применения различных путей интенсификации процесса: применения большого избытка одного из реагентов, значительного повышения температуры, барботажа инертным газом, понижения давления, использования азеотропообразователей. Увеличение длины углеводородной цепи в молекуле спирта приводит к снижению константы равновесия, а разветвление цепи приводит к существенному ее снижению. При увеличении длины углеводородной цепи или разветвлении кислоты константа равновесия, наоборот, увеличивается. При алкоголизе константа равновесия может быть рассчитана из констант этерификации исходного и конечного эфиров [71].

Теплота реакций этерификации, алкоголиза, ацидолиза и переэтерификации пренебрежимо мала ($\Delta H_r^\circ = 0$). По этой причине температура практически не влияет на равновесный состав смеси.

1.3.1 Этерификация жирных кислот с полиолами

Этерификация жирных кислот с полиолами преимущественно проводится с применением кислотных катализаторов, как гомогенных, так и гетерогенных.

Наибольшее распространение получили гомогенные катализаторы, к которым относятся: сильные минеральные кислоты (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 и другие), органические кислоты (например, сульфокислоты), кислоты Льюиса ($ZnCl_2$, $Ti(OBu)_4$, BF_3 и другие). К преимуществам указанных соединений относятся

доступность, равномерное распределение активных центров по реакционному объему, низкая концентрация в реакционной массе. К недостаткам относятся необходимость в нейтрализации реакционной массы – образование водно-органических стоков и дополнительные расходы на основания, отсутствие возможности повторного использования катализатора, ухудшение качества получаемых продуктов за счет протекания реакций осмоления, окисления и олигомеризации жирных кислот и полиолов, необходимость в применении кислотостойких материалов при конструировании реакционного узла, что повышает капитальные затраты [6, 7, 72].

Гетерогенными катализаторами выступают катионообменные смолы и малорастворимые неорганические соединения с кислотными активными центрами. [6, 73, 74, 75, 76]. Данный тип катализа не нашел широкого распространения в промышленности, и в основном упоминается в исследовательских работах, несмотря на ключевые преимущества: возможность его повторного использования, отсутствие стадии нейтрализации реакционной массы и образования стоков.

К основным показателям процесса этерификации относятся конверсия исходной кислоты или полиола (в зависимости от избытка одного из реагентов относительно стехиометрии реакции), выходы целевых продуктов и остаточное содержание кислот (кислотное число). Эти показатели процесса зависят от параметров, перечисленных далее:

- мольное соотношение полиола и кислоты ($[\text{Полиол}]/[\text{RCOOH}]$);
- скорость перемешивания;
- температура;
- время синтеза;
- тип и концентрация катализатора;
- применение азеотропообразователя.

С целью сопоставления данных, полученных исследователями за последние 10-20 лет, основные параметры реакций этерификации кислот с полиолами перечислены в Таблице 2.

Таблица 2 – Основные показатели реакции алкоголиза жирных кислот полиолами, полученные различными исследователями

Источник	Кислота	Полиол	[Полиол] / [RCOOH]	t, °C	Время реакции, мин	Катализатор	Растворитель	X (ЖК), %	Выход СЭЖК, %	Примечание
[77]	Стеариновая кислота	ЭГ	0,5-0,9/1	230-260	120-240	Кислотный твердый катализатор, 1 – 5% масс. (гетерогенный)	-	> 99	-	-
[6]	Стеариновая кислота	ЭГ	1/2	165	10	SO ₄ / ZrO, 10% масс. (гетерогенный)	-	91,82	61,11	Микроволновое излучение
[6]	Стеариновая кислота	ЭГ	1/2	162	10	Amberlyst 15, 10% масс. (гетерогенный)	-	88,84	54,58	Микроволновое излучение
[6]	Стеариновая кислота	ЭГ	1/2	168	10	Indion 130, 10% масс. (гетерогенный)	-	86,12	51,64	Микроволновое излучение
[6]	Стеариновая кислота	ЭГ	1/2	162	10	п-ТСК, 0,3 % масс. (гомогенный)	-	97,02	63,42	Микроволновое излучение
[73]	Нефтяные кислоты	ЭГ	4/1	140	540	Цеокар-600 3% масс. (гетерогенный)	-	-	87	-

Продолжение Таблицы 2

Источник	Кислота	Полиол	[Полиол] / [RCOOH]	t, °C	Время реакции, мин	Катализатор	Растворитель	X (ЖК), %	Выход СЭЖК, %	Примечание
[78]	Алифатические кислоты C ₅ -C ₈	ЭГ	1/3	120	300	Полистирол- дивинилбензол сульфокатионит, 40% масс. (гетерогенный)	Толуол	-	87-90	Выход по полиолу
[78]	Алифатические кислоты C ₅ -C ₈	Неопентил- гликоль (НПГ)	1/3	120	300	Полистирол- дивинилбензол сульфокатионит, 40% масс. (гетерогенный)	Толуол	-	82-90	Выход по полиолу
[79]	Стеариновая кислота	ЭГ	1/2,1	120	240	п-ТСК, 5 % масс. (гомогенный)	Толуол	-	80-85	Выход ЭГДС с чистотой 99,9%
[74]	Пальмитиновая, стеариновая, олеиновая	ЭГ, глицерин	2/1	150	300	Кислотный монтмориллонит (KSF/O, KSF, KP10, K10), 10% масс. (гетерогенный)	-	74,5	-	5-ти кратное повторное использование катализатора с сохранением до 96% активности.
[80]	Стеариновая кислота	ЭГ	1/1,0-1,5	231	10-60	Кислотный нанесенный на силикагель катализатор 0,5 % масс. (гет.)	-	> 99	-	Состав катализатора авторами не назван

Продолжение Таблицы 2

Источник	Кислота	Полиол	[Полиол] / [RCOOH]	t, °C	Время реакции, мин	Катализатор	Растворитель	X (ЖК), %	Выход СЭЖК, %	Примечание
[75]	Синтетические кислоты C ₇ -C ₉	ЭГ	1,5/2	110- 120	240	Смесь сульфо- ароматических кислот 2,5 % масс. (гом.)	Толуол	-	91,5	-
[75]	Синтетические кислоты C ₇ -C ₉	ЭГ	1,5/2	110- 120	720	Катионообменная смола КУ-2 (H ⁺) 2,5 % масс. (гетерогенный)	Толуол	-	70-75	-
[81]	Нафтеновые и алифатические кислоты C ₆ -C ₈	ЭГ	1/8	80- 90	300	Ионная жидкость: гидросульфат N- метил- пирролидона, 3% масс.	Бензол, толуол	-	86-92	Синтез выполнен в ионной жидкости гидросульфата N- метилпирролидона
[82]	Стеариновая кислота	ЭГ	-	-	-	Соляная кислота (гомогенный)	-	-	-	-
[83]	Алифатические кислоты C ₆ -C ₁₀	ТМП	3,2/1	140	300	SnCl ₂ , 0,8% масс. (гетерогенный)	Ксилол	96,8	-	Конверсия по полиолу
[76]	Дистиллят пальмовых жирных кислот	НПГ	1/2	180	240	Твердый кислотный катализатор SO ₄ ²⁻ / Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , 2% масс. (гетерогенный)	-	-	82-84	Барботаж азотом Выход после 5-ти циклов – 80-81%

Продолжение Таблицы 2

Источник	Кислота	Полиол	[Полиол] / [RCOOH]	t, °C	Время реакции, мин	Катализатор	Раство- ритель	X (ЖК), %	Выход СЭЖК, %	Примечание
[84]	Лауриновая кислота C ₁₂	ПГ	1,25/1	150	360	Додецилсульфат натрия, 0,1-4,6 % масс. (гомогенный)	-	96,9	54,3	Пониженное давление – 80 кПа
[68]	Жирные кислоты C ₁₂ -C ₁₈	ПГ	1,25/1	150	360	Полиэтилен- гликоль лаурат, 4,8-6,1% масс. (гомогенный)	-	77	44,4	Пониженное давление – 80 кПа
[85]	Олеиновая и изостеариновая кислота	ПЭ, димер ТМП	1/4	220	360	Алкилстаннаты и алкилтитанаты, 0,63 % масс.	-	98,1	95,4	Барбота́ж азотом

Таким образом, наблюдается тенденция к уходу от применения растворителей в ходе этерификации. Это обусловлено стремлением к повышению экологичности процесса, сокращению выбросов летучих органических веществ в атмосферу, поскольку типичными азеотропообразователями выступают ароматические соединения – бензол, толуол и ксилол [75, 78, 79, 81, 83]. При этом исследователи применяют либо барботаж азотом, либо понижение давления для удаления воды из зоны реакции с целью смещения равновесия.

Показано, что для реакций этерификации без растворителя характерны относительно жесткие условия проведения синтеза – температура 140°C и более и время реакции более 2 ч.

Наиболее часто в качестве гомогенного катализатора применяют сульфокислоты ароматических соединений. Исследователи отмечают высокие степени конверсии при умеренных температурах, низкую концентрацию катализатора и сокращенное время реакции, по сравнению с гетерогенными катализаторами [6, 75, 77, 79]. В целом, в работах наблюдаются высокие степени конверсии исходных кислот, на уровне >90%, что продиктовано требованиями к остаточной кислотности в целевых продуктах [77].

В то же время, этерификация с участием гетерогенных катализаторов характеризуется меньшими значениями степеней конверсий – 74-99%. Также стоит отметить более высокую загрузку гетерогенных катализаторов в реакционной массе. Интерес вызывает сравнение катионообменных смол с кислотными контактами на основе глин. Применение первых ограничено температурами 110-120°C ввиду ограничения устойчивости полимерной матрицы и реакций каталитических центров с полиолами при больших температурах. По этой причине наблюдаются высокие времена реакции – 6-12 ч [75, 78]. При этом, гетерогенные контакты монтмориллонита и твердые кислотные катализаторы выдерживают температуры до 231°C, что позволяет сократить время реакции до 10-60 мин, и проводить вплоть до пяти повторных использований катализатора с промежуточной регенерацией [73, 74, 75, 76, 78, 80].

В работах исследователей в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов также встречаются Кислоты Льюиса [83, 85]. Так, этерификация алифатических кислот C_5 - C_8 с триметилолпропаном проводилась в присутствии $SnCl_2$ в растворе ксилола [83]. Конверсия полиола составила 96,8% при концентрации катализатора 0,8 % масс., 140°C и 5 ч реакции. Также отмечена возможность отделения катализатора от реакционной массы после синтеза продукта фильтрацией и проведено успешное испытание сложных эфиров на соответствие показателям, требуемым для трансформаторных масел. В другой работе [85] авторы исследуют коммерчески доступные органические соединения олова и титана в реакции этерификации олеиновой и изостеариновой кислоты с пентаэритритом и дитриметилолпропаном. Показана высокая конверсия исходной кислоты 98,1% при 220°C, барботаже азотом, концентрации катализатора 0,63 % масс. и 6 ч синтеза. Также проведены трибологические испытания синтезированных эфиров, показывающие возможность их применения в качестве смазывающих материалов. Таким образом, для катализаторов, относящихся к кислотам Льюиса, можно отметить низкую концентрацию, высокую термическую стабильность и высокую рабочую температуру (для активации соединений переходного металла) и умеренное время реакции. При сопоставлении с другими работами, данные катализаторы уступают гомогенным кислотным по активности.

Помимо указанных типов кислотного катализа, в ряде работ встречается применение карбоксилатов и других солей металлов в качестве катализаторов этерификации. Так, для получения малозамещённых сложных длинноцепочечных эфиров целлюлозы исследователи проводили этерификацию альфа-целлюлозы с жирными кислотами без растворителя и в присутствии стеаратов и лауратов натрия и калия. Условия синтеза: 195°C, до 6 ч, атмосферное давление, мольные соотношения реагентов на одну гидроксильную группу целлюлозы – жирная кислота : соль жирной кислоты : деминерализованная вода = 6,85 : 0,1 : 9. Выход продукта – 85-98% [86].

В другой работе проводили реакцию между жирными кислотами и полиолами при гомогенном катализе солями Zn (II), образующимися *in situ* с

последующей кристаллизацией катализатора при комнатной температуре и удалением его фильтрацией. В качестве прекурсоров гомогенного катализатора применяли следующие соединения цинка: ZnO , $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, ZnCO_3 , ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_4)_2$. Условия синтеза: 170°C , 2-4 ч, концентрация солей цинка – 1,0 % мол., атмосферное давление. Выход продукта: 85-99% [87].

Ряд исследователей обращают внимание на проблему массообмена в ходе этерификации, поскольку при умеренных температурах жирные кислоты и полиолы обладают невысокой взаимной растворимостью, что приводит к наличию низкой скорости в начальный момент процесса [6, 68, 84].

Для решения данной задачи в работе [6] авторы применяют микроволновое излучение для интенсификации процесса, при этом конверсия стеариновой кислоты достигает 97% за 10 мин с применением гомогенного и различных гетерогенных катализаторов.

В работах [68, 84] показано применение поверхностно-активных веществ для интенсификации этерификации жирных кислот с пропиленгликолем при пониженном давлении 80 кПа, температуре 150°C и 6 ч реакции. Особенно стоит отметить, что в качестве ПАВ применяли додецилсульфат натрия и полиэтиленгликоль лаурат. Важно отметить, что анионный ПАВ додецилсульфат при меньших концентрациях обеспечивает большую конверсию ЖК и больший выход моноэфира пропиленгликоля, чем неионогенный ПАВ полиэтиленгликоль лаурат. Авторы фиксировали образование микроэмульсии с размером капли 30-40 нм, с чем связывают каталитический эффект ПАВ. Кроме того, проведены испытания полученного эмульгатора на основе сложных эфиров ПГ и ЖК и показана высокая стабильность эмульсий при комнатной температуре в течение 40 дней по интенсивности обратно отраженного света.

Исследователи также рассматривают другие способы повышения эффективности этерификации. Например, работа [81] посвящена применению ионной жидкости гидросульфата N-метил-пирролидона в качестве катализатора при этерификации нафтенных и алифатических кислот с этиленгликолем в среде бензола и толуола. Выход целевых сложных эфиров составляет 86-92%. Авторы

отмечают низкое содержание смол в качестве побочных продуктов, отделение ионной жидкости от реакционной массы с возможностью повторного использования.

Также в источниках упоминается проведение реакции этерификации в условиях автокатализа реагентом – кислотой. Наиболее часто данный способ применяется в реакции с участием низкомолекулярных кислот и спиртов. Однако при этерификации жирных кислот и полиолов для его проведения требуются жесткие условия: высокие температуры и длительное время синтеза. Например, в заявке на патент [88] раскрыт способ получения полиэфиров на основе жирных кислот пальмового масла и пентаэритрита без растворителя. Процесс проводят при пониженном давлении не менее 40 000 Па (400 мбар), температуре в диапазоне не менее 140–200 °С и в течение 2–6 часов. Выход продукта – 96%, кислотное число – 4 мг КОН / г. Отметим, что в источниках автокаталитической этерификации посвящается мало внимания, поскольку она имеет следующие недостатки: жесткие условия, образование побочных продуктов и изменение структуры жирных кислот [6, 7, 72].

Ключевым фактором во всех вышеперечисленных работах является необходимость проведения водной экстракции реакционной массы после синтеза для нейтрализации остаточного катализатора, либо остаточных исходных кислот, зачастую с применением неполярного органического растворителя. Это приводит к образованию водных стоков в объеме, сопоставимым с объемом производимых сложных эфиров. Данный факт выступает одним из основных недостатков технологии (в основном лабораторной) этерификации.

Несмотря на обилие различных вариантов осуществления процесса, в литературе наблюдается недостаток данных о кинетических параметрах этерификации жирных кислот и полиолов.

В исследовании [89] найдены кинетические и активационные параметры автокаталитической этерификации полиола и жирной кислоты (авторы не указывают конкретные вещества) при температурах 190–220 °С: $k = 0,004 \text{ мин}^{-1}$, $E_a = 128 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_r = -146,3 \text{ кДж/моль}$. Энтальпия реакции в данной работе

расходится с другими известными источниками [89], предположительно поскольку была получена расчетным путем без калориметрического метода исследования.

Энергия активации этерификации в зависимости от условий проведения процесса – типа исходных полиола и кислоты, типа применяемого катализатора, наличия или отсутствия растворителя – принимает значения от 50 до 120 кДж/моль [90, 91].

Таким образом, низкие значения констант скоростей этерификации обуславливают необходимость проводить процесс при повышенных температурах и высоких временах пребывания (в среднем не менее 4-6 ч). Поэтому данный способ характеризуется низкой удельной производительностью. Несмотря на это, метод этерификации остается основным промышленным способом получения сложных эфиров полиолов и жирных кислот, поскольку исходные свободные жирные кислоты (СЖК) доступны на рынке, способ глубоко изучен, реализуется в промышленном масштабе с начала XX века.

1.3.2 Алкоголиз эфиров жирных кислот полиолами

Альтернативным методом получения сложных эфиров жирных кислот полиолами, внимание которому уделяется в последние 5-10 лет, является алкоголиз.

В литературе данный метод получил название «двойная трансэтерификация», поскольку на первом этапе производится алкоголиз триглицеридов масел низкомолекулярным спиртом (предпочтительно метанолом или этанолом) с получением МЭЖК или ЭЭЖК, которые на втором этапе подвергаются алкоголизу с участием полиолов и образованием целевых продуктов. В качестве триглицеридов выступают следующие продукты: растительные масла (подсолнечное, соевое, рапсовое, рыжиковое, пальмовое, сафлоровое, ятрофы, касторовое и другое), маргарины и саломасы (продукты гидрирования растительных масел), отработанное фритюрное / растительное масло. Для алкоголиза применяют следующие полиолы: этиленгликоль, триметилолпропан,

пентаэритрит, неопентилгликоль и другие. Процесс проводят преимущественно в присутствии основных катализаторов [92, 93, 94].

Метод обладает рядом преимуществ по сравнению с этерификацией: синтез проводится в основной среде, препятствуя коррозии оборудования; практически отсутствие побочных реакций (олигомеризации полиолов, окисления и миграции двойных связей жирных кислот); применяется доступное, наравне с дистиллированными жирными кислотами, сырье [6, 7, 95]. К недостаткам относится снижение скорости алкоголиза и образование побочных солей жирных кислот в результате дезактивации катализатора по реакции омыления, что возможно компенсировать путем выбора типа катализатора и оптимизации его концентрации [96, 97].

Стоит отметить, что алкоголиз ЭЖК полиолами характеризуется привлекательными экономическими показателями на основе анализа зарубежного рынка. Так, технико-экономический анализ вариантов производства биосмазочных материалов показал, что производство сложных эфиров методом алкоголиза обладает меньшей среднегодовой сметой капитальных и операционных, чем производство биосмазочных материалов методами образования эстолидов и компаундирования масла микроводорослей за счет антиоксидантов и модификаторов вязкости без химической модификации [93]. Более низкой стоимостью характеризуются методы эпоксидирования МЭЖК и компаундирования доступного масла яatroфы. При этом, стоит учесть, что продуктом в данных способах выступают биосмазочные материалы смешанного состава, в то время как методом алкоголиза – конкретные сложные эфиры выбранных полиолов. Несмотря на преимущества способа, алкоголиз МЭЖК и полиолов на данный момент не нашел широкого применения в промышленности России.

Основные показатели алкоголиза: конверсия ЭЖК, выходы целевых продуктов. Сравнение исследований алкоголиза с получением сложных эфиров ЖК приведено в Таблице 3.

Таблица 3 – Основные показатели реакции алкоголиза жирных кислот полиолами, полученные различными исследователями

Источник	Эфиры жирных кислот	Полиол	[Полиол] / [ЭЖК]	t, °C	Время реакции, мин	Катализатор	Растворитель	X (ЭЖК), %	Выход продукта, %	Примечание
[7]	МЭЖК подсолнечника, сои, ятрофа, отработанного растительного масла (ОРМ)	ЭГ	1/2	150	120	СаО, 1,2 % масс. (гетерогенный)	-	-	100	Пониженное давление: 1,0 кПа
[11]	МЭЖК подсолнечного, пальмового и кокосового масел	ЭГ	1,5/1	210	120	КОН, 1,0 % масс. (гомогенный)	-	-	75-78	-
[12]	МЭЖК ОРМ из отбеливающих глин	ЭГ	1/3,5	170	150	Метилат калия (гомогенный)	-	-	93	Концентрация катализатора не указана
[13]	МЭЖК C ₆ -C ₉	ПЭ	1/4,1	130-230	340	Фенолят калия, 0,75 % масс. (гомогенный)	-	-	*	Гидроксильное число – 19,2
		ТМП	1/2,8	120-230	200	Фенолят калия, 0,75 % масс. (гомогенный)	-	-	*	Гидроксильное число – 5,3
[98]	МЭЖК ОРМ	ЭГ	1/3,5	130	90	СаО, 1,2 % масс. (гетерогенный)	-	-	100	Пониженное давление, нет значения

Продолжение Таблицы 3

Источник	Эфиры жирных кислот	Полиол	[Полиол] / [ЭЖК]	t, °C	Время реакции, мин	Катализатор	Растворитель	X (ЭЖК), %	Выход продукта, %	Примечание
[99]	МЭЖК соевого и пальмового масла	ЭГ	1/3,5	120	150	Метилат натрия, 0,8 % масс.(гом.)	-	-	88	Соевое масло
									92	Пальмовое масло
[100]	МЭЖК пальмового масла	ЭГ	1/3	135	149	Метилат натрия (гомогенный)	-	-	93,08	Концентрация катализатора не указана
[101]	МЭЖК подсолнечного масла	ТМП	1/3,4	120	228	Магнитный активированный уголь, модифицированный Ca(OH) ₂ , 4,8 % масс.	-	-	95,3	Активность 85% после 5-ти циклов регенерации. Пониженное давление: 0,03 кПа
[102]	ЭЭЖК рыбьего жира	ТМП	1/4,2	100	180	Этилал натрия, 1 % масс. (гомогенный)	-	84	96	Пониженное давление: 0,1 кПа
[102]	Метилолеат	ТМП	1/3	100	2160	Фермент Novozym 435, 4 % масс. (гетерогенный)	Ацетон	47	-	Пониженное давление: 0,1 кПа
[103]	МЭЖК масла литсея кубеба	ТМП	1/4	130	60	Триметилол-пропилат калия, 1,5 % масс. (гомогенный)	-	89,8	84,81	Пониженное давление: 0,1-0,02 кПа

Продолжение Таблицы 3

Источник	Эфиры жирных кислот	Полиол	[Полиол] / [ЭЖК]	t, °C	Время реакции, мин	Катализатор	Растворитель	X (ЭЖК), %	Выход продукта, %	Примечание
[104]	Метилолеат	ТМП	1/4	120	120	Метилат натрия, 0,9 % масс. (гомогенный)	-	95,97	85,47	Пониженное давление: 2 кПа
[105]	МЭЖК пальмового масла	ТМП	1/6	180	240	5 CaO · SrO, 1 % масс. (гетерогенный)	-	-	88,5	Пониженное давление: 0,2 кПа
[106]	ЭЭЖК рапсового масла	ТМП	1/3,1	130	180	K ₂ CO ₃ , 1 % масс. (гетерогенный)	-	82	95,7	Пониженное давление, нет значения
[107]	МЭЖК масел различных культур	ТМП	1/3,9	130	120	K ₂ CO ₃ , 1 % масс. (гетерогенный)	-	-	96,4	Пониженное давление: 3,73 кПа. МЭЖК дозировали в ТМП
[108]	ЭЭЖК касторового масла	ТМП	1/6	120	90	Метилат натрия, 0,8 % масс. (гомогенный)	-	-	85,3	Пониженное давление, нет значения
[109]	МЭЖК масла ятрофы	ТМП	5/1	120	180	Глина модифицированная H ₃ PO ₄ , 3 % масс. (гетерогенный)	-	-	92,36	-

Продолжение Таблицы 3

Источник	Эфиры жирных кислот	Полиол	[Полиол] / [ЭЖК]	t, °C	Время реакции, мин	Катализатор	Растворитель	X (ЭЖК), %	Выход продукта, %	Примечание
[110]	МЭЖК ятрофы, ОРМ	ТМП	1/4	120	240	K ₂ CO ₃ , 1,5 % масс. (гет.)	-	70	95,6	Барботаж, 1000 мл/мин.
[111]	МЭЖК пальмового масла	ТМП	1/4	130	25	Метилат натрия, 0,18 % масс. (гомогенный)	-	-	48	Микроволновое излучение. Пониженное давление: 1 кПа
[112]	МЭЖК пальмового и пальмоядрового масла	ТМП	1/10	80	20	Метилат натрия, 0,4 % масс. (гомогенный)	-	98 - ТМП	-	Пониженное давление: 1 кПа
[113]	МЭЖК масла ятрофы	ЭГ	1/3,5	120	150	Метилат натрия, 0,8 % масс.(гом.)	-	-	88,84	-
[114]	МЭЖК пальмового масла	ТМП	1/6	180	480	Метилат кальция, 0,3 % масс. (гет.)	-	-	92,38	Пониженное давление: 5 кПа
[115]	МЭЖК ОРМ	ТМП	1/3	160	120	Гидротальцит, промотированный K ₂ CO ₃ , 2 % масс. (гетерогенный)	-	97,7	93,9	Пониженное давление: 0,3 кПа
[116]	МЭЖК подсолнечного масла	ТМП	1/4	70-120	90	Гидроксид калия, 1 % масс. (гом.)	-	90	70-85	Пониженное давление: 0,2-0,4 кПа
[117]	МЭЖК подсолнечного масла	ТМП	1/3	120	120	Гидроксид калия (гомогенный)	-	91,5	52,8	Перегонка методом молекулярной дистилляции

Таким образом, реакцию алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот полиолами преимущественно проводят в отсутствии растворителя и с применением основного гомогенного катализа. Типичными представителями катализаторов выступают гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, их алкоголяты и карбонаты. Также показано применение гетерогенных основных катализаторов, таких как оксид кальция, смешанный оксид кальция-стронция и промотированный магнитный активированный уголь. Авторы делают акцент на возможность повторного использования гетерогенных катализаторов и отсутствие перехода катионов металлов в целевой продукт, однако при этом можно отметить рост оптимизированной температуры процесса, времени реакции и концентрации катализатора, по сравнению с гомогенным катализом. Помимо этого, в одной из работ показано применение кислотного гетерогенного катализатора при алкоголизе МЭЖК и ТМП, что нехарактерно для данного процесса, однако для получения высокого выхода целевых триэфиров требуются жесткие условия: высокая концентрация катализатора – 3,0% масс. – и повышенная температура – 180°C.

Чаще всего в качестве полиола в литературе встречается триметилолпропан, реже – этиленгликоль, пентаэритрит и другие полиолы. Процесс проводят при следующих условиях: температура 120 – 150°C, время реакции 1 – 3 ч, мольное соотношение реагентов преимущественно смещено сторону стехиометрического избытка ЭЖК (например, ТМП/ЭЖК – 1/3-1/6, ЭГ/ЭЖК – 1/2-1/3,5), концентрация катализатора 0,7 – 1,5 % масс. и пониженное давление 0,03 – 3,73 кПа. Выходы целевых сложных эфиров при этом составляют 75 – 100%. Таким образом, условия протекания алкоголиза менее жесткие, чем в случае этерификации и характеризуются сниженным временем реакции и высокими выходами продуктов.

Важным аспектом в указанных работах выступает необходимость проведения алкоголиза в избытке исходных ЭЖК, что приводит к неполной конверсии ЭЖК и либо их переносу в состав целевых продуктов и сопровождается нежелательным снижением вязкости биосмазок повышению давления паров и снижению температуры вспышки, либо к необходимости разделения реакционной

смеси методом молекулярной дистилляции, по причине высокой температуры кипения ЭЖК, что усложняет и удорожает технологию. Большой интерес вызывает проведение алкоголиза при мольном избытке полиола относительно стехиометрии, что в перспективе позволяет исключить стадию молекулярной дистилляции ввиду меньшей температуры кипения, однако исследования с применением указанного мольного соотношения реагентов встречаются редко [109].

Разделение реакционной массы в большинстве работ описано с применением водно-органической экстракции от остаточного полиола и катализатора, сопровождающееся многократным промыванием подкисленным или соевым водным раствором. В качестве растворителей применяются диэтиловый эфир, этилацетат и неполярные органические растворители. Далее органическую фазу исследователи обрабатывают осушителем для удаления остаточной влаги и упаривают растворитель. После чего полученный остаток направляют на испытания смазочных свойств, либо дополнительно разделяют методом молекулярной дистилляции. Указанные методы обработки реакционной массы относятся к лабораторным и их масштабирование затруднительно, поскольку при этом образуется большой объем солесодержащих водноорганических стоков, которые превышают объем получаемых продуктов, требуется кратное количество свежих осушителей, и требуется высокий расход и энергозатраты на удаление растворителя.

В ряде исследований авторы определяют конверсию исходных реагентов по объему выделившегося метанола или этанола [7]. Данный метод характеризуется низкой точностью, поскольку исходные реагенты в своем составе могут содержать влагу, что искусственно завышает результаты, и при пониженном давлении часть легкокипящего спирта выводится в вакуумную систему в виде паров, что занижает результаты. Поэтому, наиболее предпочтительными количественными методами определения состава реакционной массы и расчета выхода продуктов выступают газожидкостная хроматография (ГЖХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [11].

Стоит отметить, что в схемах превращений процесса алкоголиза ЭЖК полиолами в рассмотренных исследованиях отсутствует реакция дезактивации катализатора по реакции омыления. При этом, работы, посвященные омылению эфиров основным катализатором при получении биодизеля представлены в литературе [96, 97].

Кинетику алкоголиза ЭЖК и полиолов описывают «классической» последовательно-параллельной схемой обратимых реакций, при этом в некоторых исследованиях обратимость не учитывается. Энергия активации в зависимости от стадии ацилирования образования принимает значения 49 – 86 кДж/моль, константы скорости в диапазоне температур 80 – 120 °С составляют 0,009 – 0,24 л · моль⁻¹ · мин⁻¹ [104, 110].

В другом исследовании получены кинетические и термодинамические параметры алкоголиза МЭЖК и ТМП в присутствии метилата натрия в условиях микроволнового излучения 2,45 ГГц и пониженного давления при 100 – 140 °С [111]. Энергия активации в зависимости от стадии принимает значения 71 – 103 кДж/моль, константы скорости составляют 0,005 – 0,67 (масс. доля / масс. доля)⁻¹ · мин⁻¹, значения энтальпий реакции расположены в диапазоне 54,2 – 99,9 кДж/моль. При этом, авторы указанной работы отмечают, что в отсутствии микроволнового излучения энергии активации составляют 139 – 142 кДж/моль [112], что расходится со значениями, представленными в вышеуказанных работах. Важно отметить, при анализе данного текста [112] было установлено, что при алкоголизе МЭЖК с ТМП при 70 – 110°С, в условиях пониженного давления и катализа метилатом натрия, авторами получены энергии активации со значениями 139 – 142 кДж/моль только при применении метиловых эфиров пальмового масла в качестве сырья, при этом при алкоголизе метиловых эфиров пальмоядрового масла авторы отмечают значения 72 – 74 кДж/моль. Таким образом по данным исследований [111, 112] можно заключить либо о значительном влиянии жирнокислотного состава исходных МЭЖК на энергию активации процесса, а, следовательно, на механизм алкоголиза,

что не подтверждается в других работах, либо об отсутствии системного подхода к кинетическому моделированию или к постановке методики эксперимента.

Кроме того, авторы кинетического исследования алкоголиза метилацетата этиленгликолем в присутствии катионообменной смолы НКС-9, температурном диапазоне 40 – 50°C и загрузке катализатора 10 г / г реакционной массы приводят следующие данные [118]: константы скорости составляют 0,0147 – 0,247 моль · (кг кат-ра)⁻¹ · мин⁻¹, энергия активации для первой ступени алкоголиза – 69,84 кДж/моль, для второй ступени – 53,04 кДж/моль.

В одной из работ [109] отмечается образование двухфазной системы в начальный момент процесса алкоголиза МЭЖК ТМП, и этот факт связывают с наличием индукционного периода. Однако, в других работах показано, что при достаточно высокой скорости оборотов перемешивающего устройства (более 300 об/мин), происходит быстрое эмульгирование реакционной массы, сопровождающееся протеканием процесса в кинетической области [110].

На основании кинетических данных можно сделать вывод о том, что более мягкие условия алкоголиза ЭЖК и полиолов обусловлены меньшими значениями энергий активации и значительно более высокими константами скоростей, чем при этерификации. Таким образом, алкоголиз характеризуется высокими значениями начальных скоростей, что при масштабировании позволяет применять уменьшенные объемы реакционных аппаратов при сохранении степени конверсии реагентов.

1.3.3 Ферментативный катализ синтеза сложных эфиров полиолов и жирных кислот

Генная инженерия превратила ферментативный катализ из прикладного инструмента в коммерчески доступную «зеленую» альтернативу органическому синтезу: создание рекомбинантных ферментов, таких как липазы, снизило стоимость биокатализаторов и обеспечило их растущую долю на мировом рынке, особенно в производстве регио- и стереоселективных продуктов. Ключевым условием промышленного внедрения стала иммобилизация ферментов на

носителях, применяемая с 1970-х годов и обеспечивающая многократное использование катализатора, простоту отделения продуктов и повышенную стабильность. Разработка коммерчески привлекательного биокатализатора требует комплексной оптимизации природы фермента, выбора носителя (включая современные наноструктурированные материалы вроде углеродных аэрогелей и мезопористых силикагелей) и метода иммобилизации, чем занимается ферментная инженерия. Промышленный образец должен сочетать высокую активность (конверсия около 50 % за десятки минут), операционную стабильность (время полуинактивации до 120 суток), низкую стоимость (вклад в цену продукта не более 1–10 %) и высокую продуктивность (не менее 4 тонн продукта на килограмм катализатора), при этом в ряде случаев, например для липаз на гидрофобных носителях, наблюдается эффект гиперактивации после иммобилизации [119].

Отечественные авторы [119] проводили реакцию этерификации кислот C_4 – C_{18} с первичными спиртами C_2 – C_{16} и диолами C_4 – C_6 с применением гетерогенных биокатализаторов на основе липазы: ЛипоСил – 22–24 % масс. (носитель – силикагель), ЛипоКарб – 1 % масс. (носитель – углеродный аэрогель) и ЛипоСИБ – 20–22 % масс. (носитель – СибунитTM). Процесс проводили при 20°C в присутствии растворителей: гексан, смесь гексан/хлороформ – 3/1, хлороформ. Время реакции для синтеза короткоцепочечных сложных эфиров составляло 10 ч, для длинноцепочечных СЭ – 5–10 ч, для моноэфира гептановой кислоты (C_7) – 24 ч. Максимальное значение активности катализатора составило $84 \text{ мкмоль} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ г}^{-1}$. Конверсия исходной кислоты C_7 при этерификации с 1,6-гександиолом – 94%, селективность моноэфира диола – 99%. Авторы установили, что диолы C_2 – C_4 оказывают необратимое ингибирующее действие на липазу, при этом разветвленные диолы (2-этил-гексан-1,3 диол) или диолы с пространственно разнесенными гидроксильными группами (1,6-гександиол) показывают высокую конверсию. Также была отмечена высокая стабильность биокатализаторов – в течение 30–40 циклов использования или 500–1000 ч непрерывной работы активность составляла не менее 80% от исходной.

В другой работе выполнен синтез моностеарата этиленгликоля методом этерификации при катализе коммерческими иммобилизованными липазами Novozym 435 и NS 88011 [120]. Условия процесса: температура – 75°C, концентрация катализатора – 1 % масс., время реакции – 48 ч, мольное соотношение ЖК/ЭГ – 1/1. Отмечена степень конверсии реагентов, близкая к 100%, и показана возможность повторного использования катализатора до четырех раз. Кроме того, авторы осуществили 9-ти кратное масштабирование эксперимента получили значение конверсии 99%.

Исследование этерификации этиленгликоля со стеариновой кислотой проводилось при катализе иммобилизованными липазами Lipozyme показано в работе [121]. Условия процесса: температура – 25°C, время реакции – 8 ч. Реакционная схема представляла собой проточный реактор со стационарным слоем катализатора, из которого реакционную массу рециркулировали перистальтическим насосом. Показано использование катализатора четыре раза без потери активности. Важным открытием в данной работе выступает образование чистого моноэфира ЭГ при низких концентрациях воды в системе, и образование чистого диэфира ЭГ при высокой концентрации воды, что позволяет управлять составом целевых продуктов.

В следующем исследовании показана этерификация триметилолпропана с выкоолеиновой фракцией жирных кислот пальмового масла в присутствии липазы Lipozyme TL 100 L, нанесенной на носитель Duolite A568, и в отсутствии растворителя [122]. Оптимальные условия процесса: температура – 60°C, концентрация катализатора – 15 % масс., время реакции – 9 ч, мольное соотношение ЖК/ТМП – 3/1, пониженное давление – 6,7 кПа. Максимальная конверсия реагентов составила 95%.

Таким образом, наиболее часто встречаются работы по исследованию процесса этерификации с применением биокатализатора, в то время как проведение алкоголиза представлено мало.

Однако имеется работа [102], где был проведен алкоголиз метилолеата с ТМП с применением липазы Novozym 435. Оптимальные условия процесса:

температура – 60°C, концентрация катализатора – 5 % масс., время реакции – 24 ч, мольное соотношение ЖК/ТМП – 1/1, атмосферное давление, растворитель – ацетон. Максимальная конверсия ЭЭЖК – 53%, селективность моноэфира – 61%, селективность диэфира – 39%, селективность триэфира – 0%. Авторы отмечают недостаточную активность ферментативного катализатора применительно к алкоголизу ЭЖК по сравнению с гомогенным основным катализатором, что приводит к низкой конверсии и преимущественному выходу неполных сложных эфиров вне зависимости от мольного избытка ЭЖК.

Несмотря на успехи в иммобилизации, проблематика получения самих биокатализаторов остается наименее проработанной. Ферменты, активные в гидрофобных средах, требуют направленного конструирования, включающего подбор продуцента и разработку методов выделения. В отличие от обширных данных по носителям, число исследований, посвященных получению рекомбинантных липаз для синтеза сложных эфиров жирных кислот и полиолов, крайне ограничено, что сдерживает создание биотехнологических платформ производства биоразлагаемых масел.

1.4 Технологические аспекты получения сложных эфиров полиолов и жирных кислот

Большинство источников, приведенных в разделах 1.3.1 – 1.3.3, касаются исключительно условий проведения синтеза сложных эфиров жирных кислот и полиолов. Однако, часть работ, посвященных методу алкоголиза содержит способы и рекомендации по подготовке сырья, поскольку в качестве исходного реагента используются растительные масла, а не химические реагенты высокой чистоты. При этом, для переработки реакционной массы практически единственным способом выступает трехкратная экстракция раствора смеси продуктов в неполярном органическом растворителе (гексан, диэтиловый эфир, этилацетат) водным раствором Na_2CO_3 , или подкисленным водным раствором (в зависимости от типа используемого катализатора). Далее органическую фазу осушают от следов воды с применением безводных Na_2SO_4 и MgSO_4 с последующей отгонкой

растворителя при пониженном давлении. Указанный метод подходит для синтеза сложных эфиров в лабораторном масштабе (не более 100-200 г продукта за операцию). Процесс характеризуется наличием больших объемов водно-органических солевых стоков, высоким расходом осушителей, потерей целевых продуктов и непрореагировавших исходных веществ с промывной водой, а также потерями легкокипящих растворителей в вакуумную систему.

Рекомендательные документы Европейской комиссии по наилучшим доступным технологиям содержат практики по снижению выбросов в окружающую среду [123]. Рассмотрен типичный процесс этерификации с образованием сложных эфиров. Реакцию обычно проводят путем кипячения реакционной смеси с обратным холодильником до полного удаления воды. Воду или сложный эфир удаляют из реакционной массы перегонкой. Вода удаляется азеотропной отгонкой с исходным спиртом или другим растворителем. После конденсации азеотроп разделяется на водную и органическую фазы, а экстрагент или спирт возвращают в реакционную смесь. В отдельных случаях для разделения органической фазы к конденсату добавляют соразтворитель, такой как бензол или толуол. Многие сложные эфиры производятся непрерывно в реакционных трубах, аппаратах простой перегонки или ректификационных тарельчатых колоннах. Ионообменные смолы особенно подходят в качестве катализаторов в непрерывных процессах, поскольку реагенты проходят через слой гетерогенного катализатора, в результате чего сепарация или нейтрализация катализатора не требуются. Процесс представлен на блок-схеме (Рисунок 3), где с левой стороны отражены возможные потоки сырья и материалов, а с правой стороны на сером фоне потоки жидких выбросов и летучих органических соединений (ЛОС).

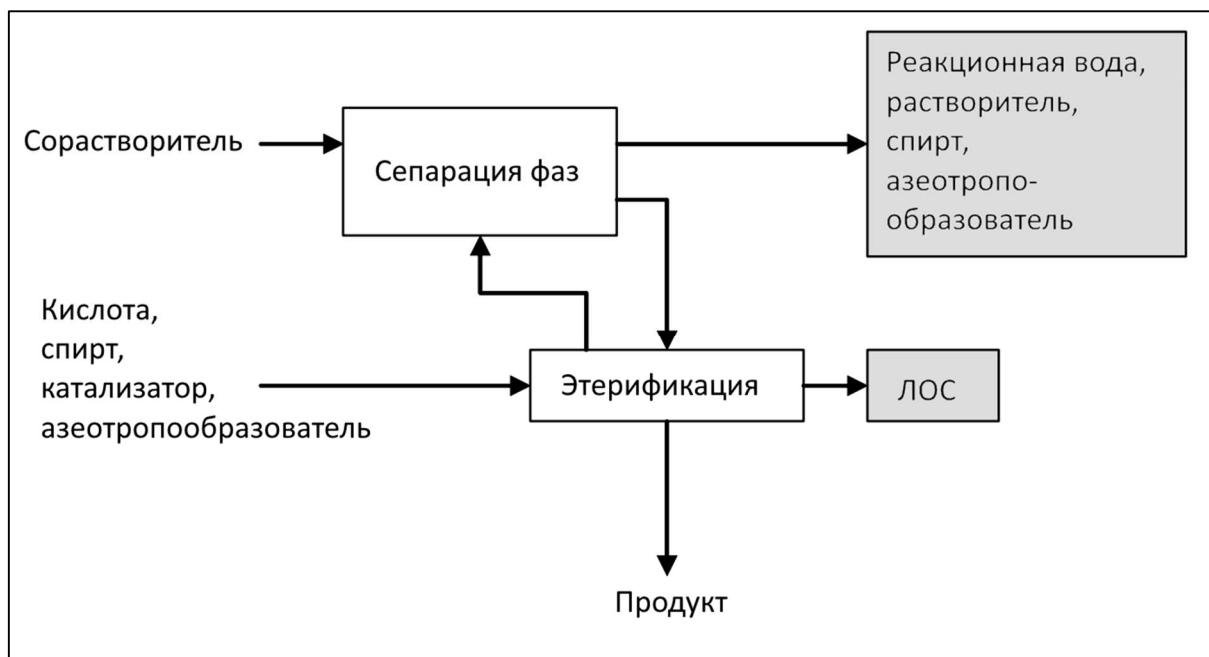


Рисунок 3 – Типичная блок-схема процесса этерификации [123]

Предлагаемая схема утилизации отходов технологии показана на Рисунке 4.

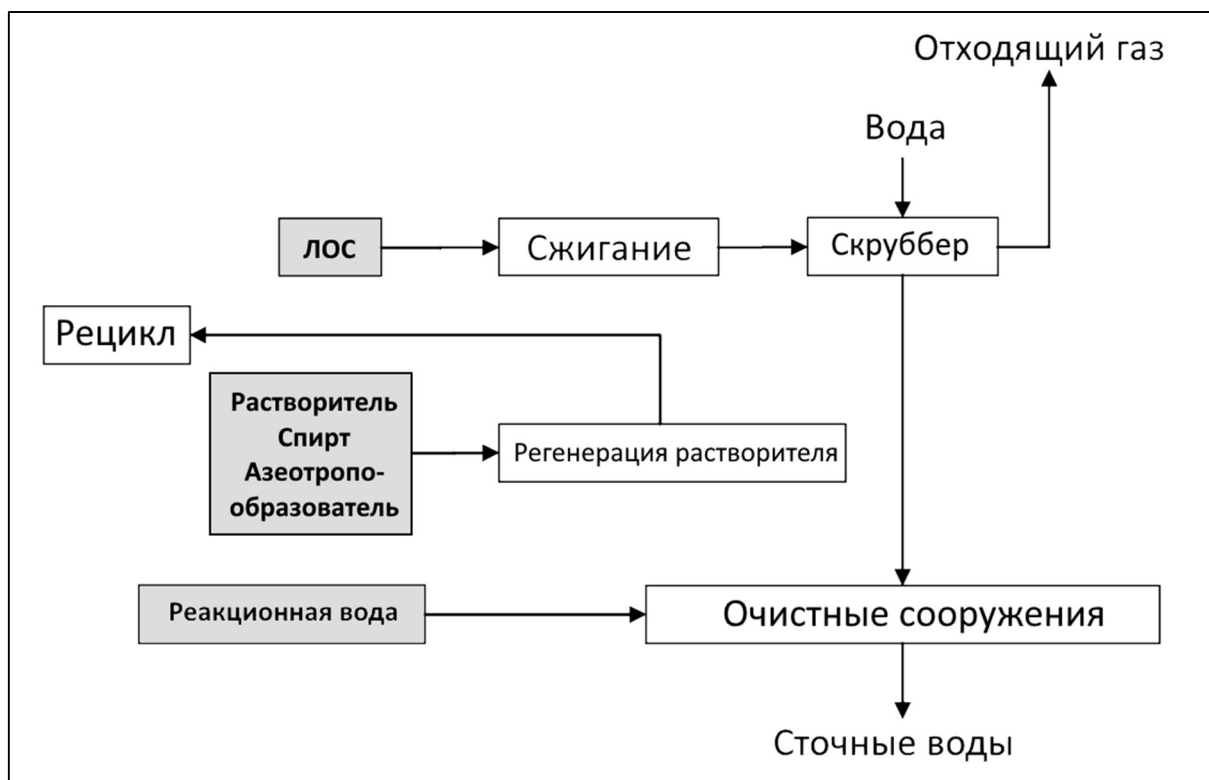


Рисунок 4 – Блок-схема методов очистки выбросов этерификации [123]

Также отмечают особенности выбросов при этерификации [124]:

- 1) газообразные: пары растворителей могут улавливаться и подвергаться обработке (например, сжиганию, адсорбции);

2) водные стоки: образование сточных вод, как правило, невелико, поскольку вода является единственным побочным продуктом реакций этерификации. Использование твёрдых полимерных ионообменных смол в качестве катализатора исключает необходимость его нейтрализации и связанной с этим очистки сточных вод. Большинство сложных эфиров обладают низкой токсичностью, поскольку легко гидролизуются при контакте с водой или влажным воздухом; поэтому более важными являются свойства кислот и спиртов;

3) жидкие органические стоки: образование отходов может быть сокращено за счёт рекуперации (и повторного использования) органических растворителей, воды и спиртов. Отходы от очистки сточных вод могут быть сожжены (если они имеют высокие температуры кипения) или рекуперированы путём дистилляции для повторного использования (для компонентов с низкой температурой кипения).

Применительно к этерификации, в заявке на патент [88] приводится способ получения сложных эфиров на основе жирных кислот пальмового масла C_8 - C_{10} и пентаэритрита в отсутствие катализатора и растворителя. Условия процесса показаны в разделе 1.3.1. Использовали следующие реагенты без предварительной очистки: ЖК (PALMAC 56-08) – 9611,81 г, пентаэритрит (чистота более 98%, фирмы Merk) – 1796,95 г. Синтез проводили в стеклянном реакторе объемом 20 л с механической верхнеприводной мешалкой, оснащенной стальными турбинными лопатками (1800 об./мин), и с змеевиковым электронагревателем. Остаточное кислотное число реакционной массы 40-50 мг КОН / г. Очистку реакционной массы от остаточных ЖК с массой загрузки 3008 г проводили методом молекулярной дистилляции при температуре обогреваемой рубашки 200-225 °С и температуре конденсатора 25 °С, давлении 5 Па и скорости ротора 300-310 об/мин. В результате получен продукт с концентрацией тетраэфира ПЭ 96% масс., кислотным числом 0,30-0,99 мг КОН / г и гидроксильным числом не более 4 мг КОН / г.

В другом патенте приводится способ получения дистеарата этиленгликоля методом этерификации [83]. Синтез проводили в стеклянной четырехгорлой колбе объемом 1000 мл, помещенной в колбонагреватель, снабженной термометром,

обратным холодильником и сепаратором воды. Условия процесса: температура 230-260 °С, время реакции 120-240 мин, концентрация катализатора 1-5 % масс., отсутствие растворителя, атмосферное давление, мольное соотношение [Полиол] / [RCOOH] – 0,5-0,9/1. Состав гетерогенного кислотного катализатора не раскрывался. Конверсия ЖК – 99,38 %, кислотное число реакционной массы менее 6 мг КОН / г. Дальнейшая переработка полученной реакционной массы не описана.

Также приводится метод синтеза дистеарата этиленгликоля высокой чистоты [77]. Реакцию проводили в аппарате, снабженном мешалкой, обратным холодильником и сепаратором для разделения азеотропной смеси толуол-вода. Условия процесса: растворитель – толуол (600 мл), температура 120 °С, время реакции 240 мин, концентрация катализатора (п-ТСК) 5 % масс., мольное соотношение [Полиол] / [RCOOH] – 1/2,1, загрузка стеариновой кислоты – 596 г. Полученную смесь промывали 500–600 мл дистиллированной воды, фильтровали и сушили осадок на воздухе с получением сырца дистеарата этиленгликоля. К нему добавляли 700–800 мл CCl_4 и кипятили с обратным холодильником до полного растворения осадка. Раствор охлаждали до 15 – 18°С, добавляли 800 – 900 мл ацетона при перемешивании и фильтровали полученную суспензию. Получали белые кристаллы дистеарата этиленгликоля чистотой 99,9 % масс. и температурой плавления 78,4 °С. Продукт охарактеризовали методами инфракрасной спектроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Выход продукта – 80-85%, использованные растворители очищали методом ректификации со степенью извлечения 60-70% и повторно использовали в синтезе.

В патенте [80] раскрыт метод получения моностеарата этиленгликоля. В качестве сырья использовались технические коммерческие этиленгликоль и стеариновая кислота без дополнительной обработки с загрузками 68,2 г и 284 г соответственно. Условия процесса: температура 231 °С, время реакции 10 – 60 мин, концентрация катализатора 0,5 % масс., отсутствие растворителя, атмосферное давление, мольное соотношение [Полиол] / [RCOOH] – 1/1,0-0,5. Состав гетерогенного кислотного катализатора не раскрывался, однако отмечен носитель

– силикагель и размер частиц не более 100 меш (150 микрон). Конверсия ЖК не менее 99,0 %, кислотное число реакционной массы менее 3 мг КОН / г. После синтеза реакционную массу фильтровали от катализатора.

Метод алкоголиза рассмотрен в патенте [13] для получения сложных эфиров алифатических кислот C_6 – C_9 из их метиловых эфиров и пентаэритрита и триметилпропана. Реакцию проводили в колбе, снабженной обратным холодильником и нагревающим устройством. В качестве катализаторов применяли: фенолят натрия, фенолят калия, п-крезолят натрия и натриевую соль 2,5-ксиленола. Условия процесса для синтеза с ПЭ: температура 130–230 °С, время реакции 340 мин, концентрация катализатора 0,75 % масс., отсутствие растворителя, атмосферное давление, мольное соотношение [Полиол] / [ЭЖК] – 1/4,1. Условия процесса для синтеза с ТМП: температура 130–230 °С, время реакции 200 мин, концентрация катализатора 0,75 % масс., отсутствие растворителя, атмосферное давление, мольное соотношение [Полиол] / [ЭЖК] – 1/2,8. Гидроксильные числа продуктов на основе ПЭ и ТМП составили 19,2 и 5,3 мг КОН / г соответственно. Дальнейшая переработка полученной реакционной массы не описана.

Процесс выделения сложных эфиров полиолов и жирных кислот из реакционной массы методом экстракции водной средой с применением деэмульгатора описан в патенте [125]. При экстракции реакционной массы соли жирных кислот и окрашенные соединения переходят в водную фазу с последующей сепарацией органической и водной фаз.

Синтез целевых сложных эфиров (сахарозы) проводят в две стадии. На первой стадии получают метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) этерификацией сафлорового масла. Далее в реактор последовательно загружают порции МЭЖК, сахарозы и катализатора (гидрид калия) при пониженном давлении и ступенчатом повышении температуры от 110 до 150 °С в течение 8 часов.

Очистку продукта осуществляют путем многократной промывки органической фазы водно-щелочным раствором, водой и метанолом при 50–75 °С с промежуточным отделением водной фазы и осушкой. Финальную очистку

проводят экстракцией метанолом. Выход очищенного продукта составляет более 95 % с характеристиками: остаточный изопропанол <15 ppm, гидроксильное число 4,3 мг КОН/г, остаточные МЭЖК ~50 ppm, свободные жирные кислоты менее 0,05 % масс.

Авторы отмечают, что способ характеризуется высоким выходом за счет применения экстракции в процессе переработки реакционной массы, при которой существенно снижаются потери продукта по реакциям омыления, свойственным аналогичным процессам из уровня техники с применением концентрированных кислот и щелочей с последующей очисткой отбеливающими глинами.

Другой патент посвящен способу получения очищенных, частично ацилированных полиолов полиэфиров и жирных кислот [126]. Получаемые продукты содержат менее 5% полиола; менее 5 ppm остаточного растворителя; менее 700 ppm МЭЖК или ЭЖК; менее 5% смеси мыла и свободных жирных кислот; менее 3% золы. Кроме того, кислотное число составляет менее 6 мг КОН/г.

Переэтерификацию сложного эфира сахарозы и стеариновой кислоты со степенью замещения гидроксильных групп 96% в количестве 79 г (0,0328 моль) проводят с 11,0 г (0,032 моль) сахарозы в присутствии 2 г (0,0145 моль) K_2CO_3 в 560 г растворителя – безводного диметилсульфоксида. Реакцию проводили при 120°C в двухсекционном стеклянном реакторе с перегородками. Перед применением, сахароза и катализатор сушили при пониженном давлении в печи в течение 12 ч. Интенсивное перемешивание в первые 60 мин реакции для суспендирования гетерогенной реакционной массы, степень перемешивания характеризовали числом Вебера, равным 10000. Первичный продукт получали после 60 мин.

Далее к смеси добавляли 200 г (0,585 моль) сахарозы с получением гомогенной смеси при умеренном перемешивании. Смесь нагревали в течение 110°C в течение 60 мин. После чего реакционную массу нейтрализовали 1,3 г 36,5% масс. соляной кислоты и упаривали в круглодонной колбе при 65°C и 0,5 мм рт. ст. в течение 230 минут. Масса остатка составила 426 г. Полученную смесь помещали в смеситель из нержавеющей стали совместно с 1000 г этанола, и

перемешивали в течение 15 минут при 60°C. Далее массу центрифугировали при 5000G в течение 10 минут, при этом верхнюю фазу удаляли, а нижнюю фазу сушили в вакуумной печи при 45°C и 1 мм рт. ст. в течение 12 ч. В результате получали очищенный неполный сложный эфир сахарозы и стеариновой кислоты, который содержит 47,5 % масс. моноэфира, 19,5 % масс. диэфира, 3,6 % масс. триэфира и 20,0 % масс. сахарозы.

В патенте [127] раскрыт процесс очистки продукта-сырца реакции полиола и жирной кислоты, содержащего органический растворитель, включающий стадии отгонки органического растворителя и последующего отбеливания дистиллированного продукта реакции. Процесс позволяет экономно расходовать отбеливающие агенты, обеспечивая при этом требуемую величину цветности и ее стабильность для очищенного продукта.

Сложный эфир жирных кислот и сахарозы, синтезированной методом переэтерификации без растворителя, содержащий не сконвертированные метиловый эфир жирных кислот на основе соевого масла, со степенью этерификации более 95%, содержал: полиэфир жирных кислот и сахарозы – 44,6% масс.; МЭЖК – 46,9% масс.; мыло (в основном калиевое мыло жирных кислот кокосового масла) – 3,8% масс.; второстепенные компоненты – 4,7% масс.

Для повышения качества полупродукт подвергали водной промывке (7,5% воды, 80 °C), центрифугированию для удаления мыла и сушке (90 °C, 50 мбар). Дальнейшую очистку проводили методами адсорбционной обработки отбеливающей глиной (Tonsil Supreme FF) в сочетании с дистилляцией для удаления метиловых эфиров.

Наиболее эффективной признана двухстадийная схема: первичная обработка глиной (10 г/кг), фильтрация, дистилляция при 200 °C с удалением >95% эфиров, повторная сушка и обработка глиной (10 г/кг) с последующей фильтрацией и дезодорацией. Данный подход обеспечил минимальные показатели цветности продукта (19,0 желтого и 2,5 красного) при сниженном расходе сорбента.

Промышленные способы получения сложных эфиров жирных кислот

Несмотря на отсутствие в открытом доступе технологических схем этерификации жирных кислот с полиолами, согласно источнику [128] данный процесс преимущественно осуществляют в полупериодическом режиме в реакторах с мешалкой большого объема. Реактор заполняют смесью жирных кислот, нагревают выше 100 °С, добавляют катализатор, после чего непрерывно подают спирт и отводят образующуюся воду вместе с избытком спирта через установленную над аппаратом колонну. Такой непрерывный отгон воды обеспечивает наибольшую конверсию исходных ЖК. По окончании процесса смесь дополнительно нагревают и выдерживают под вакуумом для удаления остаточных спирта и воды.

К преимуществам периодических процессов относится их гибкость при малых объемах производства. Тем не менее, данные процессы затруднительно масштабировать при увеличении производительности. К недостаткам также относится ухудшение качества продукта из-за длительного теплового воздействия и необходимость очистки оборудования между циклами. Катализаторами обычно служат минеральные кислоты (например, серная), нейтрализация и отделение которых сопряжены с образованием значительных количеств отходов и сточных вод.

Для решения указанной задачи Sulzer Chemtech в 2002 году разработал, спроектировал и передал в эксплуатацию непрерывный процесс этерификации пальмитиновой кислоты (C₁₆) изопропиловым спиртом на базе метода реактивной дистилляции.

В данном процессе исходные реагенты сначала направляют в предварительный реактор, после чего поступают в колонну реактивной дистилляции (№1), работающую при повышенном давлении. Избыток спирта подают ниже реакционной зоны, что позволяет повысить степень превращения и улучшить отгонку образующейся воды. В реакционной зоне используют специальную насадку Katapak с содержанием катализатора более 50 об. %, что значительно сокращает размеры колонны. Дистиллят колонны №1 представляет

собой смесь воды, спирта и следов диизопропилового эфира, нижний – целевой эфир с небольшим содержанием непрореагировавшей кислоты и спирта.

Кубовый остаток направляют на отгонку остаточного спирта в сепаратор вскипания, а выделенный спирт возвращают в процесс. Водно-спиртовую смесь из верхней части колонны №1 обрабатывают в мембранном блоке (первапорация), где вода удаляется через мембрану, а осушенный спирт рециркулируют. Смесь целевого эфира и непрореагировавшей кислоты разделяют в вакуумной дистилляционной колонне (№2), где не прореагировавшую кислоту получают в кубовом остатке и возвращают в процесс, а высококипящие примеси выводят из установки. Описанный подход применим и для других жирных кислот, а также при использовании метанола и этанола в качестве сырья (в этом случае вместо мембранного блока используют дополнительную колонну разделения спирта и воды). Для высших спиртов (бутанол, 2-этилгексанол) возможно разделение фаз без дополнительной ректификации.

Технологическая схема этерификации методом реактивной дистиляции и фото структурированной насадки с катализатором Katarack приведены на Рисунках 5 и 6.

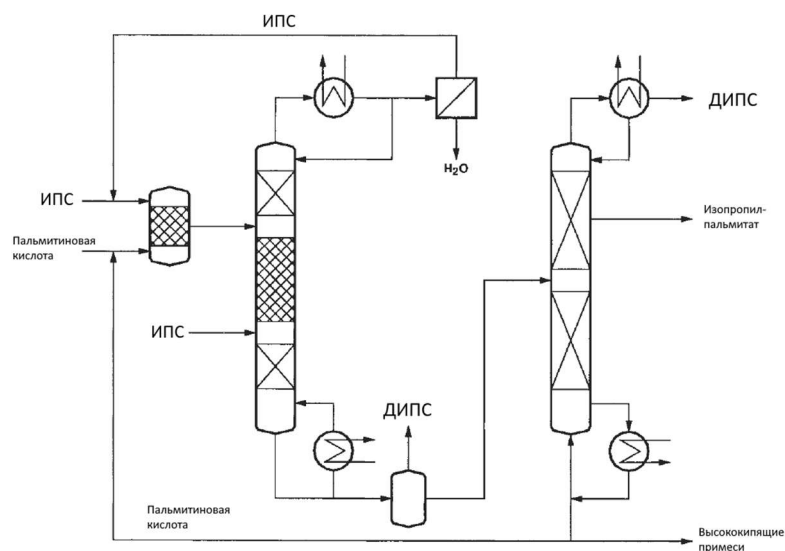


Рисунок 5 – Схема этерификации пальмитиновой кислоты изопропанолом методом реактивной дистиляции [128]

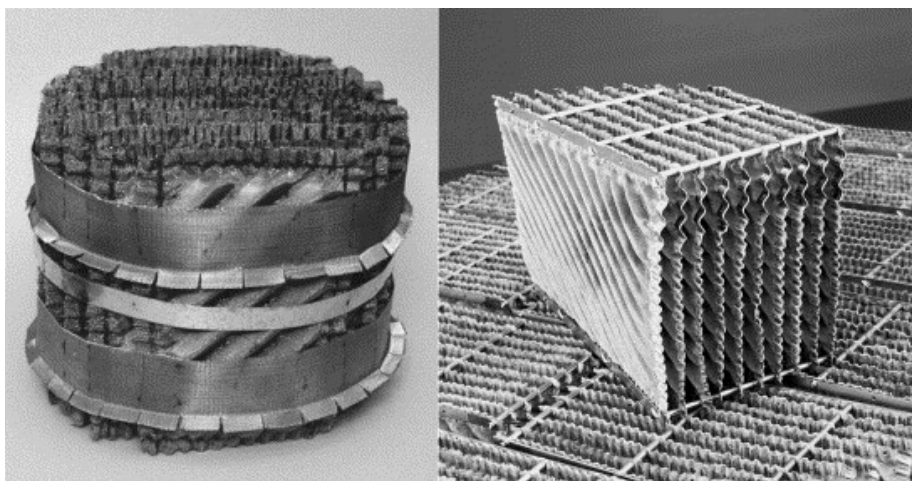


Рисунок 6 – Фото структурированной насадки Katarack с ионообменным катализатором производства Sulzer Chemtech [128]

Аппаратурное оформление процесса алкоголиза растительных масел с получением биодизеля (на примере установки EXON).

В промышленной практике широкое развитие получила технология основно-каталитического алкоголиза триглицеридов метанолом для производства биодизеля.

Одним из наиболее распространённых технических решений для получения биодизеля в промышленном и полупромышленном масштабе являются установки периодического действия, в частности, установки типа EXON фирмы TT Group Recycling Technologies [129].

В качестве сырья для получения биодизеля могут быть использованы различные триглицериды растительного и животного происхождения, включая масла подсолнечное, рапсовое, соевое, пальмовое, хлопковое, льняное, кокосовое, кукурузное, горчичное, арахисовое, касторовое, конопляное, кунжутное, а также технические жиры, некондиционные и отработанные масла. Выход целевого продукта составляет примерно 1 тонну биодизеля на 1 тонну исходного сырья.

В качестве реагента-спирта в процессе переэтерификации используют метанол или этанол, расход которого варьируется в пределах 120–140 кг на 1 тонну получаемого биодизеля. Катализаторами выступают гидроксиды калия или натрия, загрузка которых составляет от 3 до 5 кг на тонну целевого продукта. Для очистки биодизеля от примесей и остаточного катализатора применяют сорбенты; их

расход может составлять от 3 до 10 кг на тонну продукта в зависимости от качества исходного сырья.

Побочным продуктом процесса является глицериновая фракция, выход которой достигает 120–140 кг на 1 тонну биодизеля.

Типовая комплектация установки включает следующие модули: подготовка масла, синтез биодизеля (реактор с мешалкой), рекуперация метанола, сепарация глицерина, фильтрация через сорбенты, а также сбор в емкости промежуточных и готовых продуктов. Базовый вариант исполнения не предусматривает полной автоматизации; управление технологическими параметрами (нагрев, перемешивание, перекачка сред, контроль уровней) осуществляется оператором, что характерно для многих пилотных и малотоннажных производств.

Процесс начинается с нагрева масла в подогревателе и приготовлении раствора гидроксида калия или натрия в метаноле в отдельном реакторе. Далее реагенты смешиваются в реакторе алкоголиза. После смешения реакционная масса выдерживается при заданной температуре до достижения необходимой степени превращения (условия процесса устанавливаются лицензиаром технологии, согласно литературным данным температура составляет 60–70°C, время реакции 1,5 ч [130]). Далее производится гравитационное разделение эфирной и глицериновой фаз в сепараторе, отгонка избыточного спирта в выпарных аппаратах и окончательная очистку биодизеля в блоке фильтров сорбентами для удаления остатков катализатора и примесей. Отличительной особенностью данной технологической схемы является наличие рекуперации тепла между потоками масла и готового эфира, что позволяет снизить энергопотребление.

Фото и планировка установки EXON производительностью 24000 л/сутки приведены на Рисунке 7. Принципиальная схема производства биодизеля показана на Рисунке 8.



Рисунок 7 – Фото и планировка коммерческой установки производства биодизеля [129]

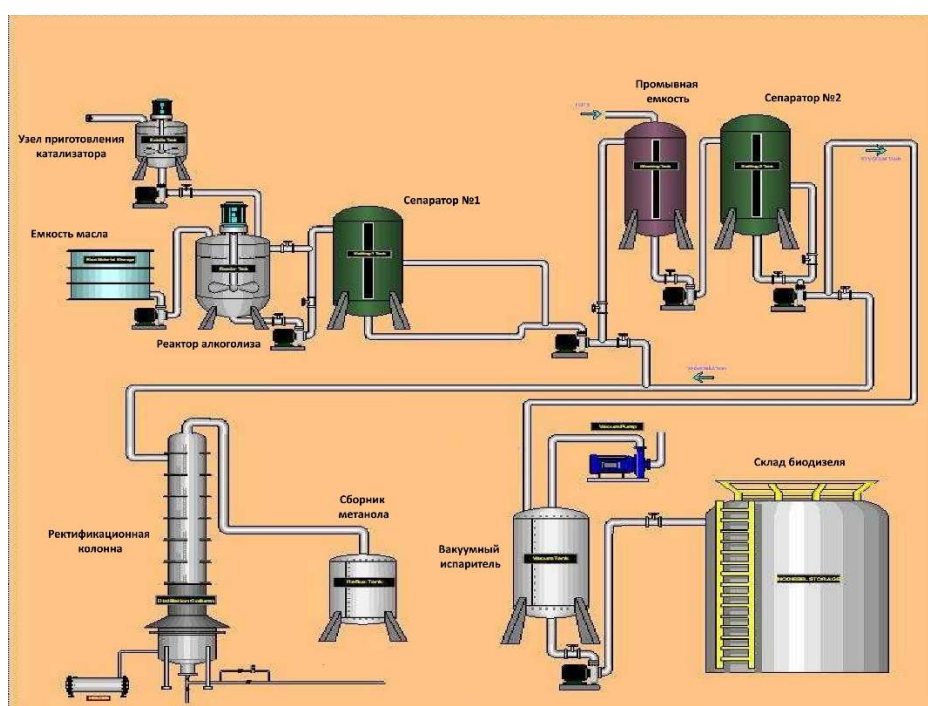


Рисунок 8 – Принципиальная схема производства биодизеля объемом 1,5 тонн в сутки [130]

В доступной литературе и промышленных решениях отсутствуют сведения о реализации алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот полиолами, в частности этиленгликолем, для получения диэфиров – перспективных синтетических смазочных материалов. Существующие технологии ограничены этерификацией кислот одноатомными спиртами и алкоголизом триглицеридов.

1.5 Выводы из обзора литературы и постановка задач исследования

По результатам анализа литературных данных отмечается, что сложные эфиры жирных кислот и диолов находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а развитая сырьевая база (подсолнечное масло, отечественный этиленгликоль) и программы господдержки создают фундамент для разработки импортозамещающих технологий. Наиболее распространенный промышленный метод получения – прямая этерификация – характеризуется высокими энергозатратами и коррозионной активностью, тогда как альтернативный метод алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот полиолами отличается мягкими условиями и доступностью реагентов. Однако основная масса исследований посвящена триметилолпропану, а процессы с участием этиленгликоля изучены недостаточно.

В литературе фиксируется отсутствие систематизированных знаний по алкоголизу алкиловых эфиров карбоновых кислот полиолами: не проводится изучение влияния структуры реагентов и природы катализатора на выход целевых продуктов. Отсутствует информация о кинетических исследованиях алкоголиза с участием этиленгликоля, а в имеющихся аналогичных работах при построении кинетических моделей не учитывается обратимость реакций и, что особенно важно, протекание реакции омыления, приводящего к дезактивации катализатора. Также остается нерешенным вопрос разделения продуктов реакции – предлагаемые лабораторные методы не адаптированы для последующей промышленной реализации.

На основании установленных выше недостатков сформулированы задачи настоящего диссертационного исследования:

- 1) исследование общих физико-химических закономерностей алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем;
- 2) разработка кинетической модели процесса алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем;

- 3) поиск оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход моно- и диэфиров жирных кислот и этиленгликоля, с максимальной удельной производительностью;
- 4) построение технологической схемы алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристики исходных веществ и материалов

2.1.1 Характеристики исходных веществ

В ходе исследования использовали МЭЖК подсолнечного масла. Жирнокислотный состав согласно газохроматографическому анализу: пальмитиновая ($C_{16:0}$) – 6,6%, стеариновая ($C_{18:0}$) – 4,3%, олеиновая ($C_{18:1}$) – 25,1%, линолевая ($C_{18:2}$) – 63,2%, линоленовая ($C_{18:3}$) – 0,6% и арахидовая ($C_{20:0}$) – 0,2%. МЭЖК растительных масел синтезированы из коммерческого рафинированного подсолнечного масла (ГОСТ 1129–2013) и метанола ХЧ от ООО ТД «ХИММЕД» (ТУ 20.14.22-018-29483781-2018) в лаборатории кафедры Химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза РХТУ им. Д.И. Менделеева. Метод синтеза МЭЖК указан в разделе 2.2.1.

Помимо этого, в ходе работы применяли реагенты:

- этиленгликоль (в/с технический, ГОСТ 19710–2019, ООО «Русхим.ру»);
- капроновая кислота (CAS 142–62–1, JIAXING SUNLONG INDUSTRIAL AND TRADING CO., LTD.);
- изопропанол (пропанол-2) (ОСЧ 13–5, ТУ 2632–001–29483781–09, ООО ТД «ХИММЕД»);
- диоксан (ЧДА, ООО «Русхим.ру»);
- деканол (CAS 112-30-1, ООО ТД «ХИММЕД»);
- монометилэтиленгликоль (99,5%, CAS: 109-86-4, «Pallav Chemicals»);
- толуол (ХЧ, ТУ 2631-020-44493179-98, ООО «АО Реахим»);
- о-ксилол (ЧДА, ТУ 2631-088-44493179-03 с изм. 1, 2, 3, АО «ЭКОС-1»);
- бутанол-1 (ЧДА, ГОСТ 6006-78, изм. 1-2, АО «База №1 Химреактивов»);
- н-гексан (ЧДА, ТУ 2631-158-44493179-13, АО «ЭКОС-1»);
- циклогексан (ХЧ, СТП ТУ КОМП 3-452-11, ООО «Компонент-Реактив»);
- тетрахлорметан (ЧДА, ТУ 2631-066-44493179-01, АО «ЭКОС-1»);

- п-толуолсульфокислота (CAS 104-15-4, ООО «Русхим.ру»);
- гидроксид калия (ЧДА, ГОСТ 24363–80, ООО ТД «ХИММЕД»);
- гидроксид натрия (ХЧ, ГОСТ 4328-77 изм. 1,2, ООО «ХИММЕД»);
- гидроксид лития (>98%, CAS 1310-65-2, ООО «НПО Экотек»);
- гидроксид кальция (ЧДА, ГОСТ 9262-77, ООО «Русхим.ру»);
- оксид кальция (Ч, ГОСТ 8677-76, ООО «Русхим.ру»);
- гидроксид магния (ЧДА, ТУ 6-09-3759-86, ООО «АО Реахим»);
- оксид магния (ХЧ, ГОСТ 4526-75, ООО «АО Реахим»);
- барий гидрат окиси (ЧДА, ГОСТ 4107-78, ООО «АО Реахим»);
- карбонат калия (безводный ЧДА, ГОСТ 4221-76, ООО ТД «ХИММЕД»);
- карбонат натрия (безводный ХЧ, ГОСТ 83-79, ООО «Лабтех»);
- карбонат лития (ЧДА, «СОЮЗРЕАКТИВСБЫТ»);
- карбонат цезия (99,99%, CAS 534-17-8, ООО «Ланхит»);
- стеарат калия (>95.0%, CAS 593-29-3, Huzhou City Linghu Xinwang Chemical Co., Ltd);
- олеат натрия (>99%, CAS 143-19-1, Huzhou City Linghu Xinwang Chemical Co., Ltd);
- хлорная кислота (ХЧ 60%, ТУ 6-09-2878-84, ООО «ХИММЕД»);
- соляная кислота (ХЧ, ГОСТ 3118-77, ООО «Сигма Тек»);
- серная кислота (ХЧ, ГОСТ 3118-77, ООО «Сигма Тек»);
- фосфорная кислота (Ч 85%, ГОСТ 6552-80, ООО «Сигма Тек»);
- анионит АВ-17-8-чС (сферические частицы диаметром 0,4 – 1,25 мм; ГОСТ 20301-74 с изм. 1-5; ООО «Смолы»);
- катионит Amberlyst 15Dry™ (сферические частицы диаметром 0,425 мм; концентрация кислотных центров (сухой катализатор) – 4,7 экв/кг; насыпная плотность – 610 г/л; набухаемость – 38%; диаметр пор – 30 нм; ISO 9001; Rohm & Haas);
- тетрабутоксититан (ТУ 6-09-2738-89; ООО «Спектр-Хим»);
- глицерин дистиллированный (99,5%, CAS 56-81-5, ООО «Русхим.ру»);
- дистеарат этиленгликоля (CAS 627-83-8, International Laboratory USA).

Перечисленные выше твердые реагенты использовали без предварительной подготовки.

Этиленгликоль и деканол непосредственно перед применением очищали методом вакуумной перегонки в токе азота.

Остальные жидкие реагенты использовали без предварительной подготовки.

Гидроксид цезия получали методом осаждения гидроксидом бария. Для этого в лабораторный стакан загружали раствор карбоната цезия (50 масс. %, масса Cs_2CO_3 – 3,27 г), к которому при перемешивании добавляли предварительно профильтрованный раствор гидроксида бария с температурой 40°C (9,2 масс. %, масса $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – 2,04 г). Смесь отстаивали в течение 1 ч. Раствор декантировали от осадка и упаривали досуха на ротационном испарителе при 40°C и 2-4 мм рт. ст. в течение 4,5 ч.

Гексаноат калия получали в круглодонной колбе посредством добавления к капроновой кислоте водного раствора KOH (50% масс.) из делительной воронки в течение 2 ч при температуре не более 45°C и перемешивании. Полученный раствор упаривали на ротационном испарителе при 80°C и 10 мм рт. ст. до получения гелеобразной массы. Остаток прокаливали при 150°C в течение 3 ч. Чистота продукта, определённая методом кислотно-основного титрования, составила 96,6 масс %.

2.2 Методики проведения экспериментов

2.2.1 Синтез метиловых эфиров жирных кислот

Подсолнечное масло загружали в лабораторный стакан объемом 1 – 1,5 л и нагревали до 40°C при перемешивании. В коническую колбу объемом 250 мл загружали КОН и метанол, перемешивали до растворения. Полученный раствор добавляли к подсолнечному маслу и перемешивали в течение 2 – 2,5 ч при 40°C. Загрузки реагентов рассчитывали из массового соотношения масло / CH₃OH / КОН = 100 / 14 / 1.

Реакционную массу переливали в делительную воронку и отстаивали 12-48 часов для отделения фазы глицерина. Фазу МЭЖК переносили в круглодонную колбу и упаривали на лабораторном ротационном испарителе Base Hei-VAP Value (EU) фирмы Heidolph при температуре 80 °C и давлении 10 – 20 мм рт. ст. для удаления непрореагировавшего метанола и следов воды.

Полученный МЭЖК-сырец перегоняли на установке молекулярной дистилляции KDL 1 BASIC VERSION 2007 фирмы UIC GmbH при 170–175°C и давлении менее 1 мбар. Анализ хроматограмм очищенных МЭЖК показал следующий жирнокислотный состав (в %масс.): пальмитиновая (C_{16:0}) – 6,6%, стеариновая (C_{18:0}) – 4,3%, олеиновая (C_{18:1}) – 25,1%, линолевая (C_{18:2}) – 63,2%, линоленовая (C_{18:3}) – 0,6% и арахидиновой (C_{20:0}) – 0,2%.

2.2.2 Алкоголиз метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем

Метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) загружали в трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную термометром, насадкой Дина-Старка, обратным холодильником и якорем магнитной мешалки. Далее МЭЖК нагревали на масляной бане до температуры реакции при перемешивании. Отдельно, в стеклянном флаконе смешивали катализатор и этиленгликоль при нагревании и перемешивании до образования гомофазного раствора. Полученный раствор

катализатора добавляли к МЭЖК. Данный момент считали за начало реакции. Экспериментальная установка показана на Рисунке 9.

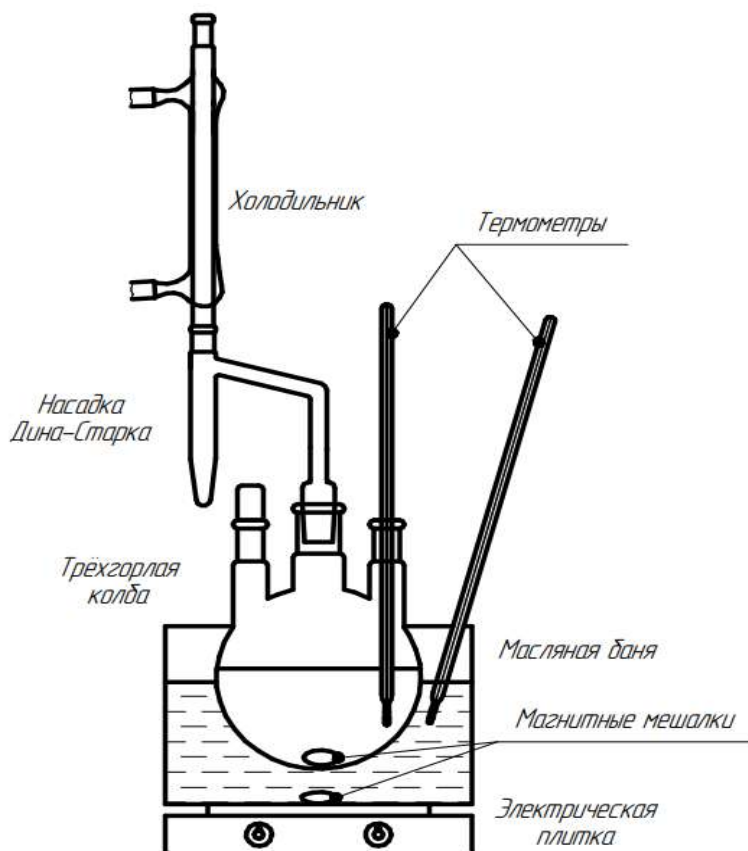


Рисунок 9 – Установка алкоголиза МЭЖК

2.2.3 Алкоголиз метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем при пониженном давлении

Методика проведения алкоголиза при пониженном давлении идентична п. 2.2.2. Линию от вакуумного насоса подключали к ловушке, охлаждаемой льдом, отвод из которой соединяли с выходом из обратного холодильника. Абсолютное давление регистрировали с применением электронного вакуумметра, давление в системе устанавливали трехходовым краном, соединенным с атмосферой. Понижение давления в ходе алкоголиза до требуемого значения выполняли сразу после добавления раствора катализатора к МЭЖК. Схема установки представлена на Рисунке 10.

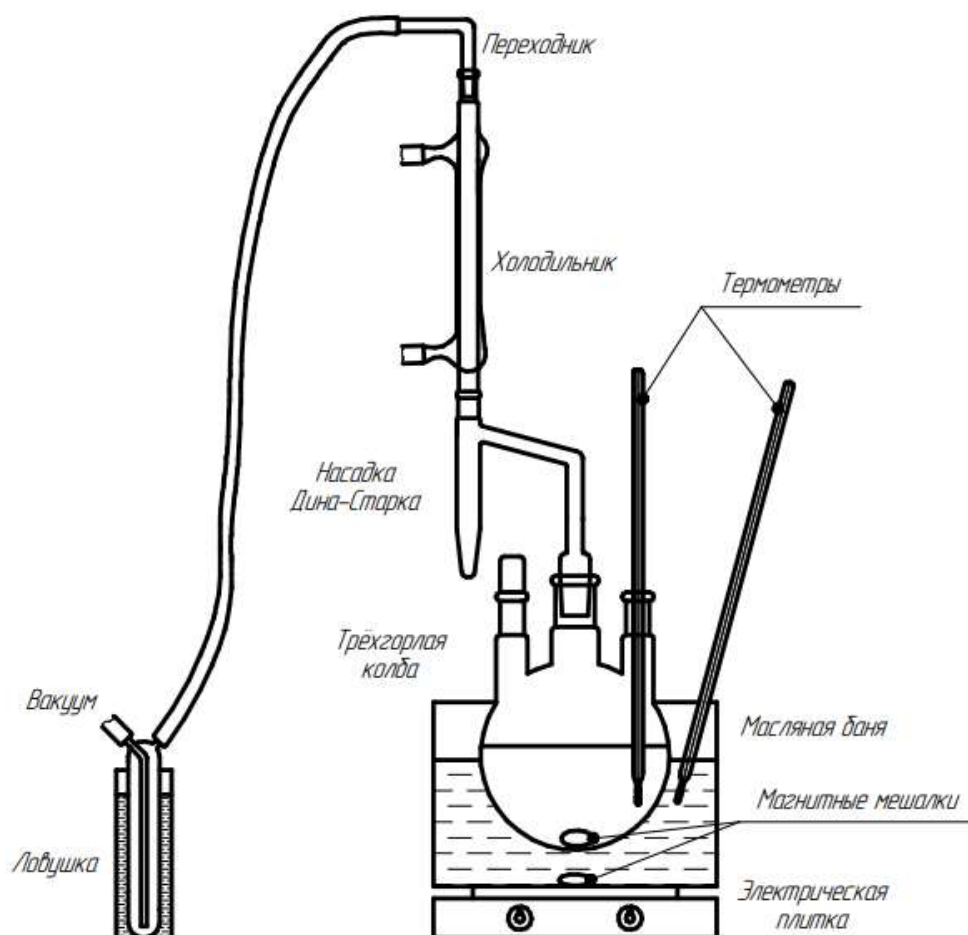


Рисунок 10 – Установка алкоголиза МЭЖК при пониженном давлении

2.2.4 Синтез метилового эфира капроновой кислоты

Капроновую кислоту, метанол и п-толуолсульфокислоту (п-ТСК) (в количестве 1 масс. % от реакционной смеси) загружали в трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником, термометром и якорем магнитной мешалки. Мольное соотношение метанол/капроновая кислота принимали 3/1. Смесь нагревали на масляной бане при перемешивании в течение 5 часов при температуре 70-80°C.

После завершения синтеза отбирали пробу для определения кислотного числа. Полученную смесь дважды экстрагировали водным раствором NaHCO_3 (7,2 масс. %) и однократно дистиллированной водой. Остаточную влагу удаляли из органической фазы с применением сульфата магния, после чего осадок фильтровали и проводили дальнейшее разделение методом перегонки при

атмосферном давлении. Схема установки показана на Рисунке 11. Фракцию метилового эфира капроновой кислоты (МЭКК) чистотой 99,7 масс. % отбирали при 150°C.

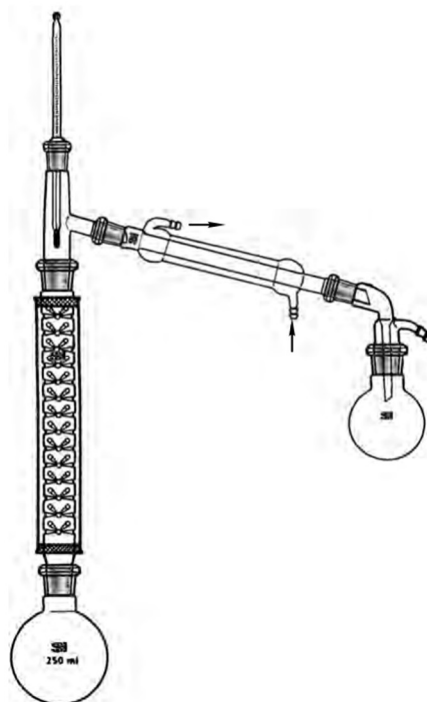


Рисунок 11 – Схема установки фракционной перегонки

2.2.5 Синтез монокапроноата этиленгликоля

Синтез моноэфира капроновой кислоты и этиленгликоля (МОЭФ-С6) проводили в установке, показанной на Рисунке 9. Объем реакционной колбы составлял 1000 мл.

В колбу загружали этиленгликоль и капроновую кислоту (в мольном соотношении 1,5/1), п-ТСК (1 % от общей массы этиленгликоля и капроновой кислоты), толуол (250 мл). Полученную смесь нагревали до 120-130°C и перемешивали в течение 4-6 часов при удалении воды из реакционной массы с парами азеотропной смеси вода-толуол.

Полноту процесса определяли по кислотному числу реакционной массы. После чего смесь дважды промывали водным раствором NaHCO_3 (5 масс. %) и однократно дистиллированной водой. Далее из органической фазы удаляли толуол с применением ротационного испарителя при температуре 80 °C и давлении

10 – 20 мм рт. ст. Остаток подвергали фракционной перегонке при давлении 12 мм рт. ст. Фракцию моноэфира этиленгликоля и капроновой кислоты чистотой 96,5 масс. % отбирали при 120-122°C.

2.2.6 Синтез дикапроноата этиленгликоля

Синтез дикапроноата этиленгликоля (ДИЭФ-С6) проводили на установке, описанной в разделе 2.2.5.

В колбу загружали этиленгликоль и капроновую кислоту (в мольном соотношении 1/2,1), п-ТСК (1 % от общей массы этиленгликоля и капроновой кислоты), толуол (200 мл). Полученную смесь нагревали до 110°C и перемешивали в течение 4-6 часов при удалении воды из реакционной массы с парами азеотропной смеси вода-толуол.

Полноту процесса определяли по кислотному числу реакционной массы. После чего смесь дважды промывали водным раствором NaHCO_3 (5 масс. %) и однократно дистиллированной водой. Далее из органической фазы удаляли толуол с применением ротационного испарителя при температуре 80 °C и давлении 10 – 20 мм рт. ст. Остаток осушали с применением MgSO_4 с последующей фильтрацией.

После чего проводили нейтрализацию остаточной капроновой кислоты в полученной смеси добавлением твердого КОН в количестве 12,6 масс. % от исходной смеси при перемешивании в течение 2 ч. Осадок удаляли с применением мембранного фильтра. Фильтрат разделяли методом фракционной перегонки в токе азота при давлении 16-18 мм рт. ст. и температуре 125 °C. Фракцию диэфира капроновой кислоты и этиленгликоля чистотой 95,5 масс. % получали в кубовом остатке.

2.2.7 Алкоголиз метилового эфира капроновой кислоты этиленгликолем

Эксперименты по алкоголизу МЭКК этиленгликолем в среде диоксана и в присутствии различных катализаторов проводили на установке, приведенной на Рисунке 9. Объем реакционной колбы составлял 100 мл.

Сначала термостатировали масляную баню до температуры, превышающую температуру синтеза на 10°C. В колбу загружали МЭКК и диоксан, и нагревали на масляной бане до температуры реакции. В отдельном стеклянном флаконе готовили раствор катализатора в этиленгликоле при нагревании до получения гомофазного раствора. В случае низкой растворимости катализатора в этиленгликоле, катализатор сразу загружали в колбу вместе с МЭКК и диоксаном. За начало реакции принимали момент добавления в реактор раствора катализатора в ЭГ. С целью фиксации изменения состава реакционной смеси во времени, отбирали пробы для газохроматографического анализа.

Алкоголиз диэфира этиленгликоля и капроновой кислоты этиленгликолем выполняли по указанной выше методике. При проведении алкоголиза моноэфира этиленгликоля и капроновой кислоты (реакции диспропорционирования) катализатор растворяли в диоксане, разогревали до требуемой температуры и добавляли среду моноэфира.

2.3 Методики разделения продуктов алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот

2.3.1 Сепарация реакционной массы алкоголиза

Реакционную массу по окончании алкоголиза МЭЖК этиленгликолем сразу переливали в делительную воронку объемом 500 мл и охлаждали на воздухе без перемешивания в течение 1 ч. Далее проводили отбор нижней фазы в лабораторный стакан. Отбор осуществляли порционно в течение 10 мин для сохранения границы раздела фаз. После чего верхнюю фазу переносили в отдельный лабораторный стакан. Фазы взвешивали применением лабораторных весов с точностью до 0,5 мг, анализировали методами ГЖХ и неводного титрования. Верхняя фаза (фаза эфиров), содержащая преимущественно целевые МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18, подвергалась дальнейшим методам разделения.

2.3.2 Водная экстракция

Варианты проведения:

1) Экстракцию проводили в делительной воронке объемом 100 мл с рубашкой, обогреваемой циркулирующей водой от термостата с максимальной температурой 80°C. В воронку загружали 30 г верхней фазы реакционной массы алкоголиза МЭЖК этиленгликолем, добавляли 30 г дистиллированной воды и тщательно перемешивали. После чего засекали время до формирования границы раздела фаз.

2) В пробирку загружали 2 г фазы эфиров и 2 г дистиллированной воды, после чего смесь тщательно перемешали. Пробирку поместили в центрифугу совместно с 3-мя пробирками, заполненными 4 г воды каждая. Смесь центрифугировали в течение 10 мин при 4000 об/мин.

3) Экстракцию проводили в делительной воронке объемом 500 мл. В воронку загружали 240 г фазы эфиров и 200 мл водного раствора лимонной кислоты (1 масс. %). Дополнительно в качестве деэмульгатора добавляли 50 мл

этилацетата. Смесь тщательно перемешивали. Сепарацию проводили в течение 1 ч с получением четкой границы раздела фаз. Верхнюю фазу упаривали на ротационном испарителе при 80°C и 12 мм рт. ст.

2.3.3 Экстракция водным раствором метанола

Экстракцию проводили в делительной воронке объемом 100 мл с рубашкой, обогреваемой циркулирующей водой от термостата с максимальной температурой 80°C. В воронку загружали 30 г верхней фазы реакционной массы алкоголиза МЭЖК этиленгликолем, добавляли 30 г дистиллированной воды и 5 г метанола, затем тщательно перемешивали. После чего смесь отстаивали в течение 1 ч, фиксировали качество сепарации и отбирали пробу верхней фазы для хроматографического анализа.

Далее в смесь загружали дополнительные 5 г метанола, перемешивали и отстаивали в течение 1 ч с последующим анализом. Таким образом суммарную массу метанола в смеси повышали до 30 г.

2.3.4 Экспресс-экстракция

В стеклянный флакон загружали 1 г фазы эфиров и добавляли 1 г растворителя. Были использованы следующие растворители: метанол, бутанол-1, монометилэтиленгликоль, толуол, о-ксилол, циклогексан и н-гексан. Смесь перемешивали и оставляли в течение 1 ч. По истечении времени качественно оценивали расслоение системы и проводили хроматографический анализ верхней фазы.

2.3.5 Безводная экстракция

Фазу эфиров после алкоголиза и толуолом (в массовом соотношении 1/1) загружали в делительную воронку объемом 500 мл, тщательно перемешивали и отстаивали в течение 1 ч. После чего наблюдали образование четкой границы

раздела фаз. Верхнюю и нижнюю фазы взвешивали и отбирали пробы для анализа методами ГЖХ и неводного титрования.

Далее проводили двухстадийное упаривание органической фазы на ротационном испарителе:

1) Отгон толуола проводили при 70°C и 10–30 мм рт. ст. в течение 1 ч. Взвешивали конденсат и остаток.

2) Остаток после 1-ой стадии упаривали от остаточных толуола и ЭГ при 100–130°C и 5–7 мм рт. ст. в течение 2 ч. Далее взвешивали конденсат и остаток, проводили анализ кубового остатка методами ГЖХ и кислотно-основного неводного титрования.

2.3.6 Вакуумная перегонка реакционной массы

Перегонку проводили на установке, состоящей из трехгорлой колбы объемом 100 мл, снабженной двумя термометрами для измерения температуры в кубовой части и в паровой фазе, капилляром для подачи азота, насадкой Кляйзена, прямым холодильником, аллонжем с отводом под вакуумную систему, колбой-приемником объемом 50 мл. Вакуумная система состояла из вакуумного мембранного насоса, соединительных линий, электронного вакуумметра, трехходового крана для сообщения с атмосферой и регулировки давления, а также охлаждаемой льдом ловушки.

Фазу эфиров после алкоголиза МЭЖК этиленгликолем (50 г) загружали в трехгорлую колбу. Отгонку проводили при барботаже азотом с расходом 2-3 пузырька в секунду, температуре 90-140°C, давлении 14 мм рт. ст. в течение 2 ч. Далее взвешивали кубовый остаток и конденсат, и анализировали методами ГЖХ и кислотно-основного неводного титрования.

2.4 Методики анализа

2.4.1 Определение кислотного числа реакционной массы

Для проведения анализа отбирали из анализируемой смеси по 1 г проб, взвешенных с точностью до 0,5 мг. Пробы переносили в 3 конические колбы объемом 100 мл, далее в каждую колбу добавляли 20 мл изопропилового спирта и не более 5 капель фенолфталеина, используемого в качестве индикатора. Полученные растворы титровали водным раствором КОН с применением бюретки для измерения объема титранта, до появления стабильной окраски раствора. Объем титранта в данный момент соответствовал точке эквивалентности.

Кислотное число определяли по следующей формуле:

$$КЧ = V * C_{\text{КОН}} * \frac{56,11}{m_{\text{пробы}}}, \quad (1)$$

где

V – объем раствора КОН, мл;

$C_{\text{КОН}}$ – концентрация раствора КОН, моль/л;

$m_{\text{пробы}}$ – масса пробы, г.

2.4.2 Неводное титрование раствора смеси солей карбоновых кислот и гидроксида калия

Для количественного анализа образцов со слабо выраженными кислотно-основными свойствами и с низкой растворимостью в воде, применяются методы неводного кислотно-основного титрования [131].

Метод кислотного неводного титрования был выбран с целью дифференцированного определения концентраций слабых оснований – солей карбоновых кислот, и сильного основания – гидроксида калия, в пробах реакционной массы алкоголиза МЭКК и МЭКК этиленгликолем.

Потенциометрическое титрование выполняли с использованием автоматического высокоточного титратора АТП-02 (АО «Аквилон»).

Для приготовления раствора титранта сначала приготовили растворитель путём смешения равных объемов изопропилового спирта и этиленгликоля. В качестве титранта использовали раствор хлорной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л в указанном выше растворителе.

Для титрования в лабораторный стакан объёмом 100 мл помещали реакционную массу весом 1-2 г и добавляли 60-80 мл растворителя. Анализ образца проводили методом потенциометрического титрования, при этом к раствору постепенно прикапывали раствор титранта с фиксацией потенциала электрода при соответствующем объёме титранта. Точки эквивалентности определяли по максимальным значениям первой производной потенциала от объёма титранта.

Мольную концентрацию оснований (ммоль/г) определяли по следующей формуле:

$$C_{\text{основания, } i} = \frac{(V_i - V_{i-1}) \cdot C_{\text{HClO}_4}}{m_{\text{пробы}}}, \quad (2)$$

где

V_i – объём раствора HClO_4 предыдущей точки эквивалентности, мл;

V_{i+1} – объём раствора HClO_4 текущей точки эквивалентности, мл;

C_{HClO_4} – концентрация раствора HClO_4 , моль/л;

$m_{\text{пробы}}$ – масса исследуемого образца, г.

Массовую долю солей жирных кислот (масс. %) определяли по формуле:

$$\omega_{\text{RCOOK}} = C_{\text{RCOOK}} \times M_{\text{RCOOK}} \div 10, \quad (3)$$

где

C_{RCOOK} – мольная концентрация солей карбоновых кислот, ммоль/г;

M_{RCOOK} – молекулярная масса соответствующей соли карбоновой кислоты (для калиевой соли капроновой кислоты – 154 г/моль, для калиевых солей жирных кислот подсолнечного масла – 320 г/моль, для солей других щелочных металлов молекулярная масса была рассчитана в соответствии с брутто-формулой соединения).

Проверка предлагаемой методики выполнена при индивидуальном титровании гидроксида калия (KOH) и гексаноата калия (RCOOK), и при

титровании их смеси (KOH+RCOOK). Из указанных реагентов готовили водные растворы, концентрацию которых подтверждали методом кислотно-основного титрования в водном растворе. Далее отбирали аликвоты для приготовления образца на анализ методом неводного титрования. Условия и результаты титрования приведены в Таблице 4. Кривые титрования представлены на Рисунках 12 и 13.

Таблица 4 – Условия неводного кислотно-основного титрования

Параметр	Ед. изм.	Титрование KOH	Титрование RCOOK	Титрование KOH+RCOOK
Растворитель	-	ЭГ/ИПС = 1/1 об.	ЭГ/ИПС = 1/1 об.	ЭГ/ИПС = 1/1 об.
Титрант	-	HClO ₄	HClO ₄	HClO ₄
Концентрация титранта	Моль/л	0,00962	0,0111	0,0111
Масса навески	г	0,4978	0,5188	0,5155
Тип навести	-	Водный раствор KOH	Водный раствор RCOOK	Водный раствор KOH и RCOOK
Объем растворителя	мл	60	60	60
Исходная концентрация KOH в навеске	ммоль/г	0,1265	-	0,0369
Исходная концентрация RCOOK в навеске	ммоль/г	-	0,1703	0,1402
Измеренная концентрация KOH	ммоль/г	0,1207	-	0,0355
Измеренная концентрация RCOOK	ммоль/г	-	0,1637	0,1335
Отклонение концентрации KOH	%	4,6	-	3,8
Отклонение концентрации RCOOK	%	-	3,8	4,9

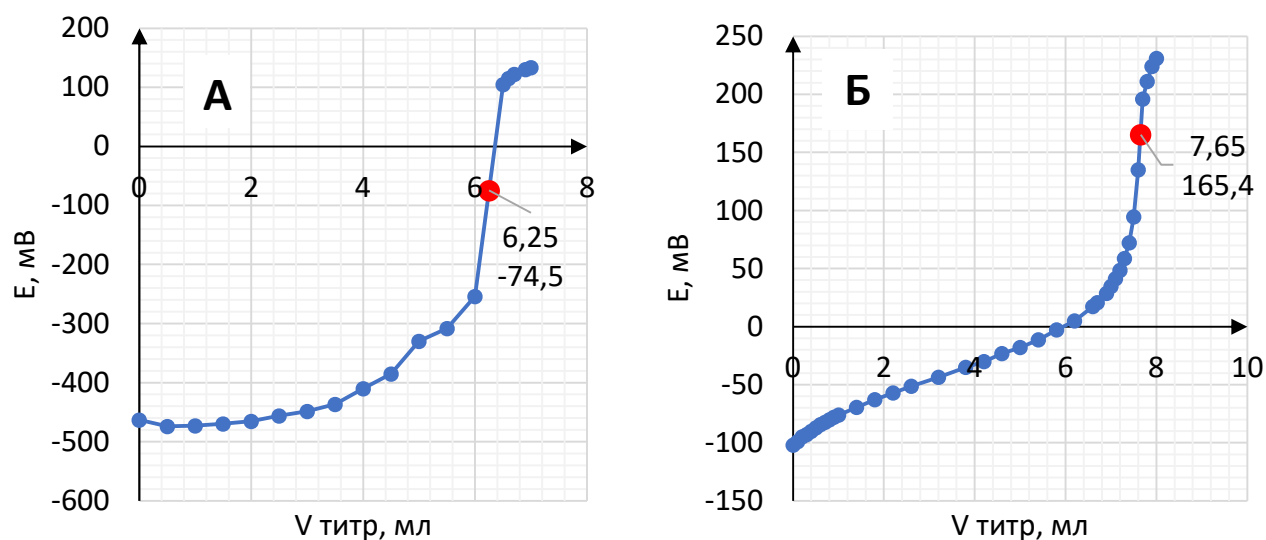


Рисунок 12 – Кривые титрования KOH (А) и RCOOK (Б)

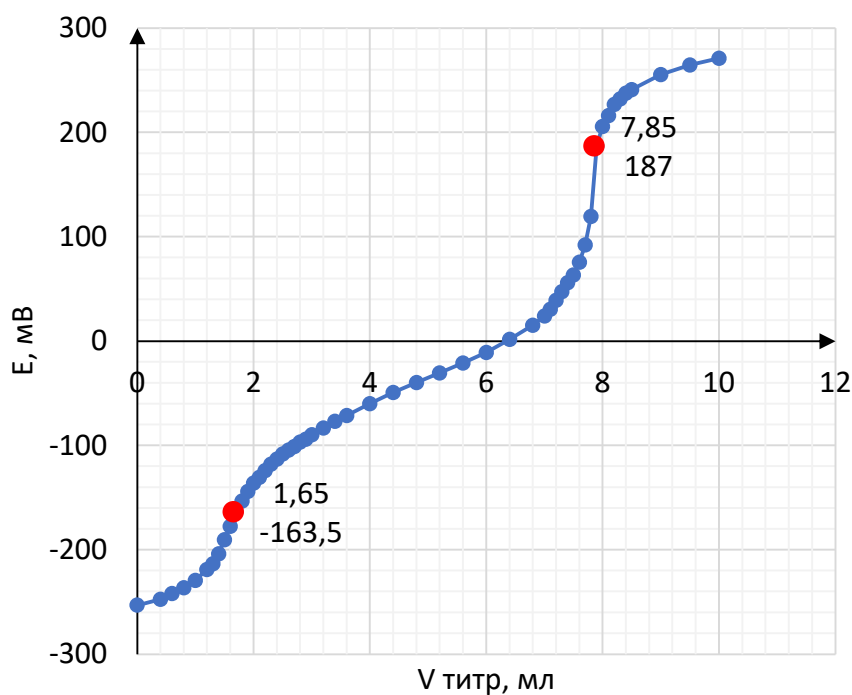


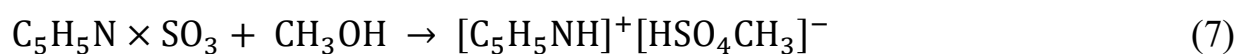
Рисунок 13 – Кривая титрования искусственной смеси KOH + RCOOK

Таким образом, показано, что предлагаемый метод неводного кислотно-основного титрования позволяет проводить дифференцированное определение содержания KOH и RCOOK в смесях. Погрешность метода не превышает 5%.

2.4.3 Определение воды кулонометрическим титрованием

Метод кулонометрического титрования, впервые открытый Карлом Фишером, предназначен для определения концентрации воды в образце от 1 ppm

до 100 масс. %. Сущность метода заключается в количественном связывании свободной воды исследуемого образца в ходе реакции окисления диоксида серы молекулярным йодом, образующимся при протекании постоянного электрического тока через реактив Фишера (раствор йода, диоксида серы и пиридина в метаноле). Суммарный электрический заряд, прошедший через ячейку титрования, прямо пропорционален концентрации воды. В ходе титрования протекает ряд реакций:



Титрование выполняли с применением автоматического титратора Metrohm 831 KF Coulometer.

2.4.4 Газо-жидкостной хроматографический анализ

Качественный и количественный анализ реакционной массы выполняли на газожидкостном хроматографе «Кристалл 2000м» от ЗАО СКБ «Хроматэк» с пламенно-ионизационным детектором, снабженным капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, с фазой DB-23 и толщиной пленки 0,25 мкм.

Для анализа отбирали пробу массой около 0,2–0,3 г и охлаждали до 4 °С. Непосредственно перед анализом пробу разогревали до комнатной температуры, добавляли 0,02–0,04 г внутреннего стандарта – деканола и 3 мл растворителя – метанола. Массы пробы и внутреннего стандарта определяли на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Приготовленную пробу вводили в хроматограф микрошприцом.

Условия хроматографирования:

- газ-носитель – азот;
- расход азота – поддув 21 мл·мин⁻¹, сброс 0 мл·мин⁻¹, расход водорода – 25 мл·мин⁻¹, расход воздуха – 250 мл·мин⁻¹;

- $T_{\text{детектора}} - 260^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{испарителя}} - 250^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{колонки}} - 260^{\circ}\text{C}$;
- начальная температура 120°C ;
- скорость нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до конечной температуры 260°C ;
- время анализа – 20 мин.

Объем вводимой пробы составлял 0,2 мкл.

Время удерживания компонентов: исходного МЭКК – 1,53 мин; ЭГ – 2,29 мин; деканола – 4,45 мин; МОЭФ-С6 – 7,49 мин; ДИФЭ-С6 – 11,19 мин.

Хроматограмма реакционной массы алкоголиза МЭКК с этиленгликолем приведена на Рисунке 14.

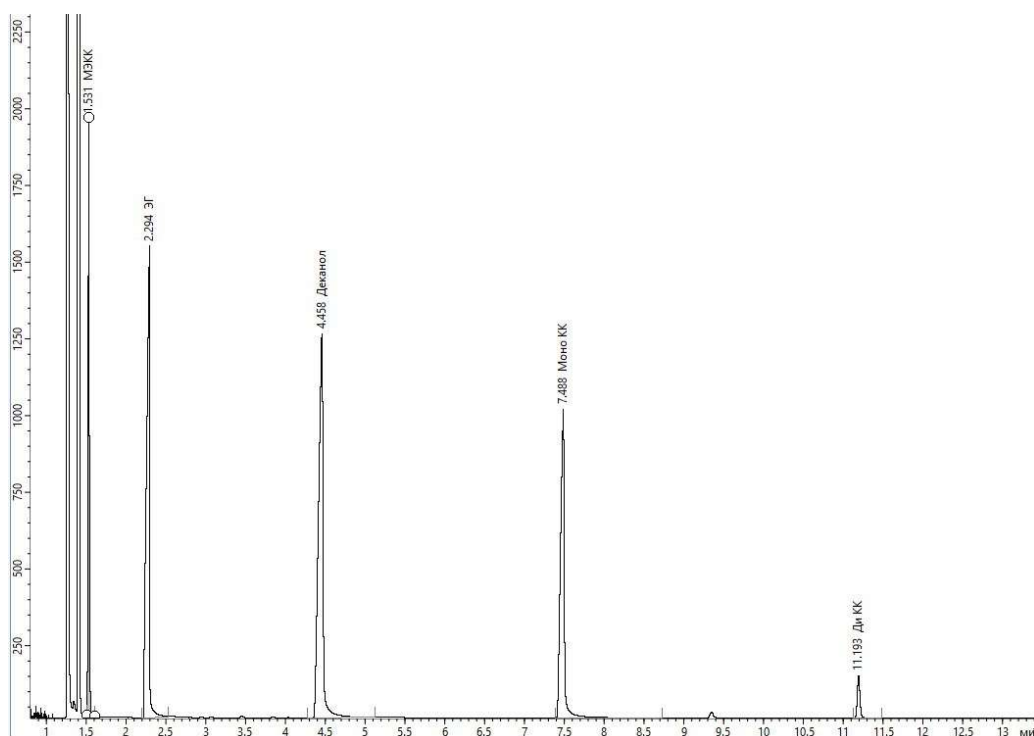


Рисунок 14 – Хроматограмма реакционной смеси алкоголиза МЭКК

Содержание МЭКК, МОЭФ-С6, ДИЭФ-С6 и ЭГ в реакционной массе определяли по методу внутреннего стандарта. Расчет массовых долей веществ проводили по формуле:

$$\omega_i = \left(k_i \frac{S_i}{S_{\text{ст}}} \right) \times \frac{m_{\text{ст}}}{m_{\text{п}}} \quad (9)$$

где k_i – индивидуальный угловой коэффициент калибровочной кривой; S_i – площадь пика определяемого вещества, мВ·с; $S_{\text{ст}}$ – площадь пика внутреннего стандарта, мВ·с; $m_{\text{ст}}$ – масса стандарта в пробе, г; $m_{\text{п}}$ – масса пробы, г.

Калибровочные графики указанных веществ приведены на Рисунках 15-18.

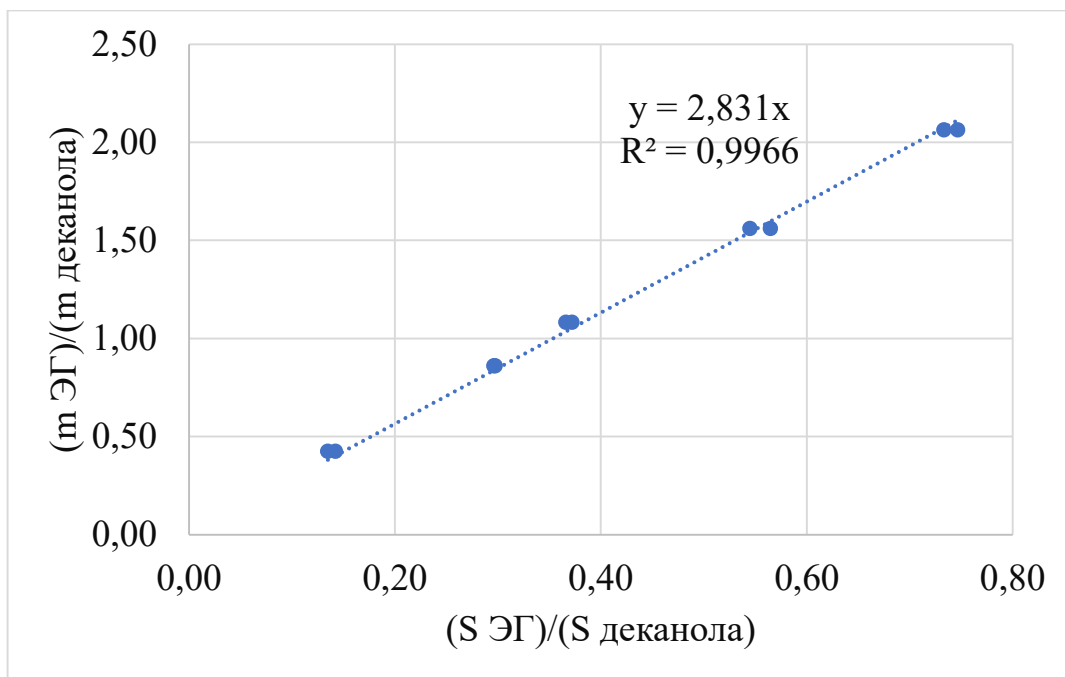


Рисунок 15 – График калибровочной зависимости для этиленгликоля

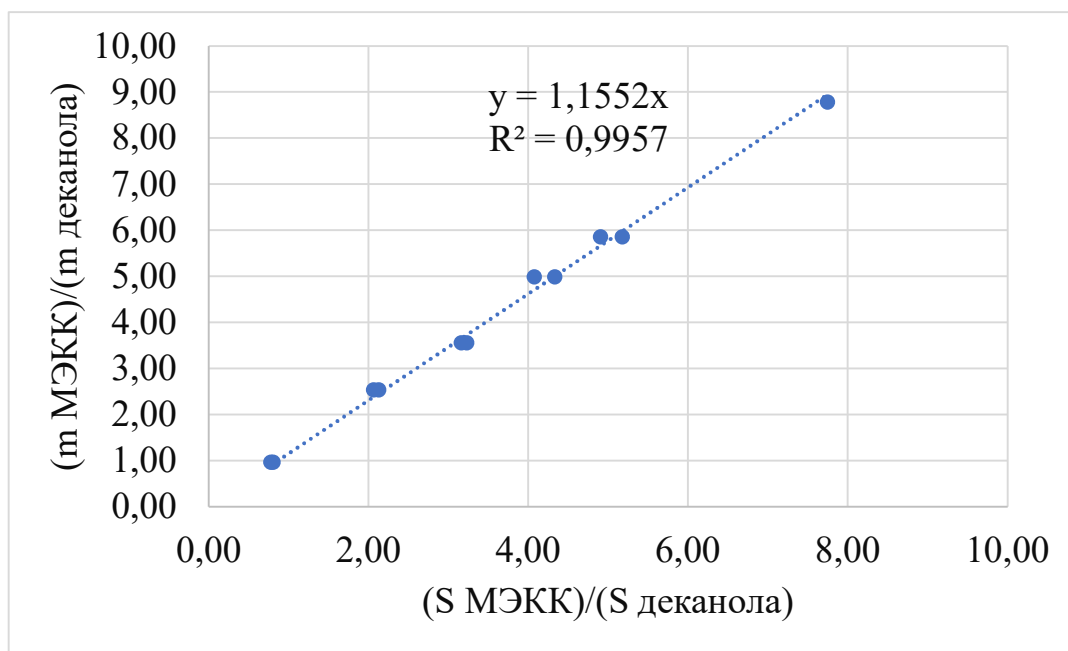


Рисунок 16 – График калибровочной зависимости для МЭКК

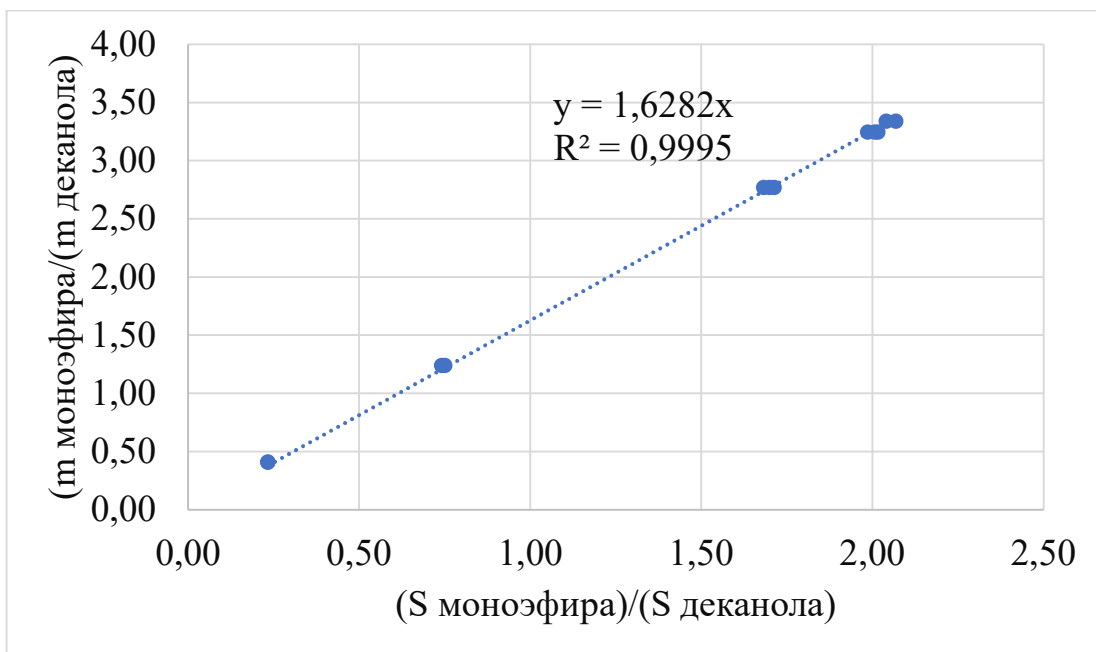


Рисунок 17 – График калибровочной зависимости для МОЭФ-С6

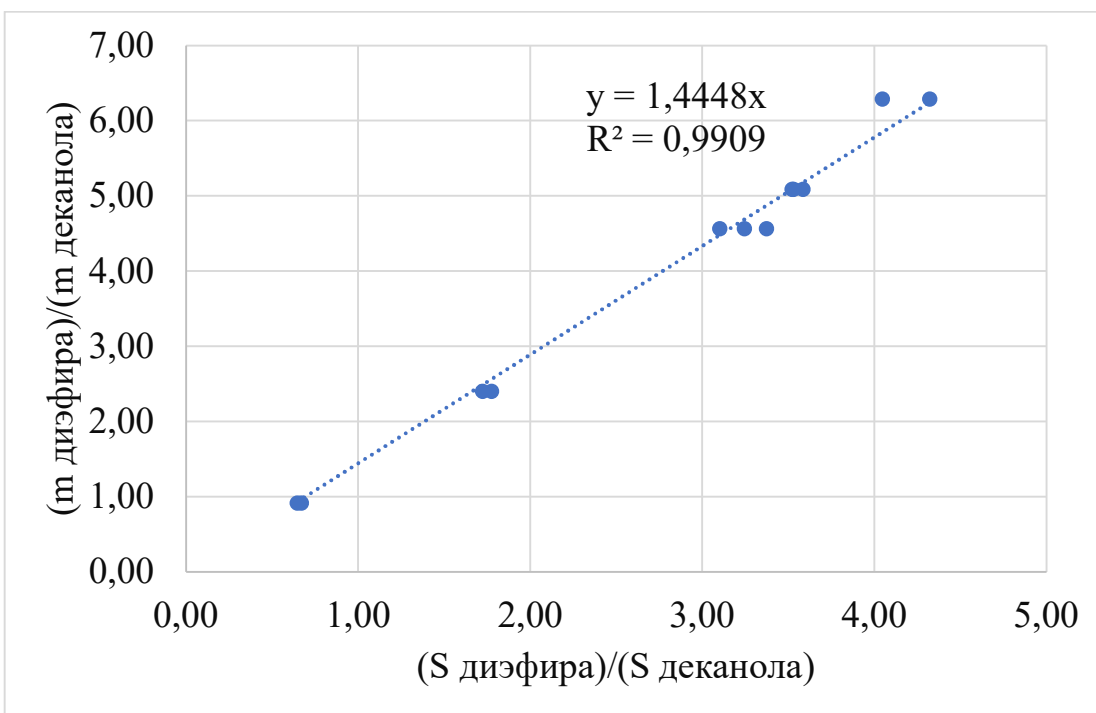


Рисунок 18 – График калибровочной зависимости для ДИЭФ-С6

Качественный и количественный анализ МЭЖК, МОЭФ-С18, ДИЭФ-С18 и реакционных смесей алкоголиза МЭЖК выполняли с применением указанного выше хроматографа и капиллярной колонки.

Условия хроматографирования:

- газ-носитель – азот;
- расход азота – поддув $21 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, сброс $0 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, расход водорода – $25 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, расход воздуха – $250 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$;
- $T_{\text{детектора}} - 260^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{испарителя}} - 250^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{колонки}} - 260^{\circ}\text{C}$
- начальная температура 120°C ;
- скорость нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до конечной температуры 260°C ;
- время анализа – 65 мин.

Объем вводимой пробы составлял 0,2 мкл.

Время удерживания компонентов: исходных метиловых эфиров жирных кислот – 11-14 мин; моноэфиров жирных кислот (МОЭФ) и этиленгликоля – 17-20 мин; диэфиров жирных кислот (ДИЭФ) и этиленгликоля – 30-60 мин.

Типичная хроматограмма реакционной массы алкоголиза МЭЖК приведена на Рисунке 19.

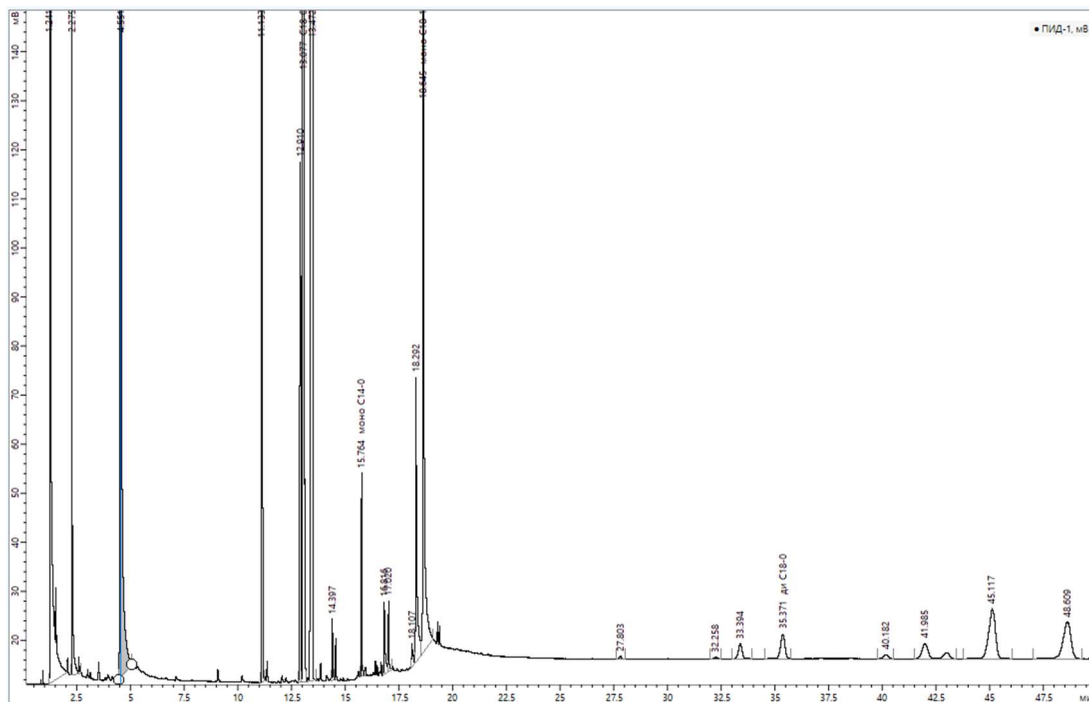


Рисунок 19 – Хроматограмма реакционной смеси алкоголиза МЭЖК

Массовые доли МЭЖК, МОЭФ и ДИЭФ в реакционной массе рассчитывали методом внутренней нормализации ввиду высокой погрешности измерений методом внутреннего стандарта:

$$\omega_i = (S_i / \sum_1^n S_i) \times (1 - \omega_{\text{ЭГ}} - \omega_{\text{RCOOK}} - \omega_{\text{CH}_3\text{OH}}) \quad (10)$$

где ω_i – массовая доля МЭЖК, МОЭФ или ДИЭФ, масс.%; S_i – площадь пика, мВ·с; $\omega_{\text{ЭГ}}$ – массовая доля ЭГ, масс.%; ω_{RCOOK} – массовая доля калиевых солей жирных кислот, масс.%;

Массовую долю ЭГ рассчитывали методом внутреннего стандарта:

$$\omega_{\text{ЭГ}} = (k \frac{S_{\text{ЭГ}}}{S_{\text{ст}}}) \times \frac{m_{\text{ст}}}{m_{\text{п}}} \quad (11)$$

где k – индивидуальный угловой коэффициент калибровочной кривой; $S_{\text{ЭГ}}$ – площадь пика этиленгликоля, мВ·с; $S_{\text{ст}}$ – площадь пика внутреннего стандарта, мВ·с; $m_{\text{ст}}$ – масса стандарта в пробе, г; $m_{\text{п}}$ – масса пробы, г.

Массовую долю метанола в реакционной массе по окончании алкоголиза без применения методов интенсификации определяли расчетом с применением покомпонентного баланса. Массовая доля метанола в реакционной массе по окончании алкоголиза при пониженном давлении и барботаже азотом принималась равной нулю.

2.4.5 Хромато-масс-спектрометрия

Качественный анализ продуктов, полученные при алкоголиза МЭЖК ЭГ, проводили с применением хроматографа с масс-спектрометрическим детектором Agilent и программным обеспечением MassHunter с масс-спектрометрической библиотекой данных органических веществ NIST17 с кварцевой капиллярной колонкой Agilent HP-5MS (30м-0,25ID-0,25um).

Режим анализа:

- начальная температура термостата: 40°C, 2 мин; скорость нагрева: 10°C/мин, конечная температура: 320°C;

- газ носитель – гелий (ОСЧ, массовая доля основного вещества – 99,99999%): 1 мл/мин; деление потока 10/100;
- температура МСД: 230°C;
- температура испарителя: 320°C;
- объем закола: 0,2 мкл;
- задержка детектирования: 0 мин;
- диапазон масс (m/z): 15–650;
- энергия ионизации: 70,0 eV.

Анализируемый образец массой 0,2–0,4 г предварительно растворяли в 3 мл хлороформа, нейтрализовали смесь от остаточных солей жирных кислот добавлением 0,05 мл ледяной уксусной кислоты, добавляли 3 мл H₂O и экстрагировали. Далее отбирали нижнюю фазу хлороформа, отделяли осадок при пропускании через мембранный фильтр, полученный раствор вводили в хроматограф.

2.5 Методика квантово-химического моделирования

Квантово-химическое моделирование химических структур проводили в ПО Gaussian09W. Выполнение расчетов оптимальной конфигураций ЭГ, МОЭФ-С6 и их алкоголятов с определением энергии полученных структур осуществляли методом DFT с функционалом плотности B3LYP и базисным уровнем 6-311++G (df, p). Расчет структуры алкоголятов рубидия и цезия выполняли с базисным уровнем LanL2DZ, так как уровень 6-311G исключает щелочные металлы, атомный номер которых превышает значение для калия [18, 132].

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСНОВНО КАТАЛИТИЧЕСКОГО АЛКОГОЛИЗА МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Первым этапом исследования процесса основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем является изучение физико-химических закономерностей данной реакционной системы. Рассмотрено влияние на ход процесса следующих условий: обороты перемешивающего устройства, тип и концентрация катализатора, мольное соотношение реагентов, температура.

Полученные закономерности использованы при разработке реакционной схемы и кинетической модели процесса.

3.1 Общие сведения об алкоголизе метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем

Сначала была проведена оценка возможности протекания реакции в отсутствие катализатора путем постановки контрольного эксперимента по взаимодействию МЭЖК с этиленгликолем при стехиометрическом соотношении реагентов (атмосферное давление, 120 °С). Установлено, что конверсия метиловых эфиров составила 2,0%, выход моноэфиров – 2,0%, тогда как диэфиры в продуктах реакции не обнаружены. Полученные данные свидетельствуют о крайне низкой скорости некаталитического алкоголиза, что обуславливает необходимость введения катализатора для повышения эффективности процесса.

Основно-каталитический алкоголиз метиловых эфиров этиленгликолем, согласно литературным данным, протекает по последовательно-параллельной схеме с промежуточным образованием моноэфира ЭГ и ЖК (МОЭФ-С18) и конечным продуктом – диэфиром ЭГ и ЖК (ДИЭФ-С18) (Рисунок 20). В качестве сопутствующего легкокипящего продукта образуется метанол. Также известно о протекании побочной реакции омыления основных катализаторов, которая может приводить к снижению скорости алкоголиза в ходе процесса.

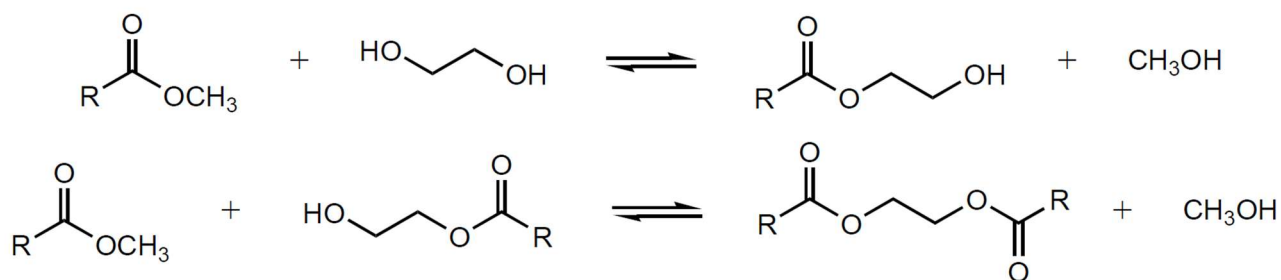


Рисунок 20 – Основные реакции при алкоголизе МЭЖК этиленгликолем

Эксперимент проводили по методике, описанной в разделе 2.2.2. Синтез проводили при 120°C, времени реакции – 120 мин, стехиометрическом соотношении МЭЖК и ЭГ, при катализе КОН с концентрацией 1,0 масс. % от реакционной смеси и при атмосферном давлении. Суммарная загрузка реагентов – 30 г.

При смешении исходных реагентов было отмечено образование двухфазной системы жидкость-жидкость, сохранявшейся до окончания синтеза (Рисунок 21). Также в ходе процесса отмечено выделение метанола в насадку Дина-Старка, наибольшая скорость отмечалась в течение первых 15 мин.

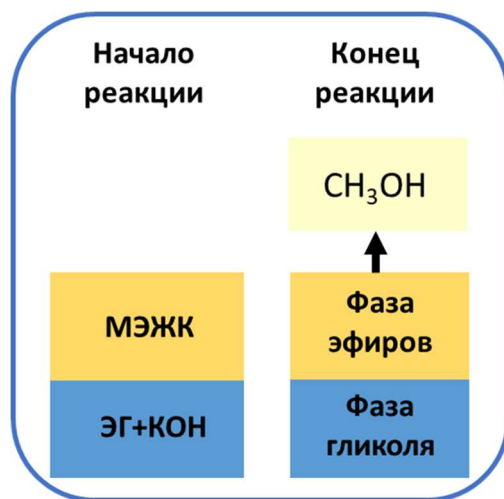


Рисунок 21 – Схема и фото реакционной смеси алкоголиза МЭЖК
этиленгликолем

Анализ реакционной смеси проводили методом ГЖХ и с применением кислотно-основного титрования. Отбирали эмульсию реакционной массы, растворяли в растворителе проб и проводили дальнейшую пробоподготовку в соответствии с разделом 2.4.4. Зависимость массового соотношения между МЭЖК, МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18 показана на Рисунке 22.

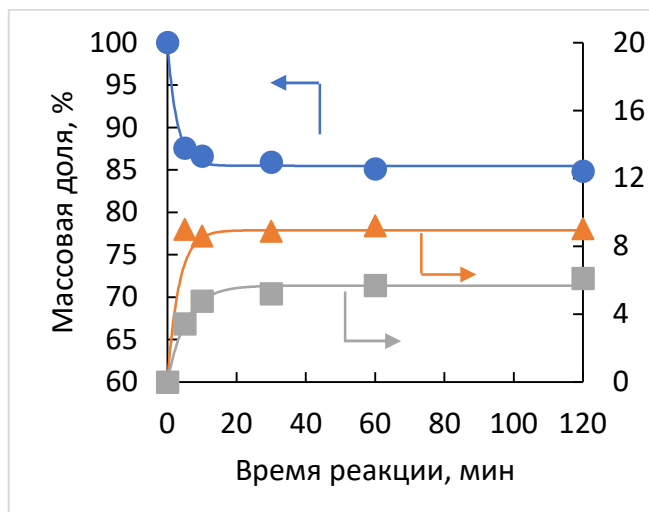


Рисунок 22 – Зависимость массового соотношения МЭЖК (●), МОЭФ-С18 (▲) и ДИЭФ-С18 (■) от времени алкоголиза

По результатам проведенного эксперимента отмечено, что в исходном состоянии реакционная смесь расслаивается на две фазы: верхнюю (метилловые эфиры жирных кислот) и нижнюю (раствор КОН в этиленгликоле). Титриметрическое определение показало, что в начальный момент щелочь присутствует исключительно в ЭГ-фазе, что обусловлено высокой полярностью этиленгликоля (диэлектрическая проницаемость 37,7 при 20 °С [133]) и наличием в его структуре водородных связей, проявляющих слабые кислотные свойства (рКа 14,8 при 25 °С [134]). Эти факторы способствуют образованию этиленгликолята калия при повышенных температурах. Напротив, МЭЖК характеризуются низкой полярностью (диэлектрическая проницаемость 3,0–3,3 при 20 °С [135]) и отсутствием водородных связей, что препятствует растворению в них КОН.

Процесс в целом характеризуется высокой начальной скоростью, после чего наблюдается его резкое торможение. Титриметрическим методом было установлено отсутствие свободной щелочи в обеих фазах и присутствие калиевых солей жирных кислот с мольными концентрациями 0,142 и 0,131 ммоль/г в верхней и нижней фазах, соответственно (Рисунок 23).

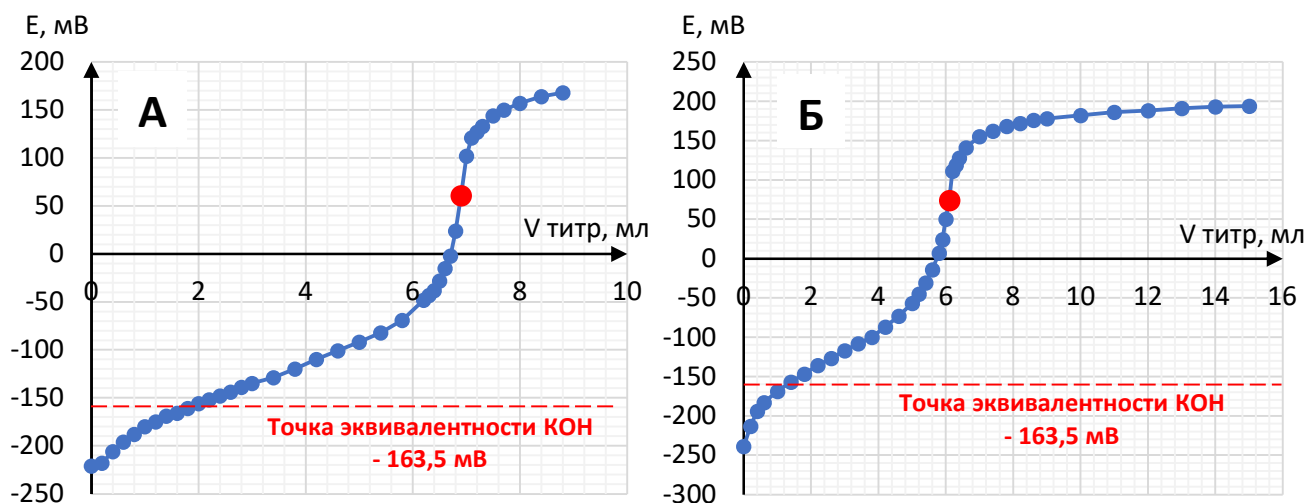


Рисунок 23 – Кривые титрования верхней (А) и нижней (Б) фаз по окончании алкоголиза

Данные факты в совокупности свидетельствуют о высокой скорости дезактивации катализатора, что является ключевым фактором торможения реакции алкоголиза и требует учета при разработке кинетической модели.

По окончании реакции смесь также остается гетерофазной. После разделения слоёв типичный компонентный состав (в масс. %) выглядит следующим образом:

- верхняя фаза: ЭГ – 34,04; МЭЖК – 21,90; МОЭФ – 34,87; ДИЭФ – 9,20;
- нижняя фаза: ЭГ – 86,78; МЭЖК – 4,18; МОЭФ – 6,98; ДИЭФ – 2,06.

Объёмное соотношение верхней и нижней фаз составило 1,7/1.

Таким образом, при проведении алкоголиза МЭЖК этиленгликолем наблюдается низкая растворимость продуктов реакции в ЭГ, умеренная растворимость ЭГ в эфирной фазе и полное превращение исходного КОН в соли жирных кислот. Первое объясняется наличием в молекулах эфиров этиленгликоля длинных (C_{16} – C_{20}) неполярных углеводородных цепей, а у диэфира – ещё и отсутствием водородных связей. Второе – наличием свободных ОН-групп в моноэфире, что повышает его сродство к этиленгликолю. Образующиеся в ходе реакции соли жирных кислот выступают в роли поверхностно-активных веществ и могут способствовать солюбилизации ЭГ в эфирной фазе.

Перед проведением серий экспериментов по алкоголизу МЭЖК этиленгликолем выполнена проверка на воспроизводимость. Для этого выполнили четыре параллельных анализа методом ГЖХ верхней фазы реакционной массы по

окончании алкоголиза. Условия процесса: 140°C, 60 мин, мольное соотношение МЭЖК/ЭГ – 1 : 8, концентрация катализатора КОН – 1,0 масс. %. В качестве показателей воспроизводимости рассчитаны дисперсия воспроизводимости (S^2) и средняя квадратичная ошибка по формуле Бесселя (SEM) по формулам (12) и (13), соответственно:

$$S^2_{\text{восп}} = \frac{\sum_{i=1}^n (C(i) - \bar{C}(i))^2}{n-1} \quad (12)$$

$$SEM = \sqrt{\frac{S^2_{\text{восп}}}{n-1}} \quad (13)$$

где $C(i)$ – экспериментальная концентрация i -го вещества, $\bar{C}(i)$ – среднее арифметическое концентрации i -го веществ в параллельных экспериментах, n – общее число экспериментальных точек.

Результаты проверки воспроизводимости показаны в Таблице 5.

Таблица 5 – Статистические показатели погрешности измерения концентраций компонентов реакционной массы алкоголиза

Параметр	Ед. изм.	С(МЭЖК)	С(МОЭФ)	С(ДИЭФ)	С(ЭГ)
SEM	моль/л	0,006	0,02	0,01	0,03

Для установления области протекания процесса была проведена серия экспериментов по алкоголизу с изменением оборотов перемешивающего устройства. Условия: 100°C, время реакции – 120 мин, мольное соотношение МЭЖК : ЭГ – 1 : 8, концентрация КОН – 1,0 масс. %, давление – атмосферное. Перемешивание осуществляли якорем магнитной мешалки, число оборотов устанавливали на плитке с магнитной мешалкой. Суммарная загрузка реагентов – 30 г. Полученные концентрационные зависимости показаны на Рисунке 24.

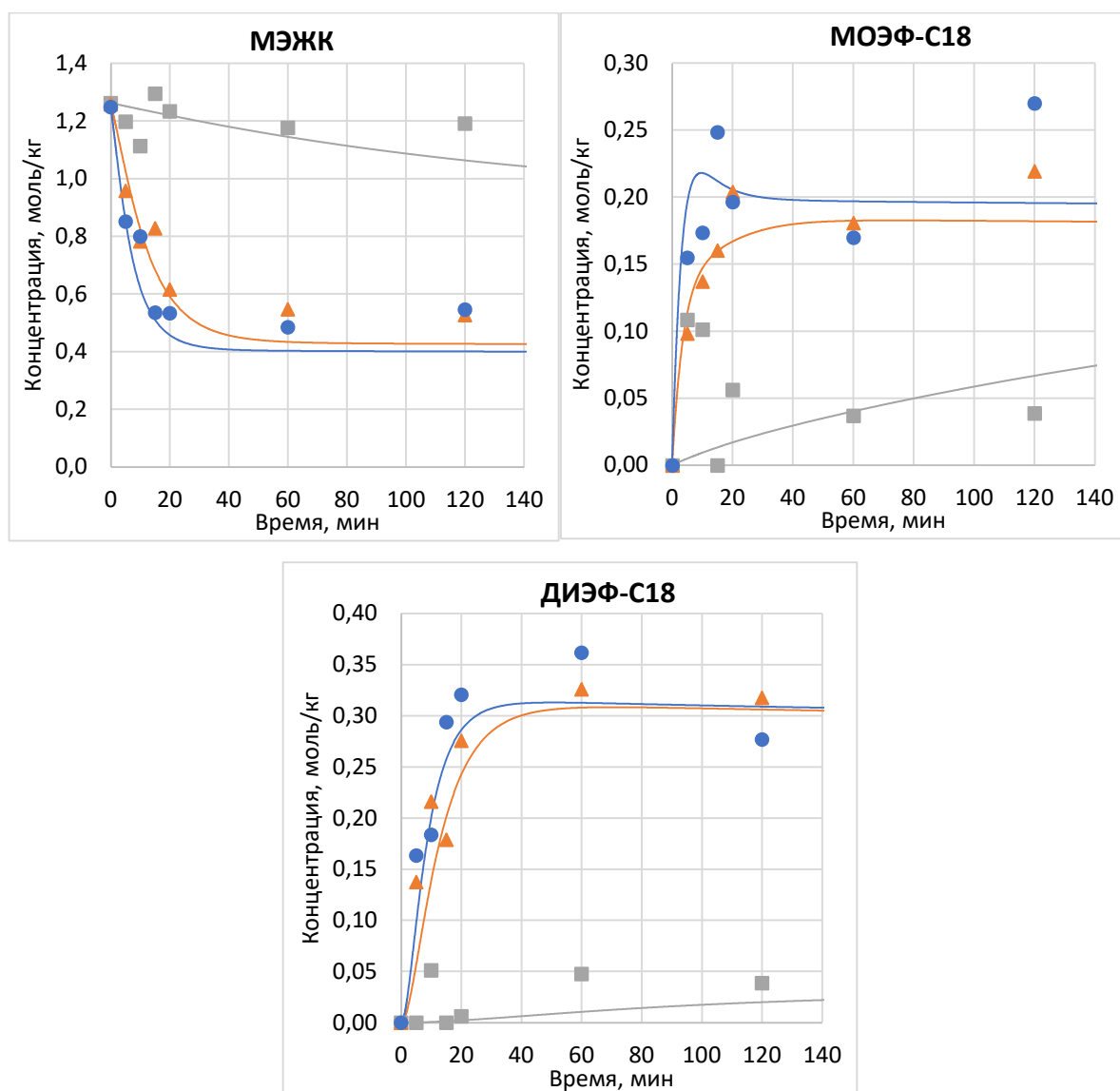


Рисунок 24 – Изменение концентрации МЭЖК, МОЭФ и ДИЭФ во времени при 100 (■), 400 (▲) и 600 (●) об/мин

Показано, что при оборотах мешалки выше 400 об/мин реакционная смесь достаточно диспергирована и обладает высокой межфазной поверхностью, в связи с чем скорость массопереноса высока и не лимитирует скорость алкоголиза (происходит наложение экспериментальных точек кинетических экспериментов). Таким образом, все последующие эксперименты проводили при скорости оборотов перемешивающего устройства 600 об/мин.

На основании полученных свойств реакционной системы был поставлен вопрос о зоне протекания химической реакции. Основной гипотезой выступает протекание алкоголиза в пограничном слое верхней фазы эфиров. В пользу этого свидетельствует распределение продуктов: МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18

накапливаются преимущественно в неполярной фазе, тогда как растворимость данных продуктов и МЭЖК в фазе этиленгликоля крайне низка. Аналогичная локализация реакционной зоны ранее была предложена для процесса алкоголиза при получении биодизеля в работе [97].

Для проверки выдвинутого предположения проведена дополнительная серия экспериментов с интенсивным барботажем азотом, позволяющим удалять образующийся метанол и тем самым минимизировать влияние обратной реакции. Соотношение реагентов задавали по объёму: смеси МЭЖК и ЭГ в объёмных соотношениях 30:30 и 30:15 мл соответствовали мольным отношениям 6:1 и 3:1 соответственно; навеску КОН рассчитывали относительно массы метиловых эфиров. Как показано в Таблице 6, увеличение исходной концентрации этиленгликоля (сравнение опытов №3 и №1) и повышение содержания КОН в ЭГ-фазе (опыты №2 и №1) сопровождаются возрастанием скорости образования МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18. Эти результаты подтверждают гипотезу о протекании реакции в пограничном слое со стороны неполярной фазы.

Таблица 6 – Результаты серии экспериментов по определению области протекания реакции алкоголиза

№ опыта	$\omega_{\text{кат.}}$, масс. % от МЭЖК	V(МЭЖК)/ V(ЭГ), мл/мл	t, °C	Время, мин	$x_{\text{МОЭФ}}$, %	$x_{\text{ДИЭФ}}$, %	$X_{\text{МЭЖК}}$, %	Комментарии
1	1.0	30:30	120	13	18,5	9,4	33,4	Барботажа азотом – 0,5 л/мин.
				30	26,0	35,6	67,1	
				60	35,2	51,5	91,8	
2	1.0	30:15	120	15	27,0	11,3	43,6	Барботажа азотом – 0,5 л/мин.
				30	44,2	31,2	80,7	
				60	54,2	39,5	98,9	
3	0.5	30:15	120	15	16,7	1,0	20,3	Барботажа азотом – 0,5 л/мин.
				30	24,3	7,3	34,3	
				60	33,6	17,3	53,6	

Для дальнейшей обработки и сопоставления экспериментальных данных в качестве критериев эффективности процесса использовали основанные на материальном балансе показатели:

- выход МОЭФ-С18;
- выход ДИЭФ-С18;

- конверсия МЭЖК.

Показатели процесса определяли, решая систему уравнений, где исходными данными выступали массовые концентрации компонентов реакционной смеси:

$$\sum_1^n \omega_j = 1 \quad (14)$$

$$\sum_1^n m_j = m_{\text{рм}} \quad (15)$$

$$n_j = \omega_j \cdot m_{\text{рм}} / M_j \quad (16)$$

$$n_{\text{МЭЖК}} = \omega_{\text{МЭЖК}} \cdot m_{\text{рм}} / M_{\text{МЭЖК}} \quad (17)$$

$$n_{\text{ЭГ}} = \omega_{\text{ЭГ}} \cdot m_{\text{рм}} / M_{\text{ЭГ}} \quad (18)$$

$$n_{\text{КОН}} = 0 \quad (19)$$

$$n_{\text{МОЭФ}} = \omega_{\text{МОЭФ}} \cdot m_{\text{рм}} / M_{\text{МОЭФ}} \quad (20)$$

$$n_{\text{ДИЭФ}} = \omega_{\text{ДИЭФ}} \cdot m_{\text{рм}} / M_{\text{ДИЭФ}} \quad (21)$$

$$n_{\text{RCOOK}} = n_{\text{КОН.0}} \quad (22)$$

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = n_{\text{МОЭФ}} + 2n_{\text{ДИЭФ}} + n_{\text{RCOOK}} \quad (23)$$

$$x_{\text{МОЭФ}} = (n_{\text{МОЭФ}} - n_{\text{МОЭФ,0}}) / n_{\text{МЭЖК,0}} \quad (24)$$

$$x_{\text{ДИЭФ}} = (n_{\text{ДИЭФ}} - n_{\text{ДИЭФ,0}}) / (n_{\text{МЭЖК,0}} \cdot 1/2) \quad (25)$$

$$X_{\text{МЭЖК}} = (n_{\text{МЭЖК,0}} - n_{\text{МЭЖК}}) / n_{\text{МЭЖК,0}} \quad (26)$$

где m_j – текущая масса компонента, г; n_j – текущее количество компонента, моль; $m_{\text{рм}}$ – масса реакционной смеси, г; M_j – молекулярная масса компонента, г/моль; $m_{j,0}$ – начальная масса компонента, г; $n_{j,0}$ – начальное количество компонента, моль; $x_{\text{МОЭФ}}$ – выход МОЭФ-С18 по МЭЖК, %; $x_{\text{ДИЭФ}}$ – выход ДИЭФ-С18 по МЭЖК, %; $X_{\text{МЭЖК}}$ – конверсия МЭЖК.

С технологической точки зрения целесообразно стремиться к максимальной конверсии МЭЖК, поскольку выделение непрореагировавших метиловых эфиров из реакционной смеси сопряжено с повышенными энергетическими затратами ввиду высоких температур кипения смеси МЭЖК (потребуется тонкоплёночный испаритель и организация глубокого вакуума). Более того, присутствие остаточных МЭЖК в конечном продукте негативно сказывается на его свойствах, снижая температуру вспышки и повышая унос компонентов продукта. С аналитической

точки зрения метод газовой хроматографии позволяет определять концентрации МЭЖК, МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18 с большей точностью, чем этиленгликоля.

3.2 Скрининг катализаторов алкоголиза

Для выявления наиболее активного катализатора процесса была поставлена серия экспериментов в равных условиях, где варьировали исключительно тип катализатора. В качестве катализаторов рассматривали гомогенные и гетерогенные, минеральные и органические кислоты и основания, а также соли и кислоты Льюиса. Условия опытов: температура 120°C, время реакции – 120 мин, мольное соотношение МЭЖК/ЭГ – 2 : 1, концентрация катализатора – 1,0 масс. %, атмосферное давление, обороты мешалки – 600 об/мин. Суммарная загрузка реагентов – 30 г. Результаты серии приведены на Рисунке 25.

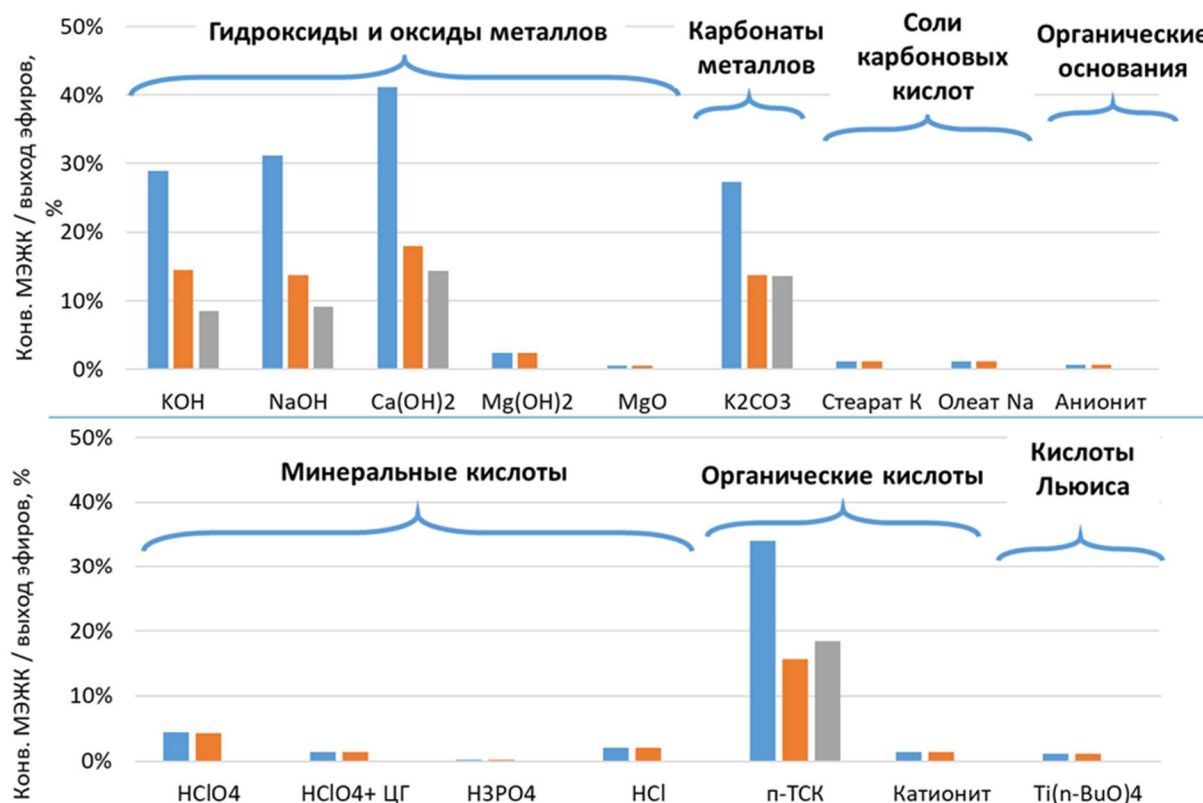


Рисунок 25 – Зависимость конверсии МЭЖК (■) и выходов МОЭФ-С18 (■) и ДИЭФ-С18 (■) от типа катализатора

Результаты первичного скрининга показали, что наилучшие показатели алкоголиза МЭЖК этиленгликолем достигаются при использовании основных

катализаторов, в частности карбонатов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Лучшие показатели процесса наблюдались при использовании гидроксида кальция, который присутствовал в реакционной массе в виде мелкодисперсной твердой фазы; при этом гидроксид и оксид магния показали конверсию МЭЖК менее 5%. Соли карбоновых кислот, такие как стеарат калия и олеат натрия, обладают низкой каталитической активностью и обеспечивают конверсию МЭЖК не более 2%. Для минеральных кислот также отмечается низкая активность, которая, вероятно, обусловлена малыми значениями растворимостей кислот в фазе МЭЖК, присутствие которых необходимо для активации карбоксильной группы МЭЖК в соответствии с механизмом кислотного катализа. При этом применение п-ТСК позволило достичь показателей, сопоставимых с основным катализом, предположительно благодаря высокой растворимости в неполярной среде, однако в то же время отмечалось активное образование побочных продуктов осмоления. Тетрабутоксититан, а также гетерогенные ионообменные смолы показали низкую активность.

В дальнейшем гидроксид кальция был исключен из рассмотрения ввиду образования труднорастворимых кальциевых мыл, осложняющих процесс выделения продуктов. В аналогичных экспериментах для натриевых мыл характерно гелеобразование с компонентами реакционной массы, в то время как калиевые мыла обладают высокой растворимостью в реагирующих фазах. Наконец, отмечается низкая скорость растворения (и в целом низкая растворимость) соответствующих карбонатов щелочных металлов по сравнению с гидроксидами в реакционной массе.

Сравнение каталитической активности гидроксидов щелочных металлов проводили при использовании в качестве модельного исходного реагента метилового эфира капроновой кислоты, для полного исключения фактора массообмена реакцию проводили в среде растворителя – диоксана. Опыты выполняли по описанной ранее методике (см. раздел 2.2.7). Условия экспериментов: температура 60 °С, мольное соотношение ЭГ/МЭЖК – 1 : 4,

концентрация катализатора – 1,0 масс. % от суммы масс ЭГ и МЭКК, концентрация растворителя – 67 масс.%.

В результате наибольшая активность среди гидроксидов показана для КОН (Рисунок 26а). Для количественного сравнения активностей гидроксидов щелочных металлов использовали метод трансформации кинетических кривых МЭКК, МОЭФ-С6 и ДИЭФ-С6 по времени, подробно описанный в работах [136, 137]. Суть подхода заключается в переходе от зависимости *концентрация vs время* (τ) к зависимости *концентрация vs приведенное время* ($\eta * \tau$), где η – постоянный для каждого опыта коэффициент масштабирования. В качестве базовой принимали кинетические кривые при катализе КОН ($\eta = 1$). Наложение кинетических зависимостей для CsOH, NaOH и LiOH достигается при $\eta = 0,3$; 0,25 и 0,08, соответственно (Рисунок 26б). Аналогичное масштабирование применимо и для кривых накопления продуктов (МОЭФ-С6 и ДИЭФ-С6) (Рисунок 26в, г).

Коэффициент η служит количественной мерой относительной каталитической активности. Наложение в пределах погрешностей экспериментальных точек для основных компонентов свидетельствует о схожем механизме катализа в ходе всего процесса.

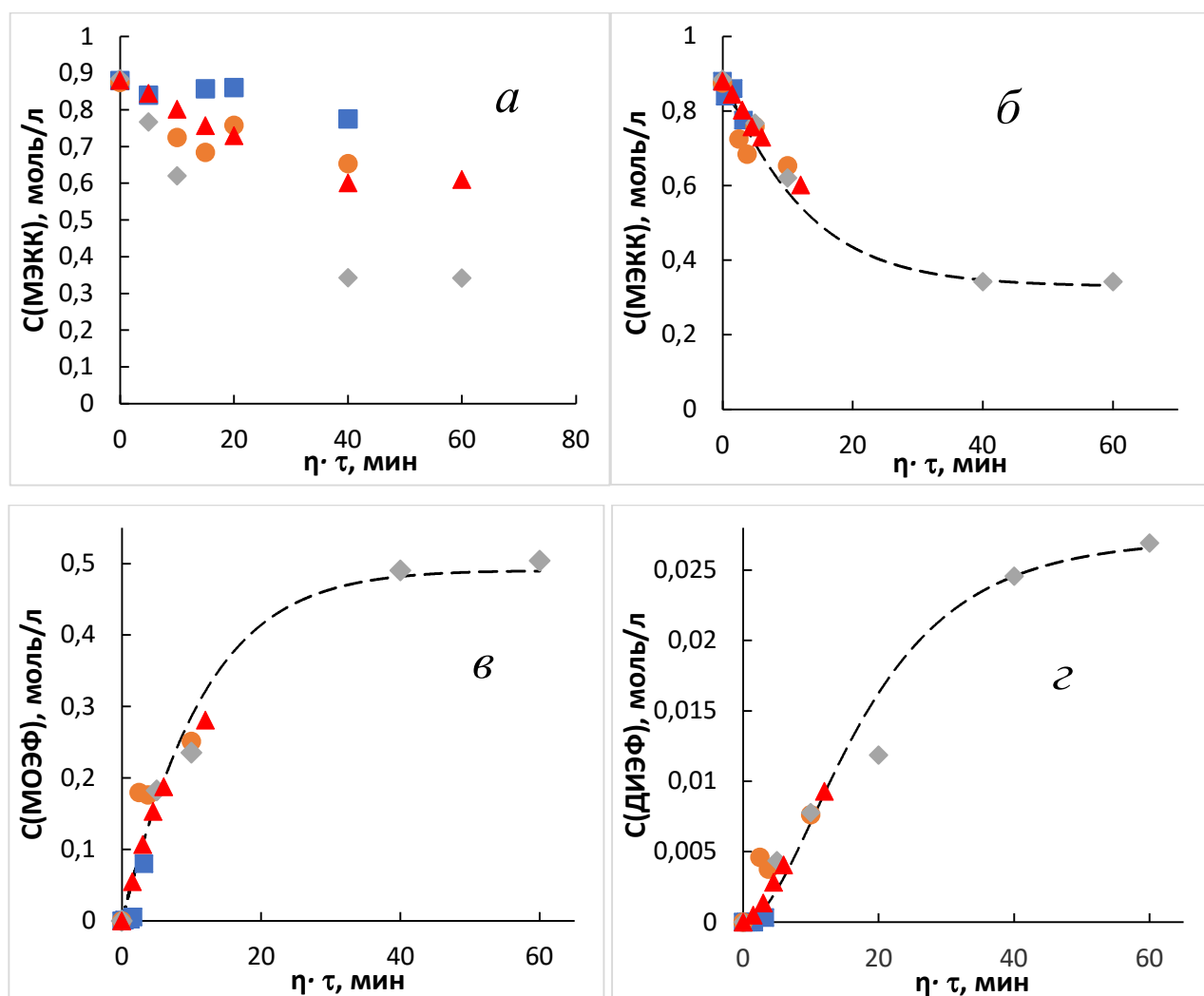
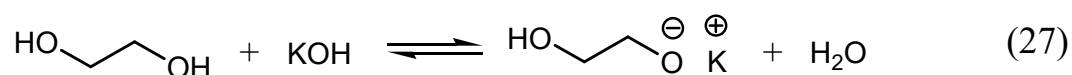


Рисунок 26 – Скрининг гидроксидов лития (■), натрия (▲), калия (◆) и цезия (●) в реакции алкоголиза метилового эфира капроновой кислоты (МЭКК) этиленгликолем: *а* – кинетические кривые расходования МЭКК; *б-г* – результат трансформации по времени кинетических кривых расходования МЭКК, образования МОЭФ и ДИЭФ, соответственно

Для объяснения наблюдаемых явлений была выдвинута гипотеза о связи каталитической активности гидроксидов щелочных металлов со стабильностью соответствующих алкоголятов, образующиеся в результате реакции при растворении в этиленгликоле. Классическая теория предполагает, что при отрыве протона в таких системах образуется алкоголят линейного строения [138]:



Реакции образования алкоголятов из спиртов и основных катализаторов отличаются высокой скоростью и являются обратимыми [139]. После растворения гидроксидов начальная скорость процесса закономерно возрастает с увеличением радиуса катиона, что обусловлено ростом поляризуемости его электронной оболочки и, как следствие, усилением сольватации молекулами этиленгликоля.

Однако, квантово-химическое моделирование, выполненное в программе Gaussian09W (см. п. 2.5), показало, что в момент отрыва протона и образования первичного алкоголята щелочного металла энергетически предпочтительной является не линейная, а циклическая структура. Выигрыш в энергии для циклической формы составляет 102,4 кДж/моль (Рисунок 27).

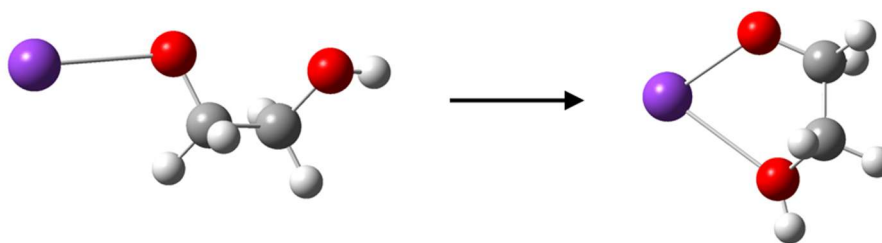


Рисунок 27 – Схема циклизации алкоголята этиленгликоля

Сравнительное исследование циклических алкоголятов щелочных металлов, выполненное методами квантовой химии, выявило экстремальную зависимость энергии стабилизации алкоголята от радиуса атома металла (Таблица 7).

Таблица 7 – Внутримолекулярные расстояния и полные энергии системы в структурах алкоголятов щелочных металлов

Параметр	Единицы измерения	Система				
		ЭГ-Li*	ЭГ-Na*	ЭГ-K*	ЭГ-Rb**	ЭГ-Cs**
Me/CC	Å	2,453	2,822	3,228	3,421	3,633
Me/O1	Å	1,708	2,079	2,328	2,590	2,755
Me/O2	Å	1,913	2,276	2,682	2,832	3,051
Me/C1	Å	2,503	2,853	3,223	3,422	3,619
Me/C2	Å	2,635	2,995	3,410	3,591	3,807
O1/O2	Å	2,679	2,838	2,830	2,987	2,987
C1/C2	Å	1,535	1,536	1,533	1,547	1,548
Радиус атома металла	Å	0,74	1,02	1,38	1,49	1,70
Энергия системы	Hartree***	-237,312	-392,063	-829,706	-253,513	-249,523

* Базис B3LYP 6-311++G (df,p).

** Базис LanL2DZ.

*** Размерность энергии: 1 Hartree = 2625,5 кДж/моль.

Ранее аналогичный эффект формирования энергетически выгодной циклической конфигурации был описан для аниона триметилпропана, который за счет внутримолекулярных водородных связей трансформируется в структуру типа «тюльпан» [140]. В отличие от этого, стабилизация циклической формы этиленгликоля обеспечивается образованием двух координационных связей между атомами кислорода и катионом металла.

Исходя из молекулярной геометрии, максимальная стабильность этиленгликоля щелочного металла должна быть обусловлена его наибольшим приближением к структуре симметричного (равнобедренного) пятиугольника. Принимая длину связи C–C во фрагменте этиленгликоля равной 1,55 Å, высота, опущенная из вершины, соответствующей катиону металла (параметр **Me/CC** в таблице 7), составляет 3,32 Å (Рисунок 28).

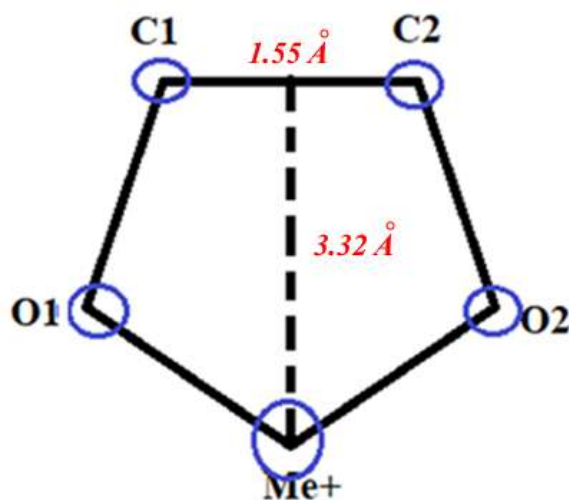


Рисунок 28 – Схема циклизации алкоголя этиленгликоля

Выполненные расчеты базируются на допущении о постоянстве усредненных длин связей **Me/O1** и **Me/O2**, а также расстояний **Me/C1** и **Me/C2**. Для этиленгликоля калия высота структуры определена в 3,22 Å, что делает его структуру наиболее близкой к «равнобедренному» пятиугольнику. По мере увеличения радиуса катиона планарная конфигурация, по-видимому,

деформируется (теряет симметрию), что приводит к снижению её устойчивости (таблица 7).

Каталитическая активность соответствующих гидроксидов в реакции алкоголиза, количественно охарактеризованная коэффициентами трансформации, имеет схожий экстремальный характер. Таким образом, наблюдается устойчивая корреляция между структурой активной формы катализатора и её активностью (Рисунок 29).

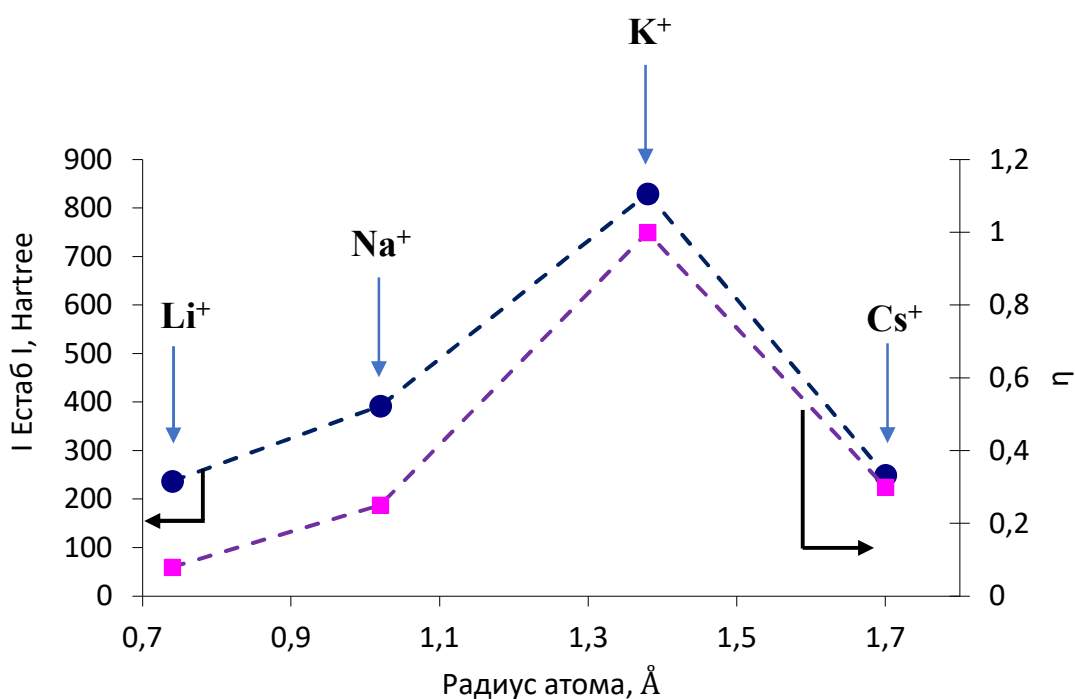


Рисунок 29 – Зависимость модуля энергии образования циклических этиленгликолятов щелочных металлов и коэффициента трансформации (η_i) кривых в серии по типу катализатора от радиуса атома щелочного металла

Энергия стабилизации циклического алкоголята также коррелирует со скоростью растворения гидроксидов щелочных металлов в этиленгликоле.

3.3 Однофакторное исследование основно-каталитического алкоголиза

Реализацию серии однофакторных экспериментов проводили с учётом изменения:

- концентрации катализатора;
- концентрации этиленгликоля;

- температуры;
- типа карбоновой кислоты.

Условия опытов представлены в Таблице 8. По результатам анализа данных предыдущего раздела для исследования в качестве стандартного катализатора выбран гидроксид калия.

Таблица 8 – План однофакторных экспериментов

№	T, °C	Соотношение МЭЖК/ЭГ, моль/моль	Кат-р	Загрузка кат-ра, масс. %	Давление	Примечание
1	120	2 : 1	КОН	0,1	Атм.	Серия по концентрации катализатора
2	120	2 : 1	КОН	0,5	Атм.	
3	120	2 : 1	КОН	1,0	Атм.	
4	120	1 : 2	КОН	1,0	Атм.	Серия по соотношению реагентов
5	120	1 : 8	КОН	1,0	Атм.	
6	120	-	КОН	1,0	Атм.	Алкоголиз МОЭФ-С18
7	120	-	КОН	1,0	Атм.	Алкоголиз ДИЭФ-С18 (соотн. ДИЭФ/ЭГ – 1 : 1)
8	100	1 : 8	КОН	1,0	Атм.	Серия по температуре
9	140	1 : 8	КОН	1,0	Атм.	
10	60	1 : 4	КОН	1,0	Атм.	Сырье – МЭ С-6, растворитель – диоксан (67 % масс.)
11	60	1 : 4	КОН	1,0	Атм.	Сырье – МЭ С-18 растворитель – диоксан (52 % масс.)

Отмечается, что с увеличением концентрации катализатора закономерно увеличивается начальная скорость процесса, поскольку увеличивается равновесная концентрация алкоголята калия – активной формы катализатора (Рисунок 30). Особенностью алкоголиза является быстрая дезактивация катализатора по реакции омыления МЭЖК, которая подтверждалась образованием калиевых солей карбоновых кислот методом неводного потенциометрического титрования (см. раздел 3.1). Увеличение концентрации катализатора выше 1 масс. % не способствует дальнейшему росту скорости процесса (быстрая реакция), однако

сопровождается при охлаждении загустением смеси. Это приводит к усложнению системы выделения продуктов реакции.

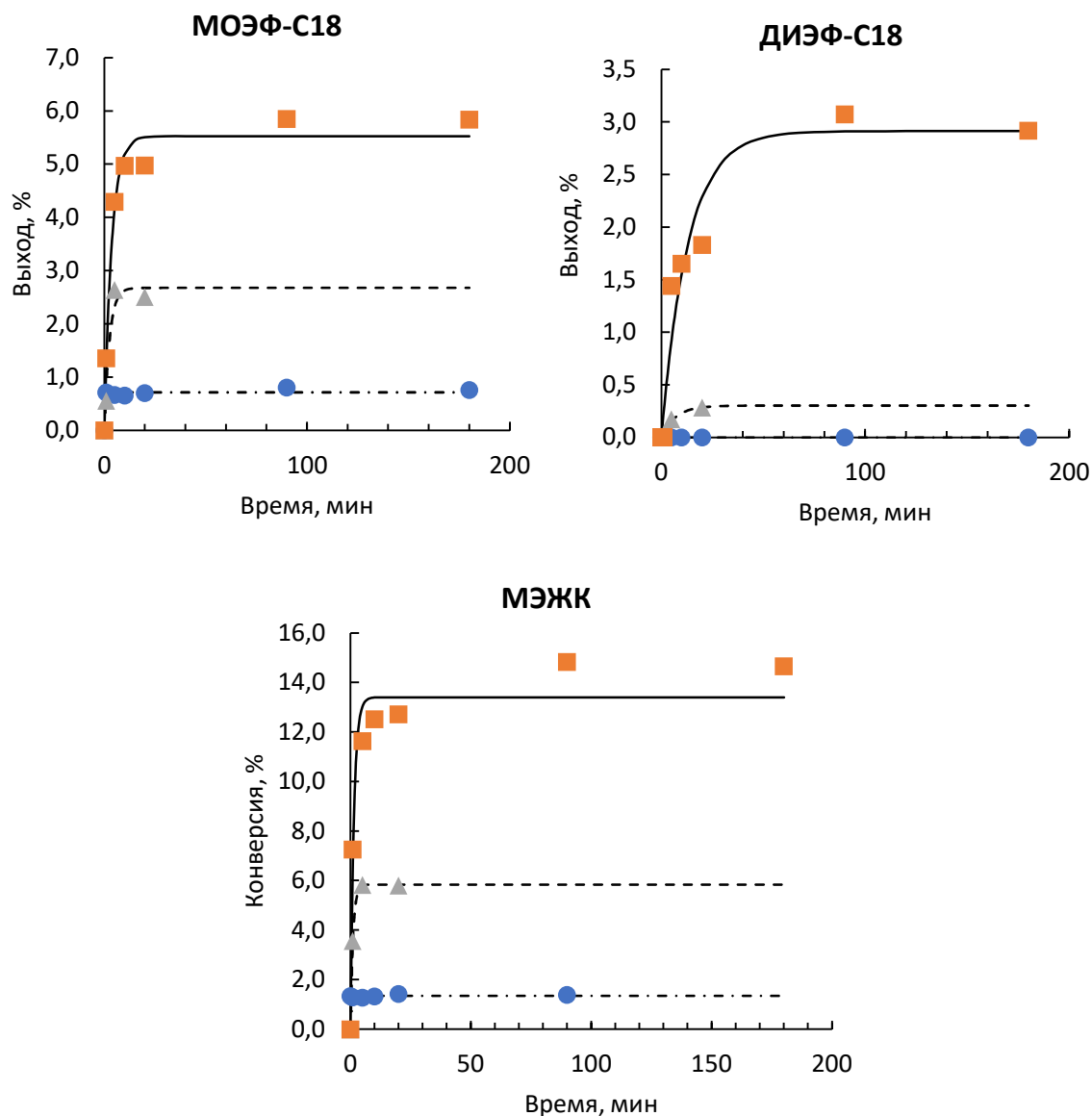


Рисунок 30 – Зависимость конверсии МЭЖК, выходов МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18 от времени реакции при варьировании концентрации катализатора 0,1 (●), 0,5 (▲) и 1,0 (■) масс. %

Ранее предполагалось, что скорость основно-каталитического алкоголиза должна увеличиваться (в соответствии со стехиометрией) с повышением концентрации метиловых эфиров карбоновых кислот. Однако, наблюдалась обратная картина (Рисунок 31).

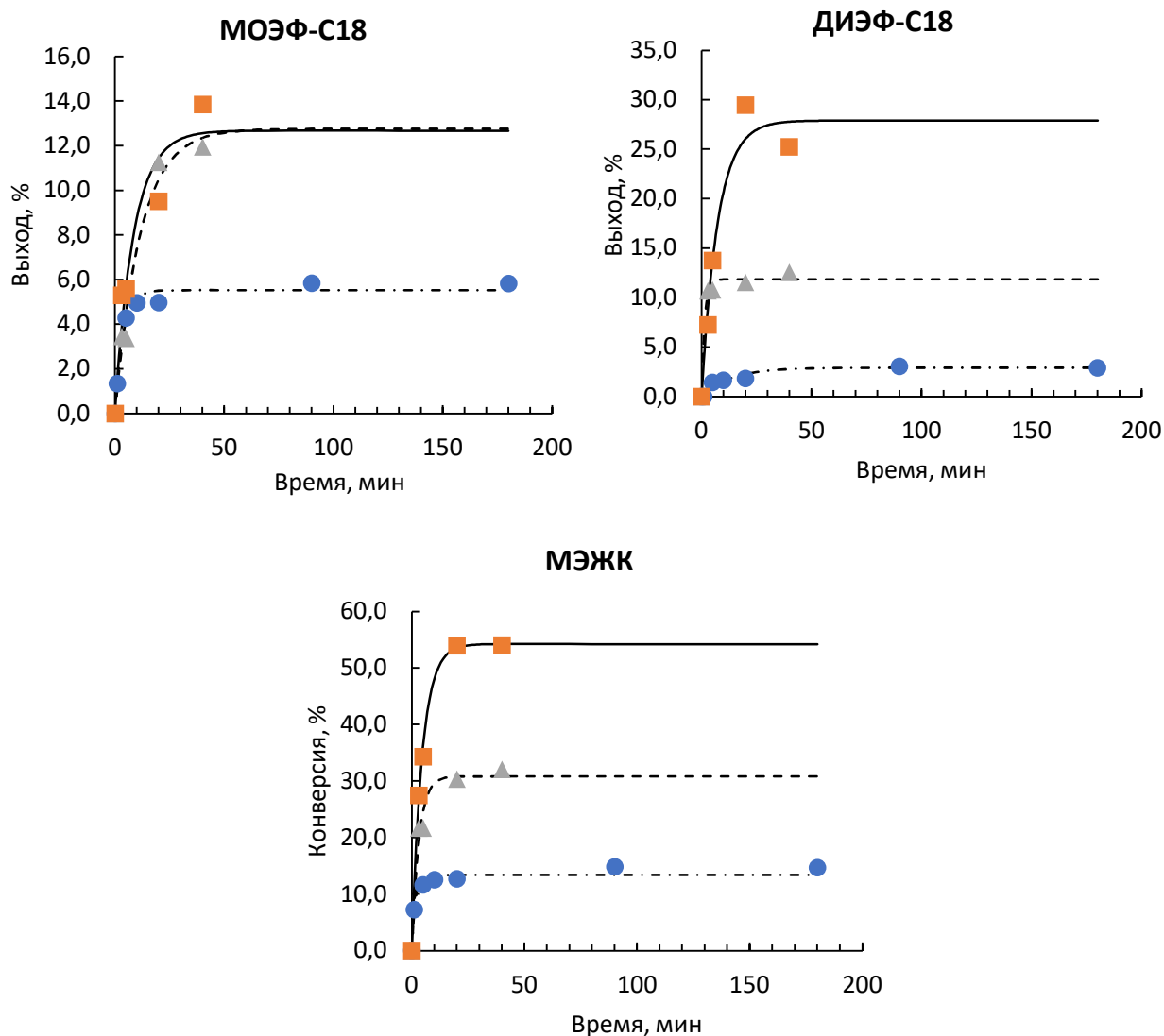


Рисунок 31 – Зависимость конверсии МЭЖК, выходов МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18 от времени реакции при мольном соотношении реагентов МЭЖК : ЭГ, равном 2 : 1 (●), 1 : 2 (▲) и 1 : 8 (■)

Увеличение концентрации этиленгликоля в исходной смеси (при неизменной абсолютной навеске КОН) способствует более полному превращению катализатора в его активную форму – этиленгликолят калия, что отражается на величине начальной скорости.

Для объяснения установленного экспериментального факта были выполнены квантово-химические расчеты межмолекулярных структур этиленгликолята калия (ЭГК^+) (активной формы катализатора) с различным числом молекул ЭГ. Этиленгликоль отличается от других полиолов (глицерина, триметилпропана и др.) способностью формировать в растворе кластерные структуры благодаря

межмолекулярным водородным связям [141, 142]. В Таблице 9 приведены энергии образования супрамолекулярных комплексов, включающих один, два и три молекулы ЭГ, координированных при молекуле алкоголята.

Таблица 9 – Энергии межмолекулярных комплексов этиленгликолята калия

Описание системы	Энергия изолированных молекул, Hartree	Энергия системы, Hartree
ЭГК^+	-829,706	-829,706
$\text{ЭГК}^+ \cdot 1 \text{ ЭГ}$	-1060,047	-1060,085
$\text{ЭГК}^+ \cdot 2 \text{ ЭГ}$	-1290,388	-1290,459
$\text{ЭГК}^+ \cdot 3 \text{ ЭГ}$	-1520,729	-1520,811
$\text{ЭГК}^+ \cdot 4 \text{ ЭГ}$	-1751,070	-1751,186

Согласно полученным данным, увеличение числа молекул ЭГ, взаимодействующих с алкогольатом, приводит к значительной стабилизации комплекса. Показано, что именно участие водородных связей является основным фактором стабилизации: кислородные центры этиленгликоля образуют разветвленную сеть Н-связей с катионом калия и гидроксильными группами алкогольата, что способствует делокализации электронной плотности и снижению энергии системы (Рисунки 32 и 33). Теоретические расчёты также показывают, что при формировании сольватационной оболочки структура циклического алкогольата не нарушается, а при координации 4-ой молекулы ЭГ за счёт межмолекулярных водородных связей начинает образовываться внешний слой сольватационной оболочки. Значения энергетических характеристик по результатам квантово-химического расчета приведены в Приложении А.

Рост стабилизации молекулы этиленгликолята калия

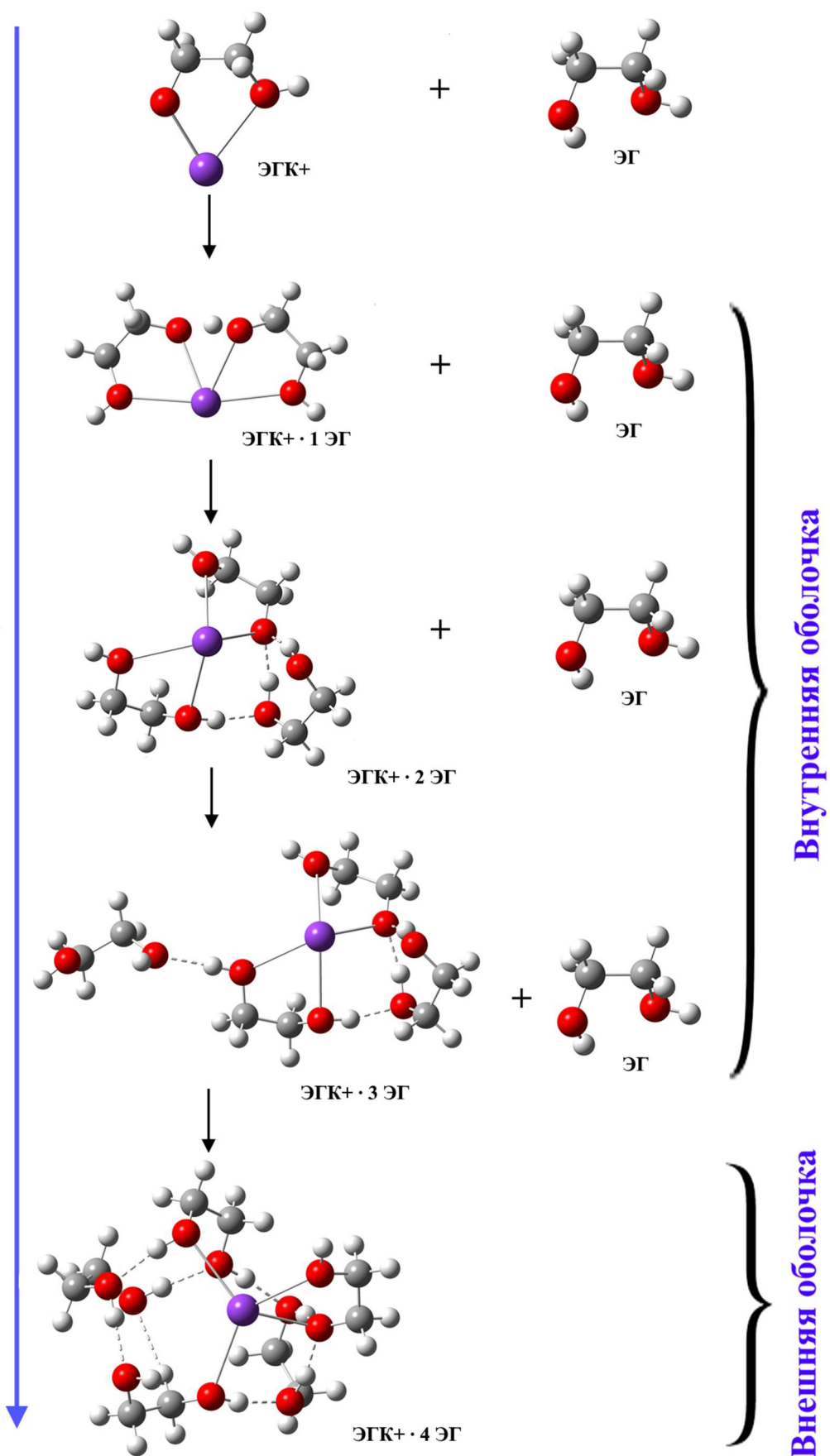


Рисунок 32 – Схема стабилизации этиленгликолята калия молекулами
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

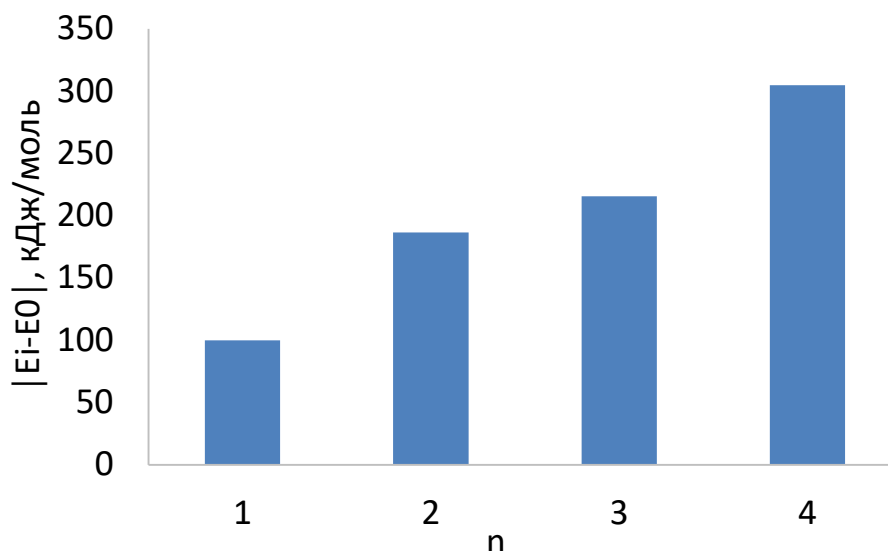


Рисунок 33 – Зависимость модуля изменения энергии образования комплексов циклического этиленгликолята калия ($|E_i - E_0|$) от количества присоединённых к нему молекул этиленгликоля (n) (за E_0 принята энергия образования циклического этиленгликолята калия)

Полученные результаты квантово-химического моделирования согласуются с полученными зависимостями показателей процесса: чем выше концентрация этиленгликоля в среде, тем более стабильны алколюятные комплексы, что должно дополнительно смещать равновесие их образования в сторону активной формы катализатора. В то же время при избытке ЭГ рост числа водородных связей может также влиять на микроокружение ионных пар, что частично компенсирует дезактивацию катализатора на начальном этапе реакции. Совокупность экспериментальных и расчетных данных подтверждает, что стабилизация алколюятов калия молекулами этиленгликоля является одним из ключевых факторов, определяющих эффективность процесса в условиях избытка полиола.

Для проверки возможности взаимного превращения МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18 в условиях алколюлиза при отсутствии МЭЖК (реакция диспропорционирования) были проведены эксперименты с применением индивидуальных продуктов (Рисунок 34).

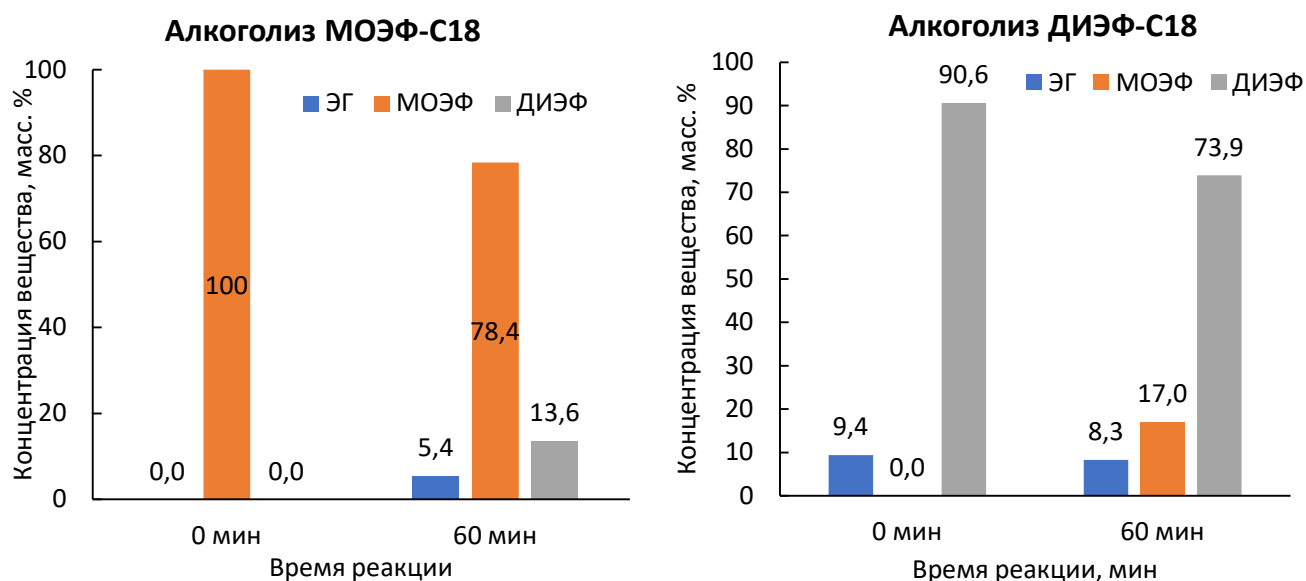


Рисунок 34 – Зависимость концентраций МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18 при алкоголизе в отсутствие МЭЖК

При алкоголизе чистых МОЭФ-С18 в среде этиленгликоля в присутствии КОН конверсия составила 20,1%, при этом в продуктах зафиксировано образование ДИЭФ-С18. В свою очередь, при взаимодействии этиленгликоля с дистеаратом этиленгликоля в аналогичных условиях (мольное отношение ДИЭФ : ЭГ – 1 : 1) конверсия достигла 22,0%, а в реакционной смеси получены МОЭФ-С18. Полученные данные однозначно подтверждают протекание обратимой реакции диспропорционирования между МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18, что согласуется с литературными сведениями [143].

С повышением температуры вплоть до 140°C закономерно возрастает общая скорость алкоголиза и выход МОЭФ-С18 (Рисунок 35), тогда как выход диэфиров изменяется незначительно. Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, поскольку сопряжено с риском протекания побочных реакций: изомеризации и олигомеризации метиловых эфиров по ненасыщенным связям, их окисления, а также межмолекулярной дегидратации и окисления этиленгликоля [95, 139].

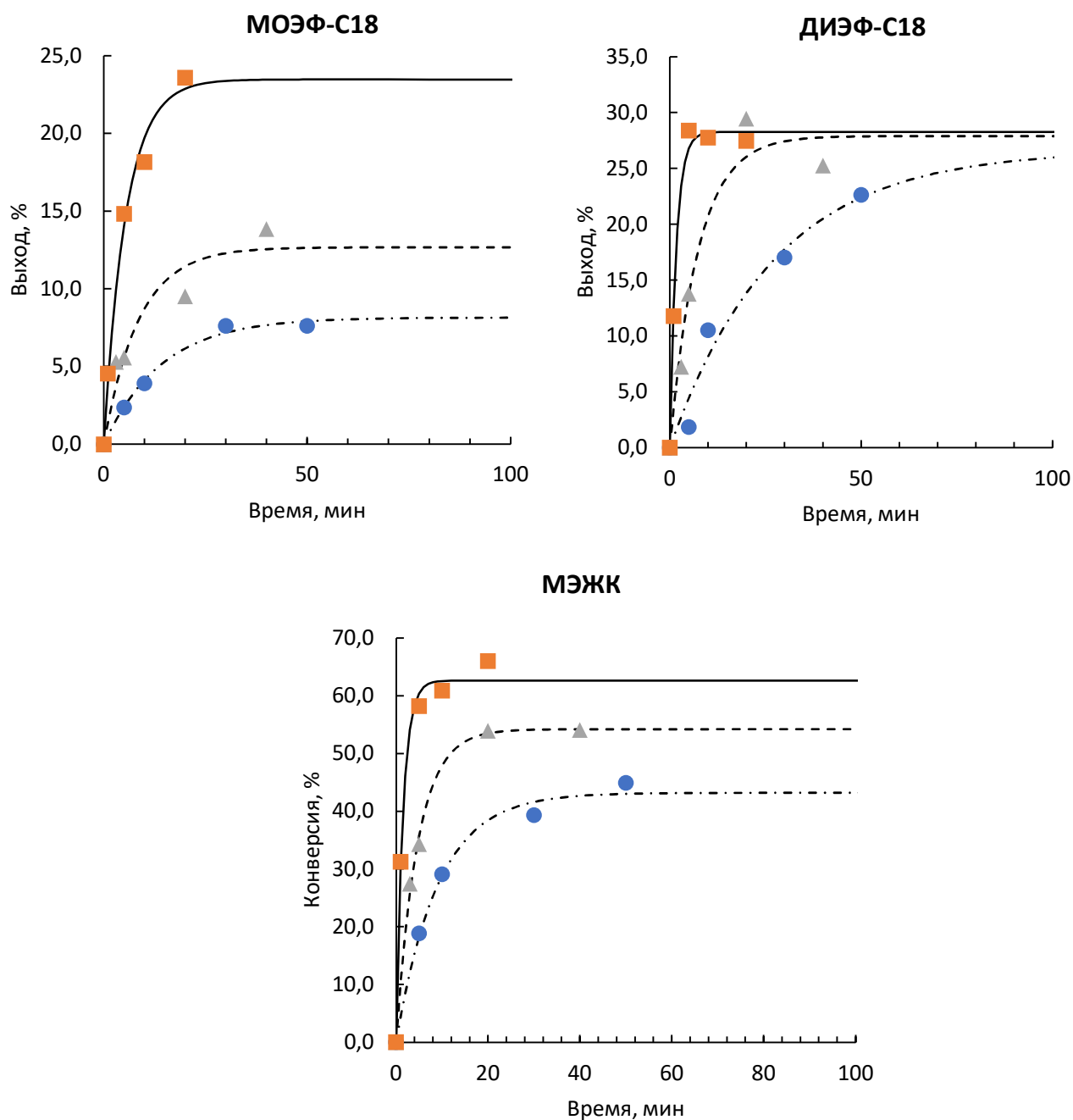


Рисунок 35 – Зависимость конверсии МЭЖК, выходов МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18 от времени реакции при температурах 100 (●), 120 (▲) и 140 (■) °С

На основе выполненных исследований предложена схема реакций основно-каталитического алкоголиза МЭЖК этиленгликолем, которая служит основой для последующего кинетического моделирования процесса (Рисунок 36).

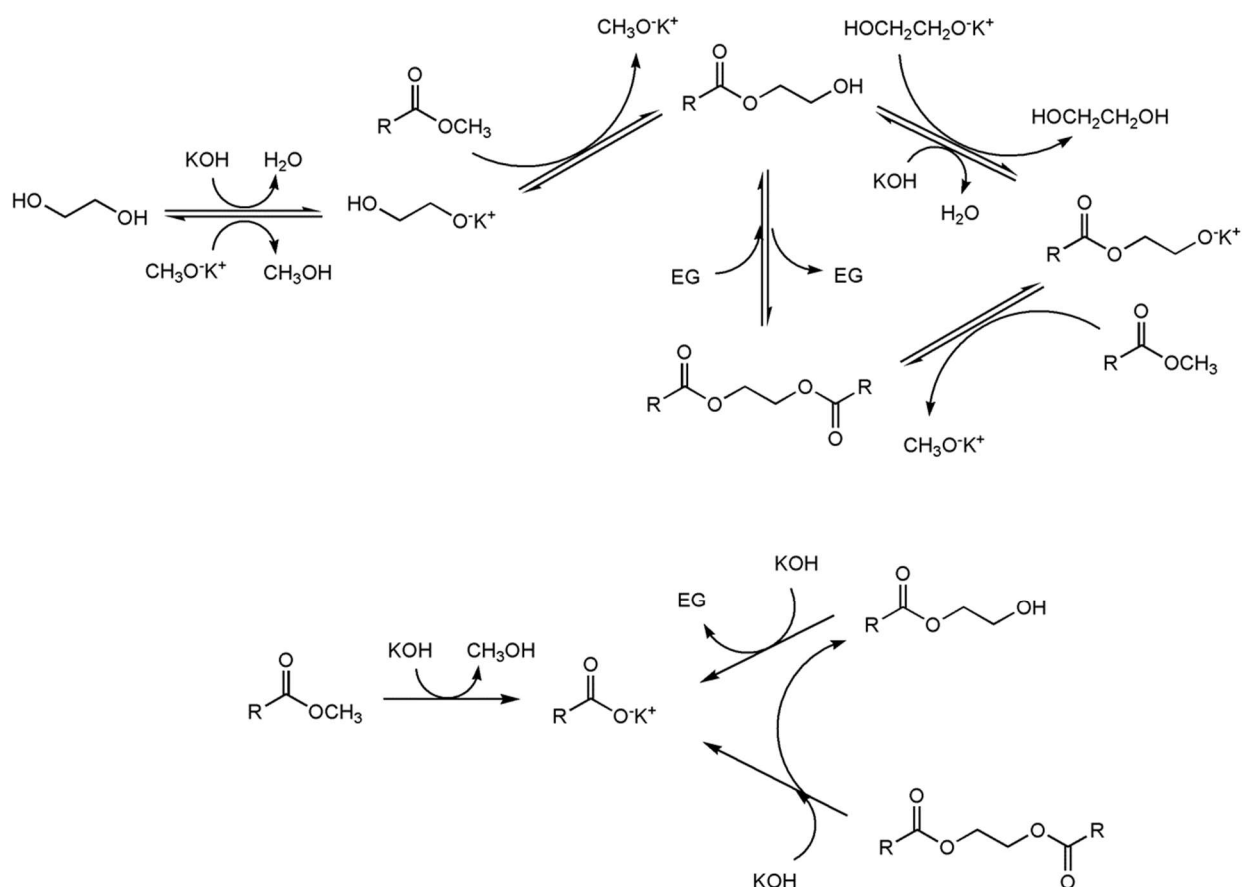


Рисунок 36 – Схема реакций алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем и образования калиевых солей карбоновых кислот (мыла)

На первой стадии происходит быстрое обратимое депротонирование ЭГ с образованием этиленгликолята калия – активной формы катализатора. Далее этиленгликолят калия взаимодействует с молекулой МЭЖК по механизму AdNE, что приводит к образованию МОЭФ и метилата калия. Последний обратимо депротонирует этиленгликоль, регенерируя каталитически активный алкогольат.

Моноэфир, содержащий свободную гидроксильную группу, аналогично этиленгликолю подвергается депротонированию с образованием 2-ацилоксиэтилата калия, который затем вступает в обратимую реакцию с МЭЖК (также по механизму AdNE), с образованием ДИЭФ и метилата калия. Параллельно реализуется обратимый маршрут алкоголиза ДИЭФ под действием этиленгликолята калия, приводящий к регенерации МОЭФ. Побочное образование калиевых солей жирных кислот происходит в результате взаимодействия КОН с МЭЖК, МОЭФ и ДИЭФ.

Интересным выглядит зависимость состава продуктов алкоголиза от длины углеводородной цепи в составе исходных метиловых эфиров. При переходе от МЭЖК к МЭКК (опыты №10 и №11, Таблица 8) происходит значительное снижение скорости накопления ДИЭФ при незначительном изменении степени конверсии метиловых эфиров карбоновых кислот (Рисунок 37).

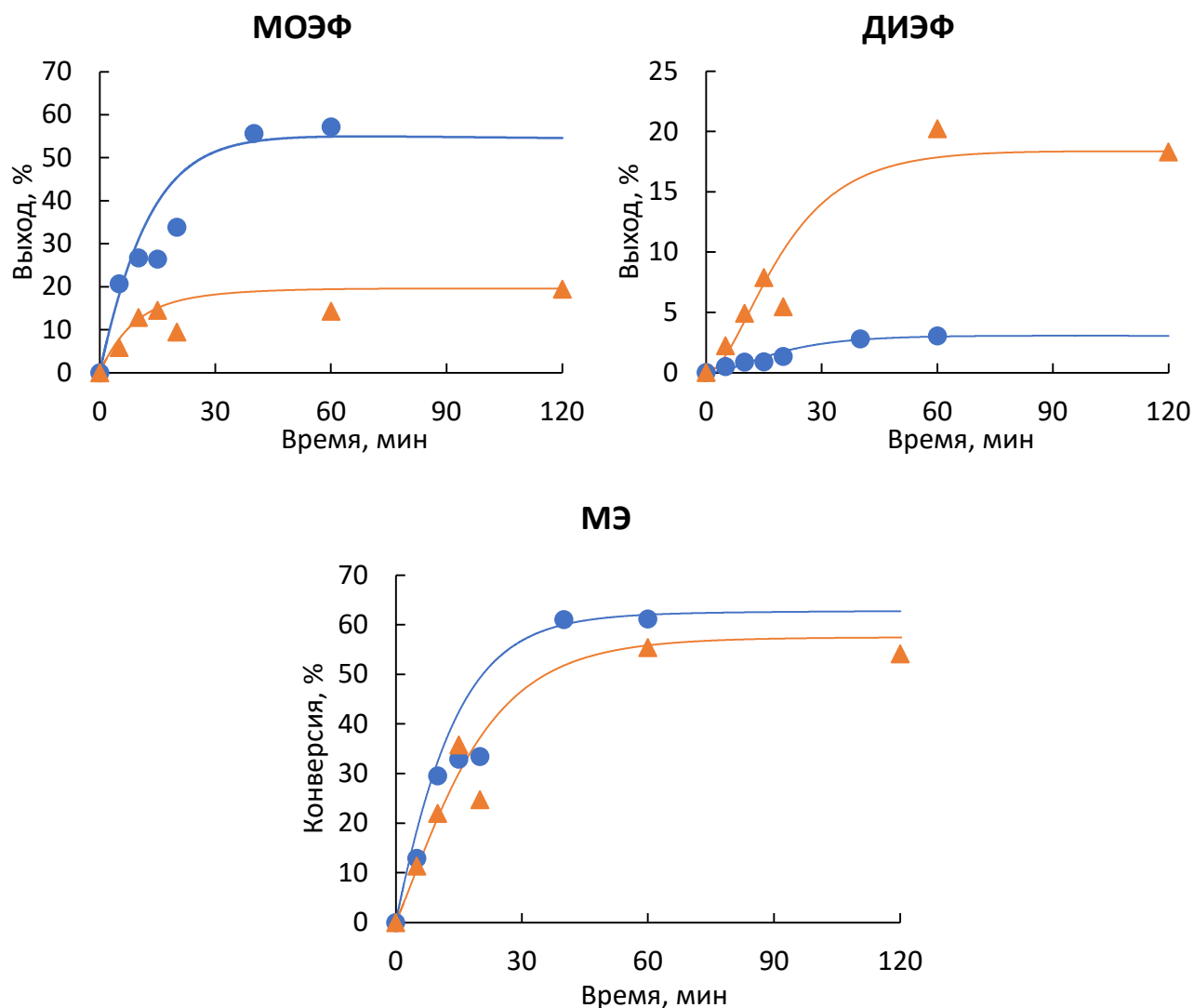


Рисунок 37 – Зависимость конверсии МЭ, выходов МОЭФ и ДИЭФ от времени реакции при использовании МЭКК-С6 (●) и МЭЖК-С18 (▲) в качестве исходного сырья

Данный факт необходимо учитывать при проведении направленного синтеза сложных эфиров этиленгликоля, а также управлении качеством получаемых продуктов.

3.4 Построение кинетической модели алкоголиза

В основе исследования кинетических закономерностей алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем принята схема химических реакций, полученная в предыдущей главе.

Для построения кинетической модели и выполнения ее параметрической идентификации для процесса получения сложных эфиров этиленгликоля и карбоновых кислот составлен план кинетических экспериментов, позволяющих выявить влияние ключевых технологических параметров на скорость и глубину превращения. В качестве модельного субстрата выбран метиловый эфир капроновой кислоты (МЭКК), что обусловлено его стабильностью, отсутствием побочных реакций по ненасыщенным связям, удобством анализа реакционной смеси и получения как исходного МЭКК, так и продуктов МОЭФ-С6 и ДИЭФ-С6. Варьируемыми параметрами выступали: температура реакции, мольное соотношение реагентов МЭКК : ЭГ, концентрация катализатора. Указанный подход позволяет систематически оценить вклад каждого фактора в кинетику основно-каталитического алкоголиза.

Выполнены дополнительные исследования, направленные на уточнение механизма и выявление роли промежуточных продуктов. В частности, проведены опыты с добавлением в исходную реакционную смесь МОЭФ-С6, что позволило оценить его влияние на накопление диэфира и конверсию МЭКК. Серия по добавлению метанола в реакционную зону предназначена для проверки возможности смещения равновесия реакции и оценки протекания обратных реакций. Отдельно проведены эксперименты по изучению алкоголиза индивидуальных продуктов – моноэфира и диэфира – в отсутствие исходных метиловых эфиров.

В качестве растворителя для кинетических экспериментов выбран диоксан благодаря высокой растворяющей способности, инертности по отношению к реагентам и продуктам алкоголиза, умеренной температуре кипения, превышающей это значение для метанола. Количество растворителя в реакционной

смеси определяли из условия обеспечения гомогенности системы на протяжении всего эксперимента. Во основной части опытов его массовая доля составляла 67 %. Концентрацию катализатора во всех случаях рассчитывали относительно суммарной массы эфира и этиленгликоля. Разработанный план кинетических экспериментов приведен в Таблице 10.

Таблица 10 – План кинетических экспериментов

№	T, °C	Соотношение ЭГ : МЭКК, моль/моль	Кат-р	Загрузка кат-ра, масс. % *	Концен- трация растворителя, масс. %	Время, мин	Примечание
1	60	4 : 1	КОН	1,0	67	180	-
2	40	4 : 1	КОН	1,0	67	60	-
3	80	4 : 1	КОН	1,0	67	30	-
4	95	4 : 1	КОН	1,0	67	30	-
5	60	1 : 2	КОН	1,0	67	60	-
6	60	8 : 1	КОН	1,0	67	60	-
7	60	2 : 1	КОН	1,0	67	60	-
8	60	1 : 1	КОН	1,0	67	40	-
9	60	4 : 1	КОН	0,1	67	120	-
10	60	4 : 1	КОН	0,3	67	100	-
11	60	4 : 1	КОН	0,5	67	80	-
12	60	4 : 1	КОН	1,0	67	40	Добавление моноэфира 0,5 масс. % от реакц. массы
13	60	4 : 1	КОН	1,0	67	60	Оценка воспроиз- водимости
14	60	-	КОН	1,0	67	40	Алкоголиз МОЭФ-С6
15	60	-	КОН	1,0	67	40	Алкоголиз МОЭФ-С6
16	60	-	КОН	1,0	67	40	Алкоголиз МОЭФ-С6

* Концентрация катализатора указана от массы МЭКК и ЭГ.

Продолжение Таблицы 10

№	T, °C	Соотношение ЭГ : МЭЖК, моль/моль	Кат-р	Загрузка кат-ра, масс. %	Концен- трация растворителя, масс. %	Время, мин	Примечание
17	60	8 : 1	КОН	1,0	67	40	Алкоголиз ДИЭФ-С6
18	60	2 : 1	КОН	1,0	67	40	Алкоголиз ДИЭФ-С6
19	50	2 : 1	КОН	1,0	67	40	Алкоголиз ДИЭФ-С6
20	60	4 : 1	RCOOK	2,68 (экв. 1,0 масс. % КОН)	67	60	Катализ гексаноатом калия
21	60	4 : 1	КОН	1,0	52	120	Реагент МЭЖК (С18)
22	60	4 : 1	КОН	1,0	67	180	Добавка метанола МЭЖК/CH ₃ ОН – 1/1
23	80	8 : 1	КОН	1,0	-	180	Реагент МЭЖК (С18)
24	100	8 : 1	КОН	1,0	-	50	Реагент МЭЖК (С18)
25	120	8 : 1	КОН	1,0	-	40	Реагент МЭЖК (С18)
26	140	8 : 1	КОН	1,0	-	60	Реагент МЭЖК (С18)

Перед реализацией плана кинетических экспериментов по алкоголизу МЭЖК ЭГ выполнена проверка воспроизводимости. Для этого реализовано два параллельных кинетических эксперимента с периодическим отбором проб при условиях опыта №1 (Рисунок 38) согласно методике, изложенной в разделе 2.2.7. Анализ реакционной массы выполняли методом ГЖХ. В качестве показателей воспроизводимости рассчитаны дисперсия воспроизводимости (S^2) и средней квадратичной ошибки по формуле Бесселя (SEM) по формулам (28) и (29), соответственно (Таблица 11):

$$S^2_{\text{восп}} = \frac{\sum_{i=1}^n (C(i) - \bar{C}(i))^2}{n-p} \quad (28)$$

$$SEM = \sqrt{\frac{S^2_{\text{восп}}}{n-p}} \quad (29)$$

где $C(i)$ – экспериментальная концентрация i -го вещества, $\bar{C}(i)$ – среднее арифметическое концентрации i -го веществ в параллельных экспериментах, n – общее число экспериментальных точек, p – число находимых из параллельных экспериментов средних значений концентраций.

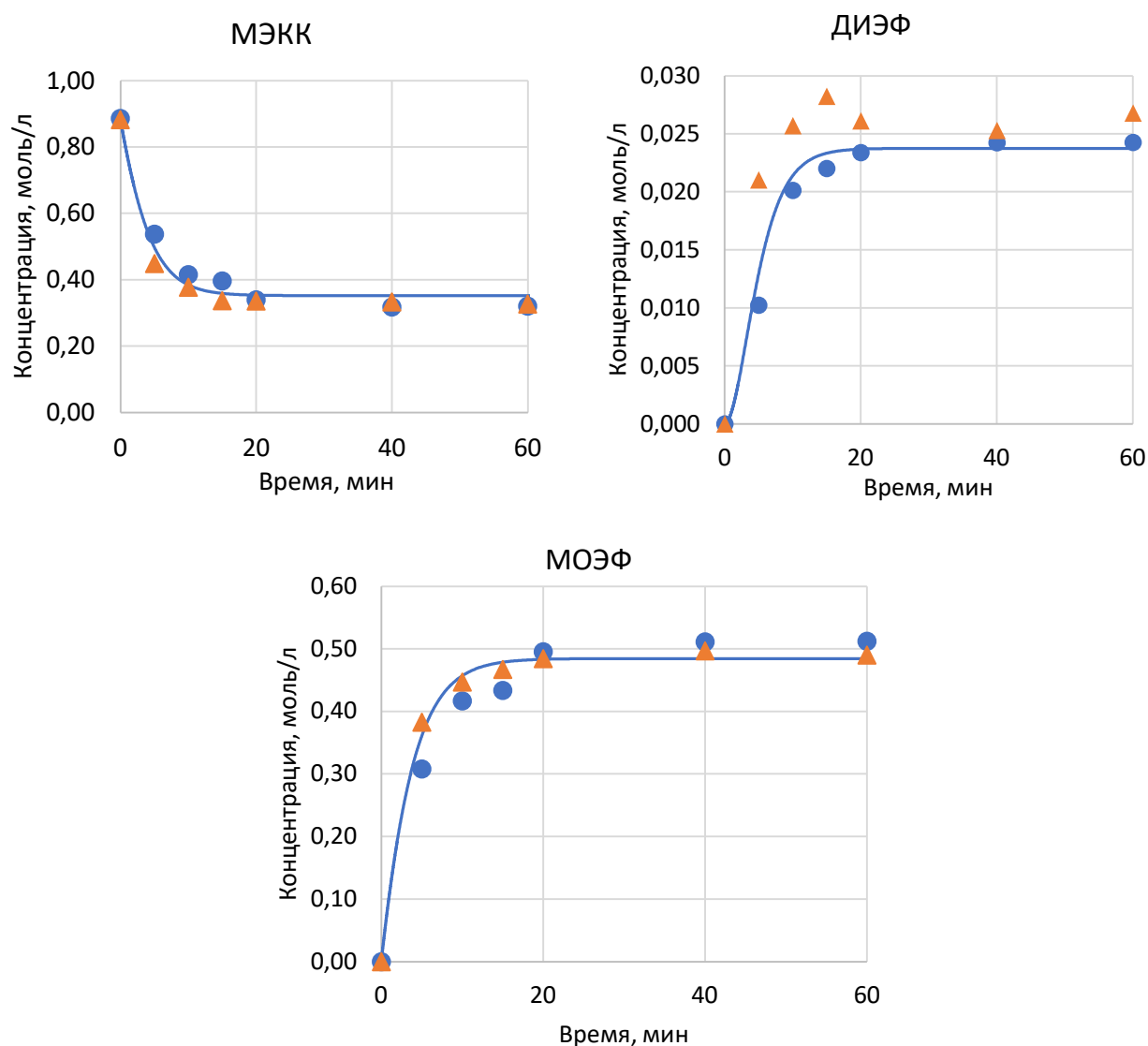


Рисунок 38 – Сравнение кинетических кривых изменения концентраций МЭКК, МОЭФ-С6 и ДИЭФ-С6 в опытах по воспроизводимости (основной опыт – ●, повторный опыт – ▲)

Таблица 11 – Статистические показатели погрешностей концентраций кинетических экспериментов

Параметр	Ед. изм.	С(МЭКК)	С(ЭГ)	С(МОЭФ)	С(ДИЭФ)
σ^2	моль ² /л ²	$9,34 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-3}$	$5,99 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-5}$
SEM	моль/л	0,01	0,02	0,009	0,001

Анализ выполненных кинетических экспериментов показал, что, за исключением омыления, приводящего к дезактивации катализатора, процесс не осложнен побочными превращениями. Материальные балансы всего массива экспериментов свидетельствуют о линейной корреляции между накоплением МОЭФ и ДИЭФ и количеством превращенных МЭЖК: угловой коэффициент составил примерно 1,00 при коэффициенте детерминации $R^2 = 0,98$ (Рисунок 39). Следовательно, при проверке адекватности кинетической модели в качестве ключевых компонентов достаточно рассматривать МЭЖК, МОЭФ и ДИЭФ.

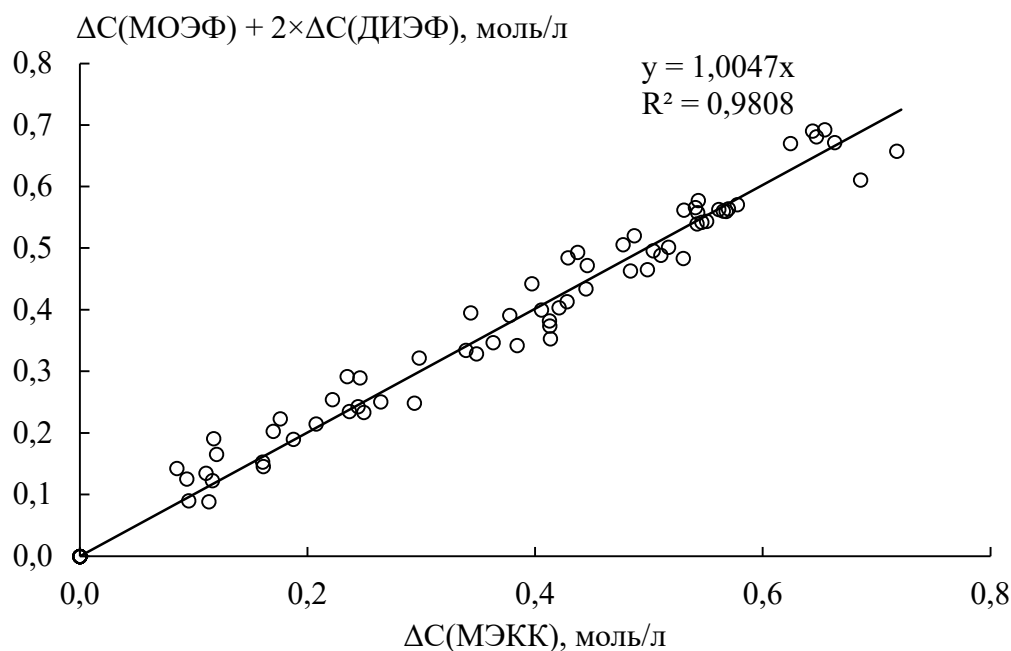
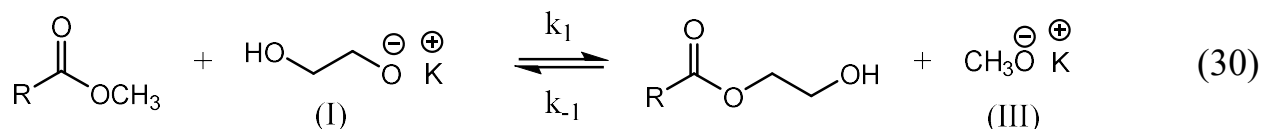
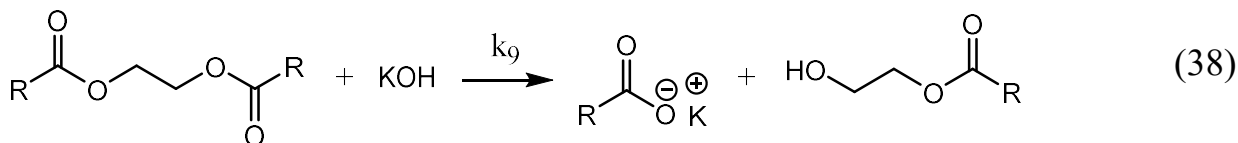
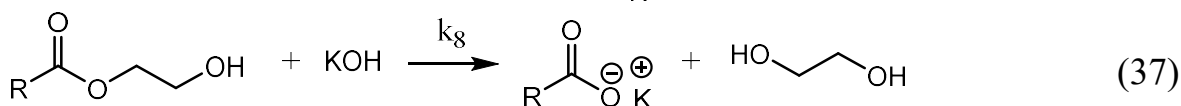
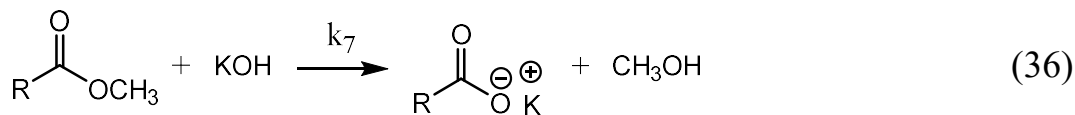
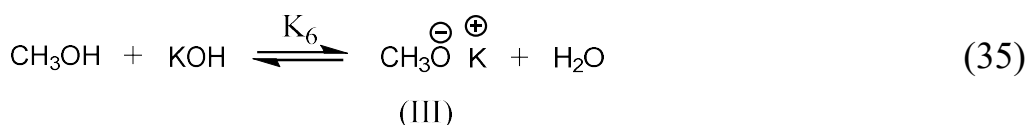
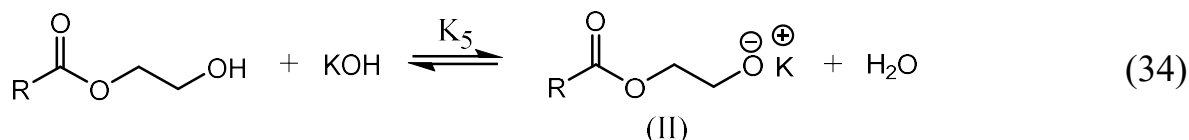
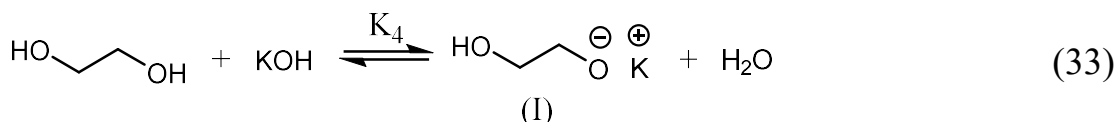
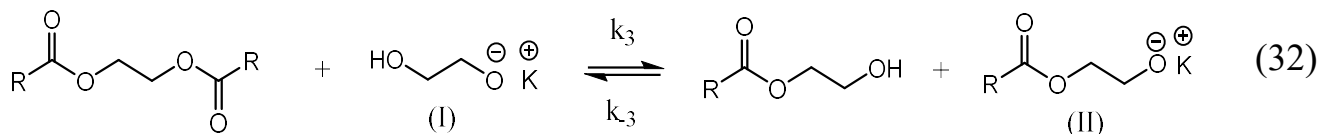
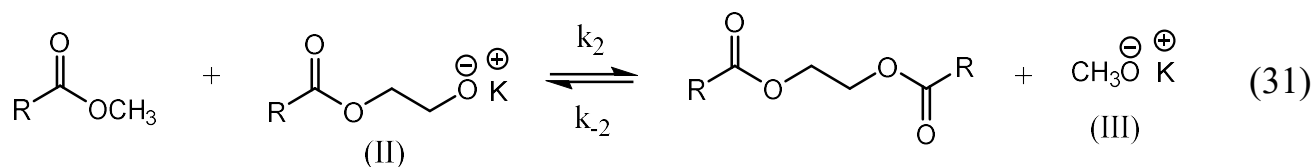


Рисунок 39 – Зависимость прироста концентраций МОЭФ и ДИЭФ ($\Delta C(\text{МОЭФ}) + 2 \times \Delta C(\text{ДИЭФ})$) от изменения концентраций МЭЖК ($\Delta C(\text{МЭЖК})$) для экспериментов при 60°C

На основании проведенных ранее факторных экспериментов (Глава 3) предложена следующая схема основно-каталитического алкоголиза МЭЖК:





где K_i – константа равновесия соответствующих реакций, k_i – константа скорости соответствующей прямой реакции; k_{-i} – константа скорости соответствующей обратной реакции; (I) – этиленгликолят калия; (II) – 2-ацилоксиэтилат калия; (III) – метилат калия.

При разработке кинетической модели основно-каталитического алкоголиза МЭКК ЭГ принят ряд допущений:

1) стадии образования алкоголятов калия (реакции (39)–(46)) характеризуются высокой скоростью и приняты квазиравновесными, при этом расчет концентраций производится с учётом баланса форм катализатора:

$$\text{C(KOH)} = [\text{KOH}] + [\text{I}] + [\text{II}] + [\text{III}] \quad (39)$$

$$K_4 = \frac{[\text{I}] \times \text{C}(\text{H}_2\text{O})}{2 \times \text{C}(\text{ЭГ}) \times [\text{KOH}]} \quad (40)$$

$$K_5 = \frac{[\text{II}] \times \text{C}(\text{H}_2\text{O})}{\text{C}(\text{МОЭФ}) \times [\text{KOH}]} \quad (41)$$

$$K_6 = \frac{[III] \times C(H_2O)}{C(CH_3OH) \times [KOH]} \quad (42)$$

$$[KOH] = \frac{C(KOH)}{1 + K_4 \times \frac{2C(\text{ЭГ})}{C(H_2O)} + K_5 \times \frac{C(МОЭФ)}{C(H_2O)} + K_6 \times \frac{C(CH_3OH)}{C(H_2O)}} \quad (43)$$

$$[I] = K_4 \times \frac{2C(\text{ЭГ}) \times C(KOH)}{C(H_2O) + K_4 \times 2C(\text{ЭГ}) + K_5 \times C(МОЭФ) + K_6 \times C(CH_3OH)} \quad (44)$$

$$[II] = K_5 \times \frac{C(МОЭФ) \times C(KOH)}{C(H_2O) + K_4 \times 2C(\text{ЭГ}) + K_5 \times C(МОЭФ) + K_6 \times C(CH_3OH)} \quad (45)$$

$$[III] = K_6 \times \frac{C(CH_3OH) \times C(KOH)}{C(H_2O) + K_4 \times 2C(\text{ЭГ}) + K_5 \times C(МОЭФ) + K_6 \times C(CH_3OH)} \quad (46)$$

2) Скорости реакций (47) – (55) описываются формальными кинетическими уравнениями в соответствии с законом действующих масс, в то время как реакции алкоголиза сложных эфиров (47) – (52) приняты обратимыми, реакции омыления сложных эфиров (53) – (55) – необратимыми.

3) Весь образующийся метанол остается растворенным в реакционной массе.

4) Мольные концентрации веществ для кинетической обработки рассчитывали из массовых и средней плотности реакционной массы – 1,0 г/см³ (соответствует плотности диоксана).

5) Калиевая соль капроновой кислоты не обладает каталитическим эффектом.

Таким образом, сформированная в соответствии с реакционной схемой (30)–(38) кинетическая модель алкоголиза имеет следующий вид:

$$r_1 = k_1 \times C(МЭКК) \times [I] \quad (47)$$

$$r_{-1} = k_{-1} \times C(МОЭФ) \times [III] \quad (48)$$

$$r_2 = k_2 \times C(МЭКК) \times [II] \quad (49)$$

$$r_{-2} = k_{-2} \times C(ДИЭФ) \times [III] \quad (50)$$

$$r_3 = k_3 \times C(ДИЭФ) \times [I] \quad (51)$$

$$r_{-3} = k_{-3} \times C(МОЭФ) \times [II] \quad (52)$$

$$r_7 = k_7 \times C(МЭКК) \times [KOH] \quad (53)$$

$$r_8 = k_8 \times C(МОЭФ) \times [KOH] \quad (54)$$

$$r_9 = k_9 \times C(ДИЭФ) \times [KOH] \quad (55)$$

$$\frac{dC(\text{МЭКК})}{dt} = -r_1 + r_{-1} - r_2 + r_{-2} - r_7 \quad (56)$$

$$\frac{dC(\text{CH}_3\text{OH})}{dt} = r_1 - r_{-1} + r_2 - r_{-2} + r_7 \quad (57)$$

$$\frac{dC(\text{МОЭФ})}{dt} = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} + 2r_3 - 2r_{-3} - r_8 + r_9 \quad (58)$$

$$\frac{dC(\text{ДИЭФ})}{dt} = r_2 - r_{-2} - r_3 + r_{-3} - r_9 \quad (59)$$

$$\frac{dC(\text{ЭГ})}{dt} = -r_1 + r_{-1} - r_3 + r_{-3} + r_8 \quad (60)$$

$$\frac{dC(\text{RCOOK})}{dt} = r_7 + r_8 + r_9 \quad (61)$$

$$\frac{dC(\text{кат.})}{dt} = -r_7 - r_8 - r_9 \quad (62)$$

где r_i – скорость соответствующей прямой реакций, моль/(л · мин); r_{-i} – скорость соответствующей обратной реакций, моль/(л · мин); $C(j)$ – концентрация вещества, моль/л; $\frac{dC(\text{кат.})}{dt}$ – скорость изменения концентрации вещества, моль/(л · мин).

Предложенная кинетическая модель описывает совокупность последовательно-параллельных превращений исходных реагентов (МЭКК и этиленгликоля), характерных для основно-каталитического алкоголиза, а также учитывает дезактивацию катализатора за счёт его необратимого превращения в калиевые соли карбоновых кислот.

Параметрическую идентификацию модели (система уравнений (39)–(62)) выполняли на основе полного массива экспериментальных данных. Интегрирование системы дифференциально-алгебраических уравнений проводили методом Эйлера (метод конечных разностей Ньютона). Поиск значений констант скоростей и равновесия выполняли в ПО Microsoft Excel с использованием метода обобщённого приведённого градиента (ОПГ) посредством итеративного последовательного уточнения начальных приближений. В качестве критерия оптимизации выбран минимум суммы квадратов отклонений (СКО) между рассчитанными и экспериментальными значениями концентраций МЭКК, моноэфира (МОЭФ) и диэфира (ДИЭФ):

$$CKO = \sum_{i=1}^n \left(\frac{(\hat{C}_{MЭКК,i} - C_{MЭКК,i})^2}{w_{MЭКК}} + \frac{(\hat{C}_{MЭФ,i} - C_{MЭФ,i})^2}{w_{MЭФ}} + \frac{(\hat{C}_{ДиЭФ,i} - C_{ДиЭФ,i})^2}{w_{ДиЭФ}} \right) \quad (63)$$

где w_i – вклад каждого компонента в целевую оптимизационную функцию (приняты в расчётах $w_{MЭКК} = 1$; $w_{MЭФ} = 1$; $w_{ДиЭФ} = 0,1$); C_i – экспериментальное значение концентрации вещества, моль/л; $\hat{C}_i$ – расчетное значение концентрации вещества, моль/л.

На каждой итерации последовательно сокращали интервал варьирования констант. В ходе оптимизации получен вектор параметров системы уравнений (39)–(62), обеспечивающий достижение глобального минимума суммы квадратов отклонений. Рассчитанные значения констант представлены в Таблице 12.

Таблица 12 – Значения констант скоростей и равновесий, активационных параметров констант скоростей кинетической модели реакции алкоголиза метиловых эфиров капроновой кислоты этиленгликолем

Параметр	Температура, °C				$\ln A^b$	E_a^c	R^2^d
	40	60	80	95			
k_1^a	$0,14 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,18$	$2,50 \pm 0,63$	$4,8 \pm 1,2$	$22,0 \pm 5,5$	62 ± 16	0,993
k_{-1}^a	$22,0 \pm 6,3$	120 ± 34	290 ± 83	560 ± 160	$25,0 \pm 7,5$	56 ± 21	0,985
k_2^a	$0,40 \pm 0,06$	$1,40 \pm 0,20$	$4,54 \pm 0,68$	$9,5 \pm 1,4$	$20,0 \pm 1,1$	55 ± 3	0,999
k_{-2}^a	$35,0 \pm 7,2$	200 ± 43	580 ± 120	1260 ± 260	$27,0 \pm 6,5$	62 ± 18	0,990
k_3^a	$0,014 \pm 0,005$	$0,080 \pm 0,016$	$0,22 \pm 0,08$	$0,42 \pm 0,15$	$19,0 \pm 6,4$	59 ± 18	0,990
k_{-3}^a	$0,024 \pm 0,005$	$0,12 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,09$	$0,70 \pm 0,15$	$19,0 \pm 6,7$	59 ± 19	0,989
K_4	$0,80 \pm 0,11$				–	–	–
K_5	$0,40 \pm 0,13$				–	–	–
K_6	0,035				–	–	–
$k_7 - k_9^a$	0,05	0,1	0,22	0,28	$9,0 \pm 3,6$	31 ± 10	0,990

^a k_i – константа скорости, л/(моль×мин).

^b $\ln A$ – натуральный логарифм предэкспоненциального множителя соответствующей константы скорости.

^c E_a – энергия активации соответствующей константы скорости, кДж/моль.

^d R^2 – коэффициент детерминации температурной зависимости констант в линейной форме уравнения Аррениуса.

Константы скоростей для стадий омыления коррелируют с ранее представленными в исследованиях [97, 144, 145, 146, 147].

Пример обработки экспериментальных данных с применением кинетической модели показан на Рисунке 40.

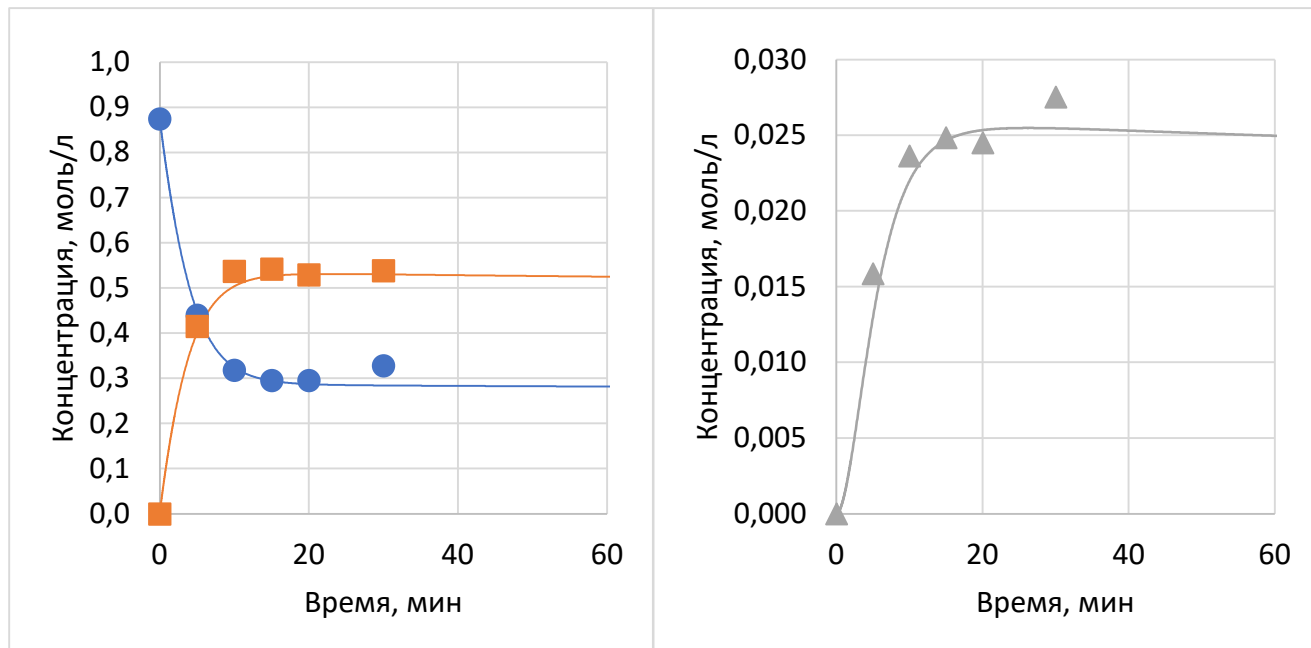


Рисунок 40 – Зависимость концентраций МЭКК (●), МОЭФ-С6 (■) и ДИЭФ-С6 (▲) во времени в условиях опыта №3

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений концентраций МЭКК, МОЭФ и ДИЭФ приведено на Рисунке 41.

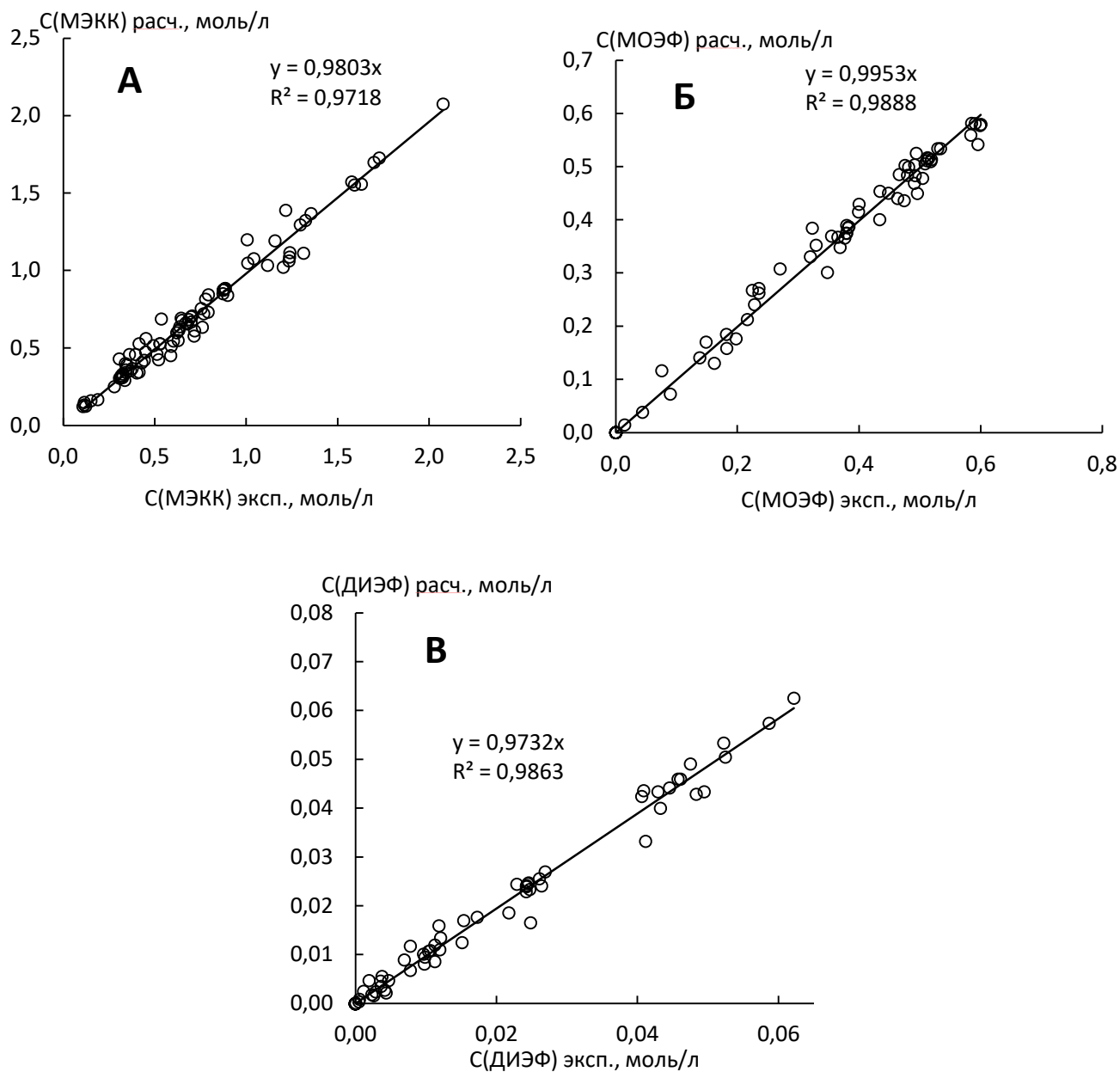


Рисунок 41 – Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по кинетической модели (уравнения (39)-(62)) концентраций ключевых веществ: МЭКК (А), МОЭФ (Б), ДИЭФ (В)

Адекватность разработанной кинетической модели подтверждает линейная корреляция между экспериментальными и расчетными значениями концентраций с угловым коэффициентом, близким к единице, и коэффициентами детерминации (R^2) для МЭКК, МОЭФ и ДИЭФ, составляющими 0,97; 0,99 и 0,98, соответственно.

Для проверки каталитической активности калиевой соли капроновой кислоты в процессе алкоголиза выполнен эксперимент №20 с применением гексаноата калия (RCOOK) в таком количестве, чтобы эквиваленты калия

соответствовали их содержанию в стандартных опытах (1 масс. % КОН, Таблица 10). Показано значительное снижение скорости алкоголиза по сравнению с катализом КОН (Рисунок 42). Сопоставление констант кинетической модели при катализе КОН и RCOOK приведено в Таблице 13.

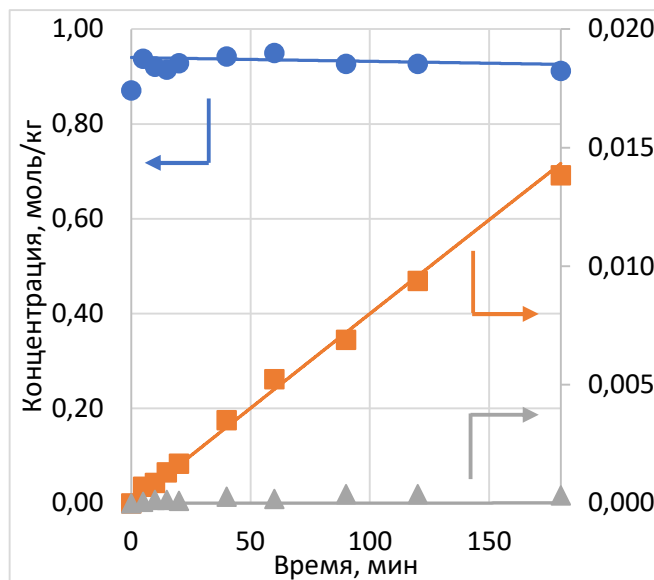


Рисунок 42 – Зависимость концентраций МЭКК (●), МОЭФ-С6 (■) и ДИЭФ-С6 (▲) во времени в условиях катализа RCOOK

Таблица 13 – Сопоставление констант скоростей кинетической модели при катализе КОН и RCOOK

Параметр	Катализ RCOOK	Катализ КОН
$k_1, \text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	$1,7 \times 10^{-3}$	0,70
$k_{-1}, \text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	$5,5 \times 10^{-2}$	120
$k_2, \text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	$2,0 \times 10^{-3}$	1,40
$k_{-2}, \text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	$1,8 \times 10^{-1}$	200
$k_3, \text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	$3,2 \times 10^{-3}$	0,08
$k_{-3}, \text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	$2,4 \times 10^{-3}$	0,12
R^2	0,999	0,98

Таким образом, гексаноат калия обладает пренебрежимо малым каталитическим эффектом по сравнению с КОН в условиях кинетического исследования, что подтверждает сделанное ранее допущение к кинетической модели.

3.5 Обсуждение результатов

Согласно гипотезе о стабилизации циклической формы этиленгликолята калия по сравнению с классическим алкоголем линейного строения, это должно приводить к значительному смещению протолитического равновесия в сторону образования этиленгликолята калия.

Расчет констант равновесия реакций образования алкоголей металлов по теории Брэнстеда–Льюиса (на основе разности рКа диола и воды) выполняли в соответствии со следующими формулами:

$$K_4 = 10^{(pK_w - pK_a(\text{ЭГ}))} = 10^{(14 - 14,8)} = 0,16 \quad (64)$$

$$K_5 = 10^{(pK_w - pK_a(\text{МОЭФ}))} = 10^{(14 - 14,8)} = 0,16 \quad (65)$$

$$K_6 = 10^{(pK_w - pK_a(\text{CH}_3\text{OH}))} = 10^{(14 - 15,5)} = 0,032 \quad (66)$$

где рКа (ЭГ) – показатель константы кислотности ЭГ соответствует 14,8 [143];

рКа (МОЭФ) – показатель константы кислотности МОЭФ (принят равным рКа (ЭГ), ввиду отсутствия литературных данных о кислотности данного вещества и близких свойствах ОН-групп ЭГ и МОЭФ [143]);

рКа (CH₃OH) = 15,5 (при 25 °С) [148];

рКw – показатель ионного произведения воды соответствует 14,0 (при 25 °С) [149].

Действительно, значение константы равновесия K_4 , полученное при параметрической идентификации разработанной кинетической модели, оказалось равным 0,8. Аналогично, для константы равновесия образования алкоголята МОЭФ (K_5) модельное значение составило 0,4, что, вероятно, обусловлено образованием циклической структуры алкоголята калия на основе МОЭФ (Рисунок 43).

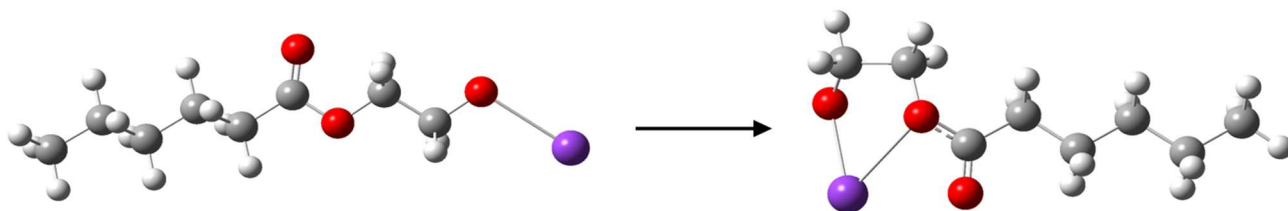


Рисунок 43 – Схема циклизации алкоголята моноэфира капроновой кислоты и этиленгликоля

Энергетический выигрыш при циклизации в этом случае составляет $\sim 112,9$ кДж/моль, что подтверждает термодинамическую предпочтительность данной конфигурации.

Константа равновесия образования метилата калия K_6 оказалась наименее чувствительной к алгоритму оптимизации (0,032 против 0,035, рассчитанного на основе теории Льюиса), что косвенно подтверждает протекание структурных перестроений алкоголятов ЭГ и МОЭФ.

Подобное их структурообразование, вероятно, является причиной низких значений констант скоростей k_3 и k_{-3} стадии диспропорционирования моноэфира, схематически представленной на Рисунке 44.

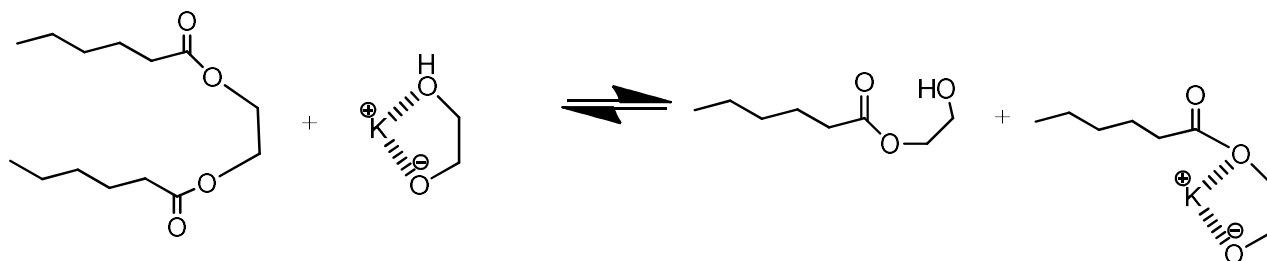


Рисунок 44 – Схема диспропорционирования МОЭФ

Нуклеофильной атаке этиленгликолят-аниона на карбоксильный углерод диэфира предшествует эндотермическая стадия перестройки циклической структуры алкоголята в линейную форму (энергия перехода составляет плюс 102,4 кДж/моль). Несмотря на энергетическую затратность данной стадии, самопроизвольное протекание реакции в целом обеспечивается экзотермическим процессом образования стабилизированного катионом калия пятичленного циклического аниона моноэфира (энергия перехода составляет минус 112,9 кДж/моль), выступающего в роли уходящей группы. Следовательно, реакция сопряжена с процессами, имеющими эндергонический ($\Delta G > 0$) и экзергонический ($\Delta G < 0$) характер, что характерно для процессов с участием полигликолевых эфиров, например, триметилпропана [140].

При переходе от модельного субстрата (метилового эфира капроновой кислоты, С6) к смеси метиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот природного происхождения наблюдается существенное изменение кинетических

параметров процесса (Рисунок 37). Сравнение кинетических параметров представлено в Таблице 14.

Таблица 14 – Сравнение результатов кинетической обработки данных алкоголиза МЭЖК и МЭЖК этиленгликолем ($T=60^{\circ}\text{C}$, мольное отношение ЭГ : МЭ = 4:1, растворитель – диоксан, концентрация катализатора (KOH) – 1%масс)

Параметр	МЭЖК (C6)	МЭЖК (C18)
k_1^a	0,70	0,35
k_{-1}^a	120	270
k_2^a	1,40	17
k_{-2}^a	200	100
k_3^a	0,080	0,30
k_{-3}^a	0,12	1,20
K_4	0,80	0,75
K_5	0,40	0,45
K_6	0,035	0,035
$k_7 \cdot k_9^a$	0,1	0,1

^a k_i – константа скорости, л/(моль×мин).

Так, константа скорости образования ДИЭФ-С18 k_2 возрастает на порядок, при незначительном снижении константы скорости образования моноэфира k_1 . Появление в реакционном растворе МОЭФ-С18, обладающего ярко выраженными поверхностно-активными свойствами, по-видимому, приводит к агрегированию мицелл (процесс проводится в избытке полярного этиленгликоля), способствующих нуклеофильной атаке соответствующих алкоголятов на карбоксильный углерод МЭЖК. Подобное структурообразование коррелирует с возрастанием на порядок константы скорости диспропорционирования МОЭФ-С18 (k_{-3}), а также константы скорости алкоголиза МОЭФ-С18 метанолом (k_{-1}).

Для оценки влияния метанола, образующегося в ходе реакции в качестве сопутствующего продукта, выполнен дополнительный эксперимент с его добавлением в исходную реакционную смесь (опыт №22). Наблюдаемое снижение выхода целевых продуктов (Рисунок 45) обусловлено смещением равновесия обратимой стадии алкоголиза и ускорением процессов дезактивации катализатора.

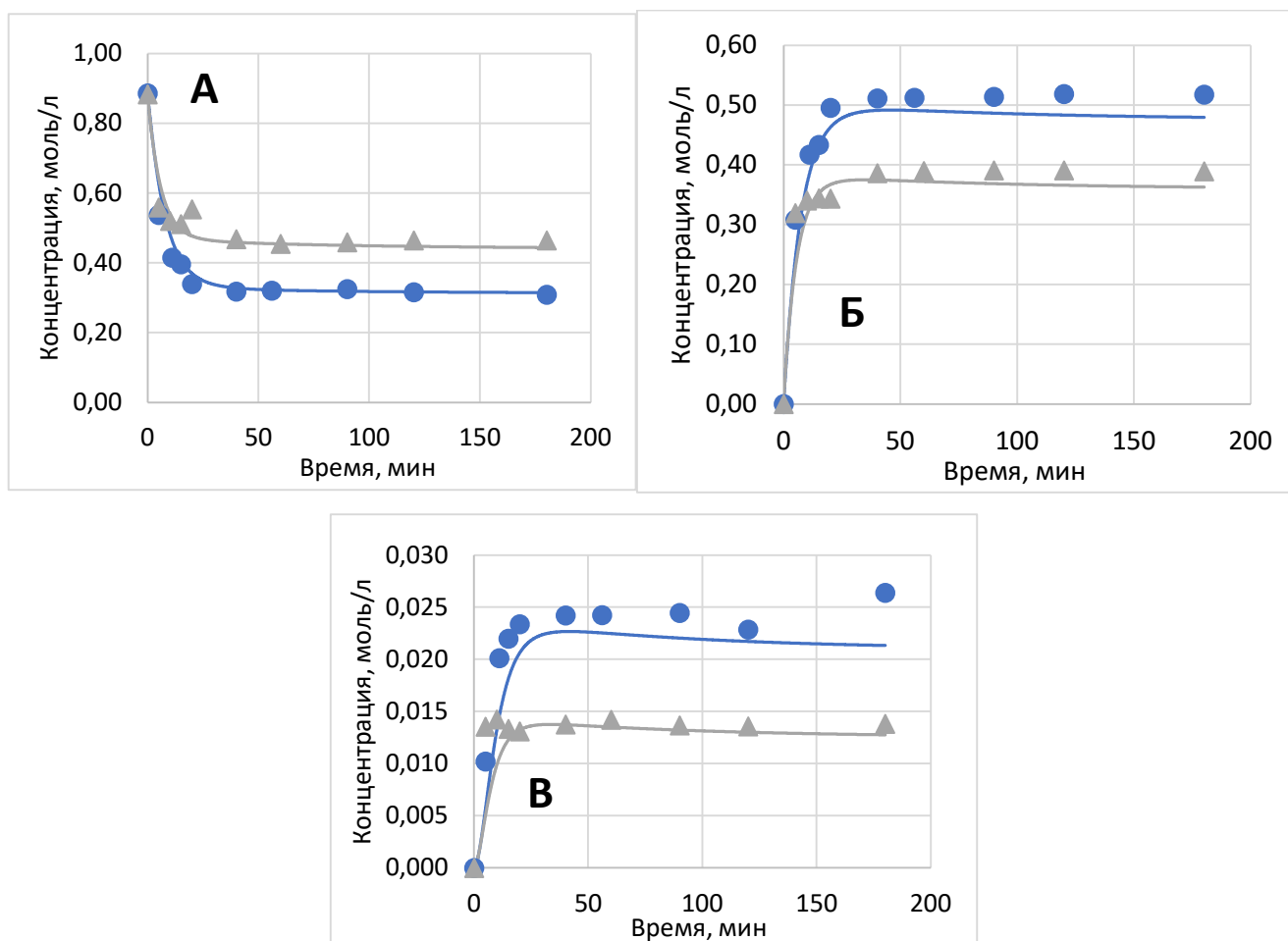


Рисунок 45 – Сравнение кинетических кривых изменения концентраций МЭЖК (А), МОЭФ (Б) и ДИЭФ (В) при мольном соотношения МЭЖК : CH_3OH – без метанола (●) и 1 : 1 (▲)

Следовательно, для достижения высокой конверсии МЭЖК (а также МЭЖК) и селективности по целевым эфирам необходимо обеспечивать эффективное удаление метанола из реакционной зоны на протяжении всего процесса.

Для оценки влияния полярного апротонного растворителя на ход алкоголиза выполнено сравнение результатов экспериментов № 21 (растворитель – диоксана) и № 23 (отсутствие растворителя). Поскольку разбавление растворителя значительно влияет на начальные концентрации реагентов выполнено сравнение безразмерных показателей процесса – зависимостей конверсии МЭЖК и выходов МОЭФ-С6 и ДИЭФ-С6 от времени реакции, представленных на Рисунке 46.

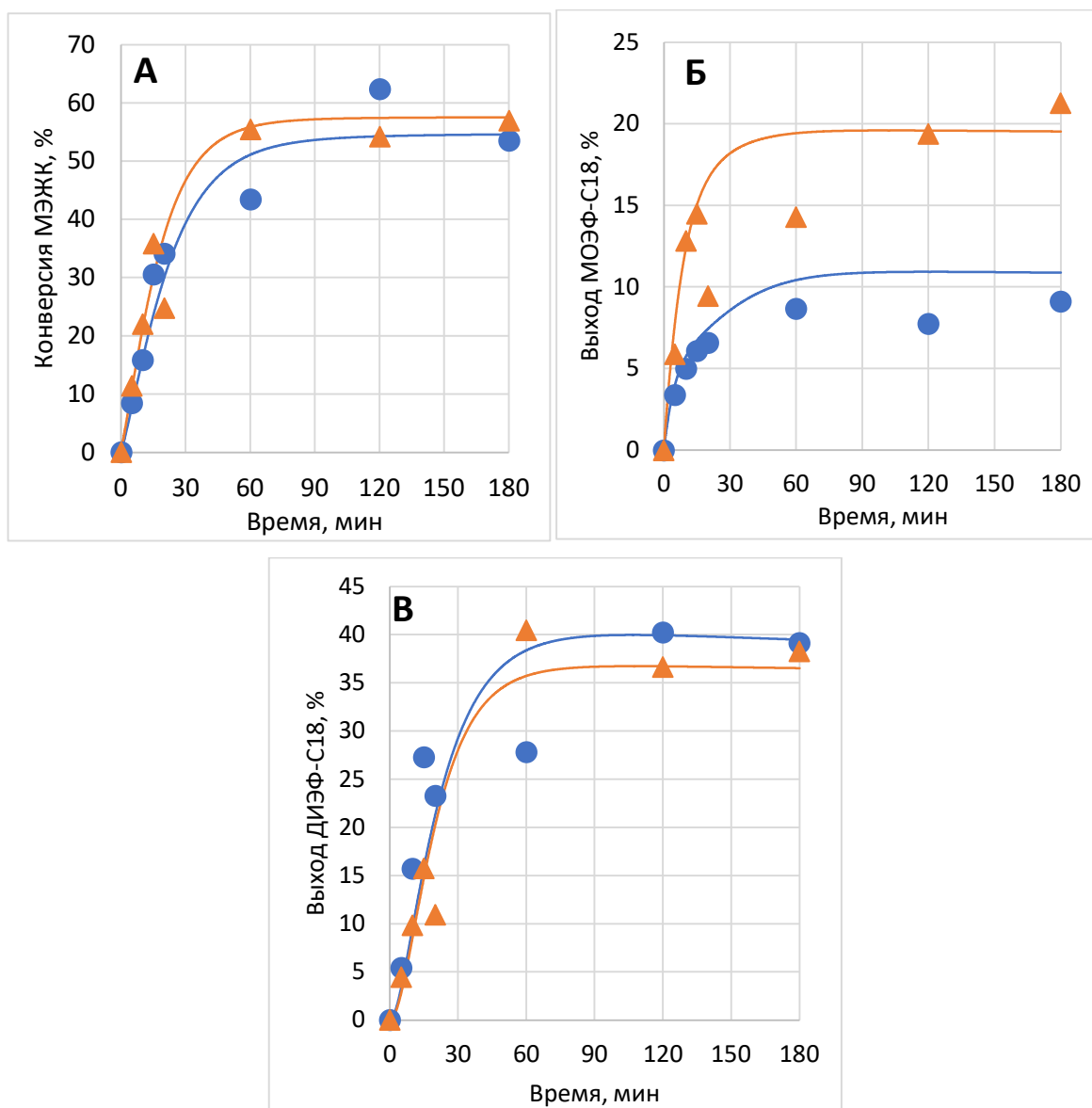


Рисунок 46 – Зависимость конверсии МЭЖК (А), выходов МОЭФ-С18 (Б) и ДИЭФ-С18 (В) от времени реакции в среде диоксана (▲) и без растворителя (●)

Сопоставление параметров кинетической модели (Таблица 15) показывает высокую сходимость результатов для обоих вариантов проведения процесса. Равновесные константы K_4 , K_5 и K_6 полностью совпадают в пределах точности идентификации, а значения констант скоростей стадий различаются преимущественно в диапазоне 2–7 раз, что, учитывая комплексную структуру кинетической модели, свидетельствует о сохранении основных кинетических закономерностей в двух указанных реакционных системах. Коэффициенты детерминации R^2 для обоих случаев составляют 0,985 и 0,972, что подтверждает адекватное описание экспериментальных данных.

Таблица 15 – Сравнение результатов кинетической обработки данных алкоголиза МЭЖК в среде диоксана и в отсутствии растворителя

Параметр	Ед. изм.	Условия	
		Диоксан 52% масс.	Отсутствие растворителя
k_1	$\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	0,35	0,05
k_{-1}	$\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	270	350
k_2	$\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	17	17
k_{-2}	$\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	100	3,5
k_3	$\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	0,30	0,20
k_{-3}	$\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	1,20	0,40
$k_7 - k_9$	$\text{л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$	0,1	0,25
K_4	-	0,75	0,70
K_5	-	0,45	0,60
K_6	-	0,035	0,035
R^2	-	0,985	0,972

Таким образом, предложенная кинетическая модель удовлетворительно описывает процесс алкоголиза как в гомогенной среде (в присутствии диоксана), так и в двухфазной системе без растворителя.

Результат обработки данных температурной зависимости алкоголиза МЭЖК этиленгликолем в отсутствии полярного растворителя (опыты №23-26, Таблица 10) представлена в Таблице 16.

Таблица 16 – Результаты математической обработки экспериментальных данных процесса алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем в отсутствии растворителя

Параметр	Температура, °C				lnA	E _a	R ²
	80	100	120	140			
k_1^a	$0,050 \pm 0,013$	$0,09 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,13$	$12,5 \pm 3,1$	46 ± 12	0,987
k_{-1}^a	350 ± 100	550 ± 160	1000 ± 290	1300 ± 370	$15,3 \pm 4,6$	28 ± 10	0,987
k_2^a	17 ± 3	30 ± 4	50 ± 7	110 ± 17	$15,3 \pm 0,8$	37 ± 2	0,981
k_{-2}^a	$3,5 \pm 0,7$	$8,0 \pm 1,7$	15 ± 3	40 ± 8	$17,5 \pm 4,2$	48 ± 14	0,987
k_3^a	$0,20 \pm 0,07$	$0,4 \pm 0,08$	$0,75 \pm 0,27$	$1,8 \pm 0,6$	$13,2 \pm 4,4$	44 ± 13	0,988
k_{-3}^a	$0,4 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,12$	$1,5 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,6$	$13,0 \pm 4,6$	41 ± 13	0,990
K_4	$0,70 \pm 0,08$				—	—	—
K_5	$0,60 \pm 0,18$				—	—	—
K_6	0,035				—	—	—
$k_7 - k_9^a$	0,25	0,35	0,45	0,65	$5,0 \pm 2,0$	19 ± 6	0,991

^a k_i – константа скорости, л/(моль×мин).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о существенном влиянии агрегации сложноэфирных компонентов на процесс в зависимости от длины углеводородной цепочки: рассчитанные значения энергий активации соответствующих стадий на 20-25% ниже, чем для аналогичного процесса с участием МЭЖК (Таблица 12).

Таким образом, в результате проведенного исследования была предложена кинетическая модель основно-каталитического алкоголиза МЭЖК этиленгликолем, адекватно описывающая экспериментальные данные. Предложенная модель может быть использована для последующей разработки математической модели промышленного реактора.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА

Ранее в Главе 3 было показано влияние типа и концентрации катализатора, мольного соотношения реагентов и температуры на ключевые показатели процесса. В то же время, при рассматриваемых условиях конверсия МЭЖК не превышала 70%. Наличие остаточных МЭЖК приводит к снижению потребительских свойств получаемых продуктов за счет снижения температуры вспышки и снижению вязкости и полярности смеси [58, 150].

У производителей сложных эфиров жирных кислот и диолов компонентный в основном не регламентируется и может варьироваться в диапазоне массового отношения и ди- и моноэфиров от 60/40 к 99/1 в зависимости от области применения [38–44, 151]. Если рассматривать ближайший аналог – дистеарат этиленгликоля, состав продукта по данным поставщиков варьируется от 75/25 до 99/1 в массовом соотношении диэфира к моноэфире [152, 153]. Характерные спецификации промышленных марок СЭЖК приведены в Таблице 17 [38, 39].

Основные требования к целевому продукту из приведенных данных:

- кислотное число менее 5-10 мг КОН/г;
- содержание влаги менее 2–3% масс.;
- качественная реакция на этиленгликоль – отрицательная;
- минимальное содержание остаточных МЭЖК [58].

Метод основно-каталитического алкоголиза исключает наличие остаточного кислотного числа в получаемой реакционной смеси, поэтому данное требование выполняется.

Таким образом, получаемая эмульгирующая композиция должна иметь незначительные количества влаги, ЭГ и МЭЖК, и содержать диэфир ЖК и ЭГ в диапазоне 60 – 99 масс. %. Поэтому необходимо проработать возможности интенсификации процесса алкоголиза.

Далее представлены результаты оптимизации условий реакционной стадии. В качестве критерия оптимизации принята конверсия МЭЖК, поскольку максимум конверсии приводит к минимизации затрат на стадии разделения продуктов.

Таблица 17 – Спецификации коммерческих продуктов

Показатель	Ед. изм.	RUSOLEOCHEM® EGDS (ВЗСП Русолеохим) [38]	Этиленгликоль дистеарат (ЭГДС) (НПО «Индустрия Сервис») [39]	Олеат ДЭГ (ВЗСП Русолеохим) [38]	Олеат ПЭГ 200 (НПО «Индустрия Сервис») [39]	Олеат ТЭГ (ВЗСП Русолеохим) [38]
Действующее вещество	-	Диэфир этиленгликоля и стеариновой кислоты	Диэфир этиленгликоля и стеариновой кислоты	Моноэфир диэтиленгликоля и олеиновой кислоты и	Моноэфир ПЭГ-200 и олеиновой кислоты	Моноэфир триэтиленгликоля и олеиновой кислоты
Внешний вид при 25°C	-	Однородная масса, может быть в виде чешуек или гранул	Однородная масса, может быть в виде стружки или гранул	Прозрачная жидкость	Маслянистая жидкость. Допускается небольшой осадок	Прозрачная жидкость
Цвет	-	От белого до кремового. Допускается желтоватый оттенок	От белого до кремового. Допускается желтоватый оттенок	От светло-желтого до коричневого	От желтого до темно- коричневого	От желтого до коричневого
Кислотное число	мг КОН/г	Не более 6,0	Не более 6,0	Не более 10,0	Не более 5,0	Не более 10,0
Эфирное число	мг КОН/г	-	-	110–160	-	120–140
Число омыления	мг КОН/г	180–200	180–200	-	75–100	-
Содержание влаги *	% масс.	Не более 1,0	Не более 1,0	Не более 3,0	-	Не более 3,0
Качественная реакция на диэтиленгликоль*	-	-	-	Отрицательная	-	-
Рефрактивный индекс	-	-	-	1,45–1,47	-	1,45–1,47
Температура вспышки*	°C	-	-	Не менее 200	-	Не менее 180
Плотность при 20°C	г/см³	-	-	0,92–0,94	-	0,95–0,97
Йодное число	г I ₂ /100г продукта	Не более 1,0	-	-	-	-
Температура каплепадения	°C	65 – 75	65 – 75	-	-	-
Описание	-	Смесь сложных эфиров (с преобладанием диэфиров) этиленгликоля и стеариновой кислоты растительного происхождения	Сложный диэфир стеариновой кислоты и этиленгликоля	Смесь сложных эфиров (с преобладанием моноэфиров)	Сложный эфир олеиновой кислоты и полиэтиленгликоля-200. Продукт преимущественно состоит из моноэфиров, содержит незначительную примесь диэфиров и свободного ПЭГ-200	Смесь сложных эфиров (с преобладанием моноэфиров) триэтиленгликоля и олеиновой кислоты растительного происхождения

4.1 Способы интенсификации алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем

Поскольку алкоголиз МЭЖК этиленгликолем является обратимым процессом, первым подходом к его интенсификации принято влияние на равновесный состав реакционной смеси следующими способами:

- варьирование порядка подачи реагентов и катализатора в реактор;
- применение азеотропообразователя;
- понижение давления;
- барботаж реакционной массы инертным газом.

Серию с различной подачей реагентов проводили на установке, описание которой представлено в разделе 2.2.2. Общие условия экспериментов, подобранные на основании исследования процесса в главе 3:

- температура 140°C;
- время реакции – 30 мин;
- мольное отношение МЭЖК : ЭГ – 1 : 8;
- концентрация катализатора КОН – 1,0 масс. %;
- атмосферное давление.

Суммарная загрузка реагентов составляла 30 г (данный эксперимент с единовременным добавлением реагентов принят за стандартный). Сначала МЭЖК дозировали со скоростью 1,2 г / мин в течение 10 минут в раствор ЭГ с катализатором, после чего реакционную смесь выдерживали 20 минут. В следующем опыте раствор КОН в этиленгликоле вводили дробно в колбу, содержащую МЭЖК: половину загрузки раствора КОН в ЭГ – в момент инициирования реакции, остальное – спустя 10 минут; общая продолжительность синтеза составляла 30 минут. Третий эксперимент предусматривал добавление промежуточного продукта – моноэфира этиленгликоля и жирных кислот – к смеси МЭЖК (в количестве 5 масс. % от общей массы исходных реагентов: МЭЖК, ЭГ и КОН). Четвертый опыт предусматривал дробную подачу катализатора: первую часть вводили в растворе с исходным ЭГ в количестве 1,0 масс. % общей массы

смеси, через 30 минут после начала реакции добавляли 0,5 масс. % КОН в растворе этиленгликоля, доводя общее содержание катализатора в реакционной смеси до 1,5 масс. %. Результаты серии представлены на Рисунке 47.

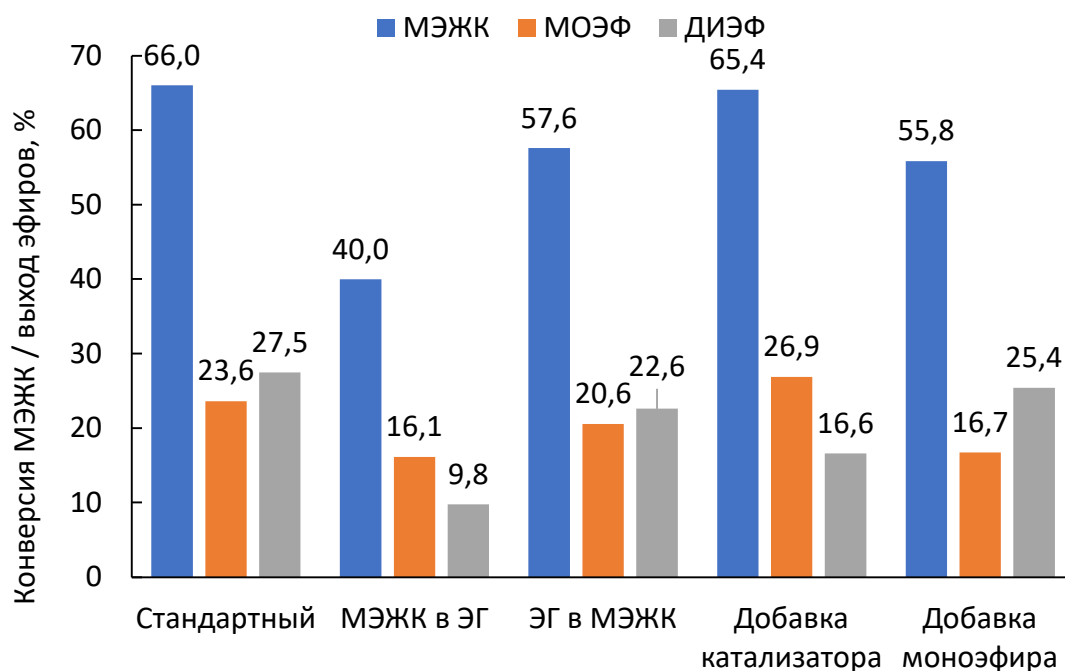


Рисунок 47 – Зависимость конверсии МЭЖК и выходов МОЭФ и ДИЭФ при варьировании порядка подачи реагентов

Однако, дробная подача не позволила интенсифицировать процесс.

Поскольку алкоголиз характеризуется высокой начальной скоростью, то для интенсификации процесса необходимо эффективное удаление метанола из зоны реакции. Поэтому провели серию экспериментов с применением азеотропообразователя, в качестве которого принят циклогексан. Выбор обусловлен образованием гетерофазной азеотропной смеси между метанолом и циклогексаном ($t_{\text{кип.}} = 54,6\text{ }^{\circ}\text{C}$; концентрация CH_3OH – 61 мол. %), которая при охлаждении ниже $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ разделяется верхнюю и нижнюю фазы с содержанием спирта 12,5 и 82,8 мол. %, соответственно [154, 155, 156].

Условия экспериментов: температура – 80°C ; время реакции – 150 мин; концентрация катализатора КОН – 1,0 масс. %; атмосферное давление; массовая доля циклогексана – 50%. Мольное отношение МЭЖК : ЭГ варьировали. Суммарная загрузка МЭЖК, ЭГ и КОН составляла 30 г. Показатели процесса для серии приведены на Рисунке 48.

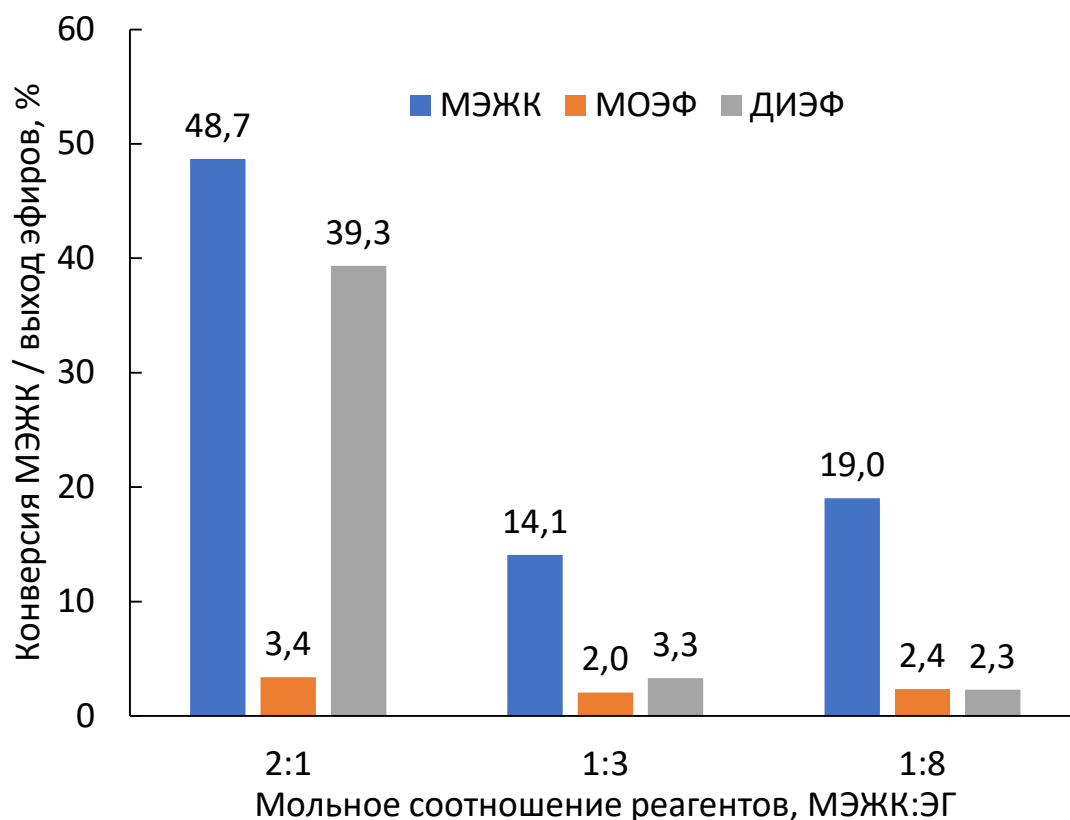


Рисунок 48 – Зависимость конверсии МЭЖК и выходов МОЭФ и ДИЭФ при добавлении азеотропообразователя от мольного отношения реагентов

Реакционная масса на протяжении всего опыта оставалась гетерофазной. При стехиометрическом соотношении реагентов значительно повышается скорость образования ДИЭФ-С18 при сопоставимой скорости расходования МЭЖК. С увеличением концентрации ЭГ показатели процесса снижаются, поскольку при постоянной массовой доле циклогексана его избыток относительно МЭЖК снижает концентрацию субстрата в неполярной фазе, одновременно разбавляя алкоголь полярной фазой.

Ранее для других полиолов было показано, что снижение давления кратно повышает выход целевых сложных эфиров [116]. Серию проводили на установке, описание которой представлено в разделе 2.2.3. Условия экспериментов: температура – 120°C; время реакции – 60 мин; мольное отношение МЭЖК : ЭГ – 1 : 8; концентрация катализатора КОН – 1,0 масс. %; давление изменялось в диапазоне 50 – 760 мм рт. ст. Суммарная загрузка реагентов составляла 30 г. Результаты экспериментов приведены на Рисунке 49.

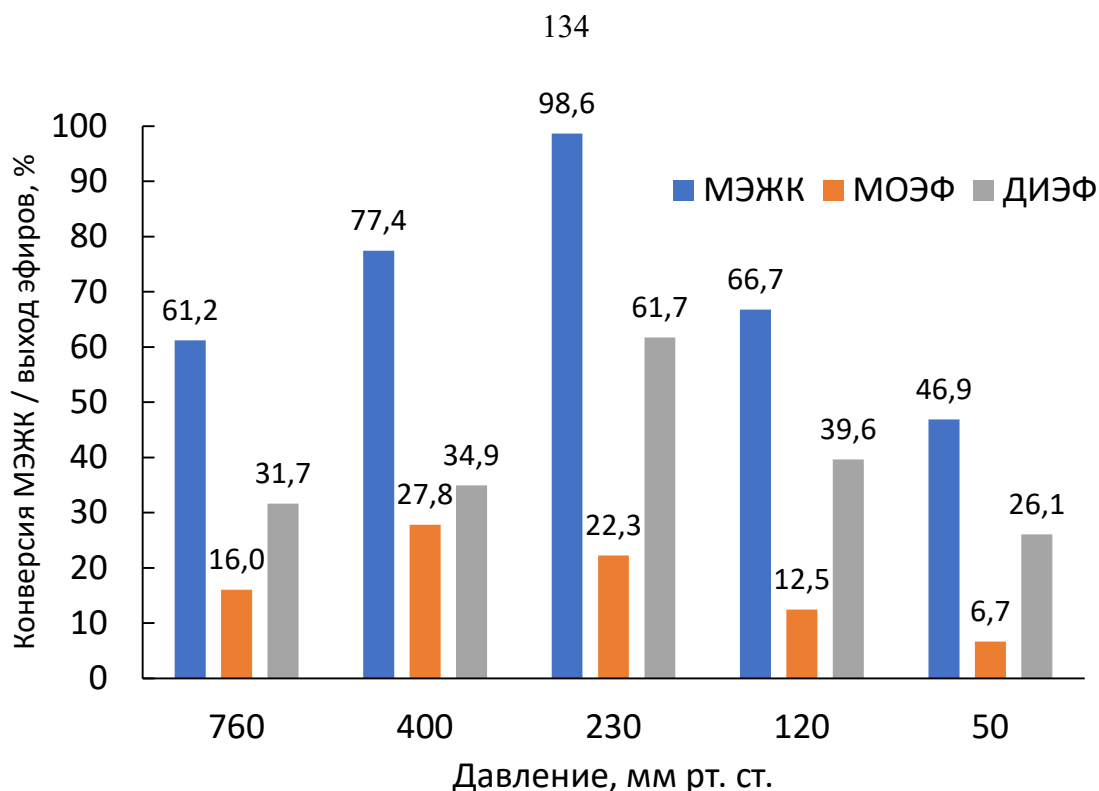


Рисунок 49 – Зависимость конверсии МЭЖК и выходов МОЭФ и ДИЭФ от изменения давления в системе

Было установлено, что пониженное давление обеспечивает желаемый эффект среди прочих способов интенсификации процесса. Максимальный выход ДИЭФ-С18 и конверсии МЭЖК достигается при давлении 230 мм рт. ст. При данном давлении наблюдалась наибольшая интенсивность выделения метанола в насадку Дина-Старка, при дальнейшем снижении давления параллельно увеличивалась доля этиленгликоля в продуктах отгона, что привело к заметному снижению скорости алкоголиза.

При оптимальном остаточном давлении повышение температуры и увеличение времени реакции приводит к существенному росту выхода МОЭФ-С18 и снижению выхода ДИЭФ-С18 при сохранении практически полной конверсии МЭЖК (Рисунки 50 и 51). Этот результат дополнительно подтверждает факт протекания обратимого диспропорционирования МОЭФ-С18 по мере исчерпания исходных МЭЖК.

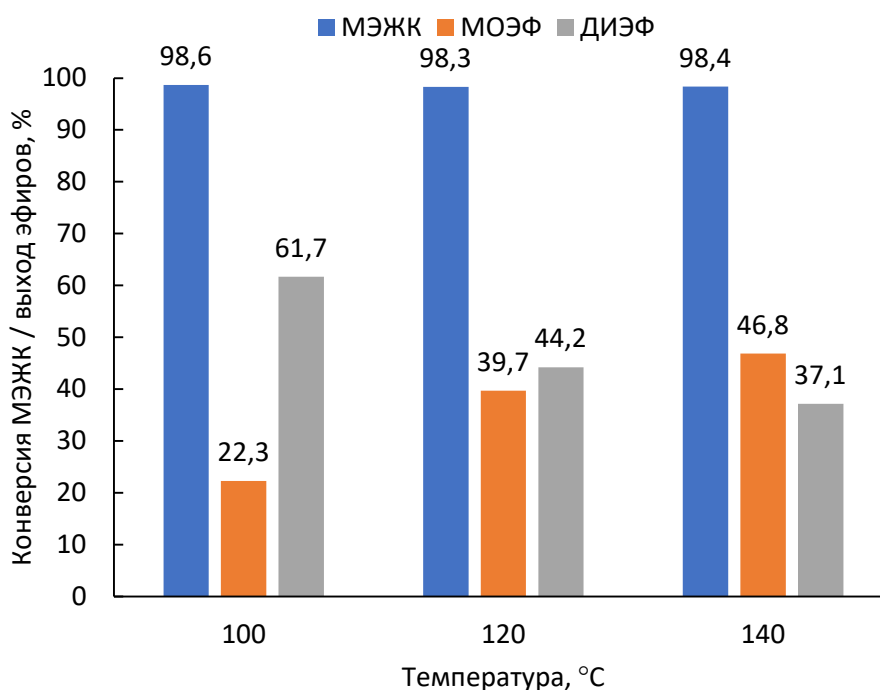


Рисунок 50 – Температурная зависимость конверсии МЭЖК и выходов МОЭФ и ДИЭФ при давлении 230 мм рт. ст.

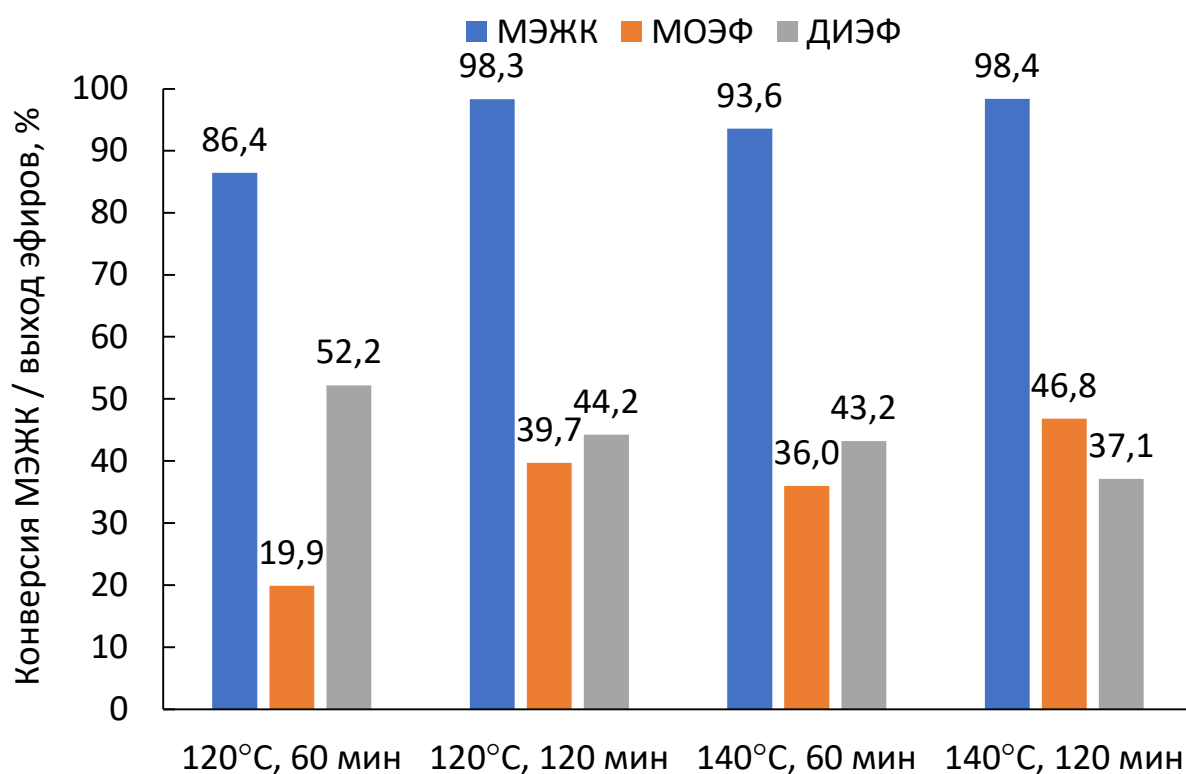


Рисунок 51 – Зависимость конверсии МЭЖК и выходов МОЭФ и ДИЭФ при давлении 230 мм рт. ст. и изменении температуры и времени реакции

Альтернативным методом удаления метанола из зоны реакции выступает барботаж инертным газом. Опыт проводили на аналогичной установке (описание

см. выше), только снабженной капилляром для подачи инертного газа – азота. Условия экспериментов: температура – 120°C; время реакции – 60 мин; мольное соотношение МЭЖК : ЭГ – 1 : 8; концентрация катализатора КОН – 1,0 масс. %; давление атмосферное; скорость подачи азота – 15 мл/мин. Суммарная загрузка реагентов составляла 30 г. Результаты представлены на Рисунке 52.

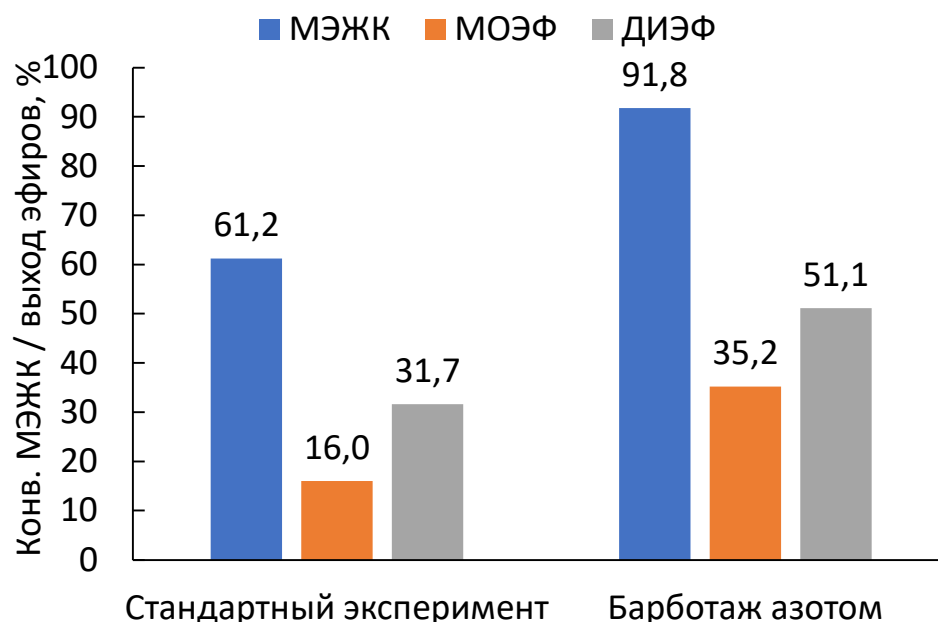


Рисунок 52 – Зависимость конверсии МЭЖК и выходов МОЭФ и ДИЭФ при барботаже азотом

Установлено, что удаление метанола в условиях барботажа инертным газом позволяет добиваться сопоставимых результатов серии при пониженном давлении. Данный метод интенсификации процесса может быть оптимизирован и рекомендован к применению в случае отсутствия на производственной площадке вакуумной установки. При этом процесс сопряжён с повышенным расходом азота, решение о разработке соответствующей технологии необходимо принимать после технико-экономического обоснования.

Для подтверждения эффективности выбранного способа интенсификации при масштабировании алкоголиза был проведен балансовый эксперимент.

Условия эксперимента: температура – 120°C; время реакции – 120 мин; мольное соотношение МЭЖК : ЭГ – 1 : 8; концентрация катализатора КОН – 1,0 масс. %; давление – 230 мм рт. ст. Суммарная загрузка МЭЖК, ЭГ и КОН составляла 300 г. Материальный баланс эксперимента приведен в Таблице 18.

Таблица 18 – Материальный баланс алкоголиза МЭЖК этиленгликолем при оптимальных условиях

Параметр	Ед. изм.	Приход		Расход					
				Фаза эфиров		Фаза ЭГ		Конденсат	
		м, г	ω, %	м, г	ω, %	м, г	ω, %	м, г	ω, %
МЭЖК	г	112,21	37,2	12,12	8,5	2,62	1,8	0,006	0,1
ЭГ	г	186,61	61,8	49,62	34,9	123,00	83,1	0,017	0,2
КОН	г	2,99	1,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0
МОЭФ	г	0,00	0,0	42,71	30,0	5,74	3,9	0,00	0,0
ДИЭФ	г	0,00	0,0	30,28	21,3	7,38	5,0	0,00	0,0
Метанол	г	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	9,42	99,8
RCOOK	г	0,00	0,0	7,62	5,4	9,26	6,3	0,00	0,0
Масса фазы	г	301,81	100,0	142,34	100,0	148,00	100,0	9,44	100,0
Потери	г (%)	–		2,03 (0,67%)					
ИТОГО	г	301,81		301,81					

В результате масштабирования получены сопоставимые (Рисунок 51) показатели процесса: высокая степень конверсии МЭЖК – 86,9%, выходы МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18 – 39,2% и 33,6%, соответственно.

По завершению алкоголиза отмечается сепарация фаз: верхняя фаза преимущественно состоит из сложных эфиров со значительной примесью ЭГ (34,9 масс. %); нижняя фаза представлена этиленгликолем (70%) с умеренным содержанием растворенных эфиров. Кроме того, верхняя и нижняя фазы обладают остаточной основностью за счет растворенных калиевых солей жирных кислот (RCOOK) в количестве 5,4 масс. % и 4,6 масс. %, соответственно.

Поскольку нижняя фаза содержит значительное количество ЭГ, был реализован процесс алкоголиза с повторным использованием этой фазы без дополнительной обработки. Условия эксперимента соответствуют приведенному выше балансовому эксперименту. Свежий катализатор КОН добавляли в количестве 1,0 масс. % от реакционной смеси, свежий ЭГ добавляли таким образом, чтобы обеспечить исходное мольное отношение МЭЖК : ЭГ – 1 : 8. Материальный баланс опыта приведен в Таблице 19.

Таблица 19 – Материальный баланс алкоголиза МЭЖК этиленгликолем с повторным использованием фазы, содержащей высокую концентрацию ЭГ

Параметр	Ед. изм.	Приход				Расход					
		Фаза МЭЖК		Фаза ЭГ		Фаза эфиров		Фаза ЭГ		Конденсат	
		м, г	ω, %	м, г	ω, %	м, г	ω, %	м, г	ω, %	м, г	ω, %
МЭЖК	г	50,31	100,0	1,84	2,2	21,66	20,8	0,08	0,5	0,02	0,3
ЭГ	г	0,00	0,0	69,88	83,5	41,14	39,5	14,27	94,4	0,18	3,6
КОН	г	0,00	0,0	1,34	1,6	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0
МОЭФ	г	0,00	0,0	3,68	4,4	13,95	13,4	0,05	0,3	0,00	0,0
ДИЭФ	г	0,00	0,0	3,68	4,4	19,89	19,1	0,00	0,0	0,00	0,0
Метанол	г	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	4,87	96,1
RCOOK	г	0,00	0,0	3,26	3,9	7,60	7,3	0,73	4,8	0,00	0,0
Масса фазы	г	50,31	100,0	83,69	100,0	104,14	100,0	15,12	100,0	5,07	100,0
Масса общая	г	135,33				124,33					
Потери	г (%)	–				11,01 (8,13%)					
ИТОГО	г	135,33				135,33					

В результате достигается степень конверсии МЭЖК – 58,4%, выходы МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18 составили 17,8% и 30,9%, соответственно. Несмотря на более низкие показатели процесса, подтверждается принципиальная возможность рецикла фазы ЭГ без дополнительной обработки на стадию алкоголиза, что учтено при разработке технологической схемы процесса.

Фаза этиленгликоля, полученная при сепарации реакционной массы алкоголиза, содержит 4,6 масс. % RCOOK. При повторном использовании ЭГ данные соли в полном объеме возвращаются в реакционную массу. В условиях интенсификации процесса, когда можно пренебречь обратными реакциями алкоголиза МОЭФ и ДИЭФ метанолом, был поставлен опыт при катализе стеаратом калия. Условия эксперимента соответствуют приведенному ранее балансовому эксперименту. Концентрация стеарата калия – 5,4 масс. % (мольная концентрация соответствует загрузке 1,0% масс. КОН). Изменение показателей процесса во времени представлены на Рисунке 53.

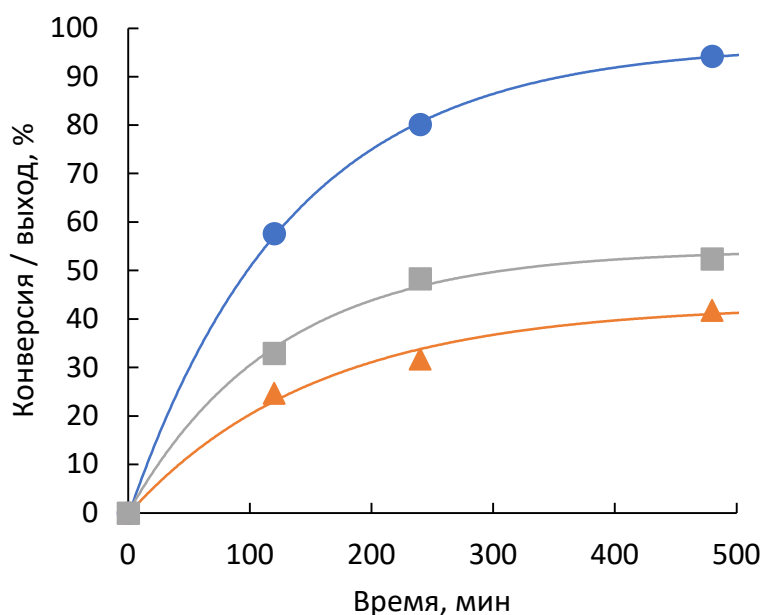


Рисунок 53 – Зависимость изменения конверсии МЭЖК (●) и выходов МОЭФ (▲) и ДИЭФ (■) во времени при катализе 5,4 масс. % RCOOK, 120 °С

Получены сопоставимые с экспериментами с КОН показатели процесса: степень конверсии МЭЖК – 94,3%, выходы МОЭФ-С18 и ДИЭФ-С18 – 41,8% и 52,5%, соответственно. Это подтверждает принципиальную возможность протекания алкоголиза при катализе калиевыми солями жирных кислот. Данный факт необходимо учитывать при разработке математического описания реактора алкоголиза.

4.2 Апробация методов выделения целевых продуктов алкоголиза

Отличительной особенностью алкоголиза МЭЖК этиленгликолем является накопление в фазе эфиров значительных количеств ЭГ (до 40 масс. %) и калийных солей жирных кислот (до 7,5 масс. %) после реакции. Остаточный этиленгликоль является нежелательной примесью в составе целевых продуктов согласно спецификациям поставщиков сложных эфиров [46]. При этом наличие солей накладывает температурные ограничения на процессы разделения продуктов ввиду подтверждённого их каталитического эффекта даже при практическом отсутствии МЭЖК в эфирной фазе.

Поэтому необходима разработка эффективного метода очистки целевых сложных эфиров от ЭГ, а также снижения концентрации RCOOK.

Водная экстракция.

Экстракцию реакционной смеси дистиллированной водой проводили по методикам из раздела 2.3.2. По результатам метода №1 наблюдали образование устойчивой эмульсии, время расслоения которой достигало 30 – 40 суток, что делает процесс нетехнологичным. Центрифугирование не обеспечивало эффективного разделения (выход органической фазы не превышал 5%). Использование слабокислого водного раствора в присутствии этилацетата позволило сократить время сепарации фаз до 1 ч и снизить остаточное содержание этиленгликоля до 0,3 масс. %, однако сопровождалось потерями целевых эфиров до 9% и образованием высокого объема водно-органических солесодержащих стоков.

Экстракция водным раствором метанола.

Добавление метанола в экстракционную смесь способствовало деэмульгированию (методика из раздела 2.3.3). Наилучшие результаты достигнуты при экстракции раствором с концентрацией метанола 50 масс. %: разделение фаз происходило за 10–20 мин, остаточное содержание этиленгликоля составило 5,7 масс. %. Недостатками метода являются образование водно-органических стоков, необходимость регенерации метанола и потери целевых продуктов.

Вакуумная перегонка реакционной массы.

Отгонка этиленгликоля при пониженном давлении позволила достичь степень извлечения 82,3% целевых эфиров при остаточной концентрации ЭГ 1,9 масс. % (методика из раздела 2.3.4). Способ отличается отсутствием растворителей и водно-органических стоков, при этом характеризуется протеканием реакции диспропорционирования эфиров в кубовом остатке, повышенные энергозатраты на отгонку этиленгликоля и необходимостью непрерывной подачи азота.

Безводная экстракция.

Среди неполярных растворителей наилучшую экстрагирующую способность установлена для толуола, обеспечившего остаточную концентрацию ЭГ 4,1 масс. % (методика из раздела 2.3.4). Сочетание экстракции толуолом с отгонкой этиленгликоля при пониженном давлении позволило снизить содержание ЭГ до 0,9 масс. % при степени извлечения эфиров 94,4% (методика из раздела 2.3.5). Метод исключает образование водных стоков, однако требует увеличенного числа стадий и регенерации толуола. Дополнительно проведено исследование способа безводной экстракции глицерином. В результате показано высокое остаточное содержание ЭГ (8,1 масс. %) и потери эфиров составили 28%.

Сравнительный анализ ключевых показателей, полученных при апробации методик очистки целевых продуктов алкоголиза МЭЖК этиленгликолем, представлен в Таблице 20.

Таблица 20 – Сравнительный анализ способов очистки реакционной массы

Способ	Остаточный ЭГ в продукте, масс. %	Остаточные RCOOK в продукте, масс. %	Степень извлечения эфиров, %
1. Водная экстракция	0,3	-	91,0
2. Экстракция водным раствором метанола	5,7	-	-
3. Вакуумная перегонка реакционной массы	1,9	7,6	82,3
4. Безводная экстракция толуолом	0,9	2,9	94,4
5. Экстракция глицерином	8,1	3,9	77,5

Наиболее предпочтительным методом очистки продуктов оказался способ безводной экстракции продуктов толуолом с последующей перегонкой при пониженном давлении, позволяющий достичь требуемой остаточной концентрации ЭГ менее 1,5 масс. % при высокой степени извлечения эфиров более 90%. Поэтому он принят в качестве основного для выделения целевых продуктов алкоголиза.

Далее был проведен балансовый эксперимент с увеличенной загрузкой реагентов, включающий подобранный метод выделения целевых продуктов алкоголиза МЭЖК этиленгликолем.

Поскольку калиевые соли жирных кислот проявляют каталитическую активность, на стадии приготовления раствора катализатора с участием рециркулируемого ЭГ добавляли КОН таким образом, чтобы суммарное количество эквивалентов калия в растворе соответствовало аналогичному количеству эквивалентов КОН при стандартной загрузке катализатора в оптимальных условиях (1 масс %).

Порядок стадий:

- 1) алкоголиз МЭЖК этиленгликолем 120°C; 230 мм рт. ст.; 2 ч; мольное соотношение МЭЖК : ЭГ – 1 : 8) с последующей сепарацией фаз при 60–80°C в течение 1 ч;
- 2) экстракция толуолом фазы эфиров алкоголиза в течение 30 мин (массовое соотношение «толуол/эфиры» – 1/1);
- 3) азеотропная отгонка ЭГ при атмосферном давлении (112°C; 2,5 ч);
- 4) отгонка толуола с использованием ротационного испарителя (60°C; 2–70 мм рт. ст.; 2 ч);
- 5) алкоголиз МЭЖК этиленгликолем с повторным использованием объединенных фаз гликоля стадий № 1 и №2 (140°C; 230 мм рт. ст.; 2,5 ч; мольное соотношение МЭЖК : ЭГ – 1 : 8; концентрация [КОН+RCOOK] – 0,175 ммоль/г) с последующей сепарацией фаз при 60–80°C в течение 1 ч;
- 6) экстракция толуолом фазы эфиров алкоголиза в течение 1 ч (массовое соотношение толуол/эфиры – 1/1);
- 7) отгонка легколетучих компонентов с использованием ротационного испарителя по схеме:
 - а. Температура – 70°C, остаточное давление – 10–30 мм рт. ст., время операции – 30 мин;
 - б. Увеличение температуры до 100–110 °C, снижение остаточного давления до 2–7 мм рт. ст., время операции – 1,5 ч;

с. Увеличение температуры до 130°C; остаточное давление 2–7 мм рт. ст., время операции – 2 ч.

Постадийные материальные балансы эксперимента представлены в Таблицах 21–27.

Таблица 21 – Материальный баланс стадии №1

Вещество	Мол. масса	Приход		Расход					
				Фаза эфиров		Фаза гликоля 1		Конденсат	
		м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %
МЭЖК	296,5	112,21	37,2%	12,12	8,5%	2,62	1,8%	0,01	0,1%
ЭГ	62,1	186,61	61,8%	49,62	34,9%	123,00	83,1%	0,02	0,2%
КОН	56,1	2,99	1,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%
МОЭФ	326,5	0,00	0,0%	42,71	30,0%	5,74	3,9%	0,00	0,0%
ДИЭФ	592,0	0,00	0,0%	30,28	21,3%	7,38	5,0%	0,00	0,0%
Метанол	32,0	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%	9,42	99,8%
RCOOK	320,6	0,00	0,0%	7,62	5,4%	9,26	6,3%	0,00	0,0%
Сумма		301,81	100,0%	142,34	100,0%	148,00	100,0%	9,44	100,0%
Масса общая, г		301,81		299,78					
Потери, г (%)		–		2,03 (0,67%)					
ИТОГО, г		301,81		301,81					

Таблица 22 – Материальный баланс стадии №2

Вещество	Мол. масса	Приход				Расход			
		Фаза эфиров		Толуол		Раствор толуола		Фаза гликоля 2	
		м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %
МЭЖК	296,5	12,12	8,5%	0,00	0,0%	11,45	3,7%	0,21	0,4%
ЭГ	62,1	49,62	34,9%	0,00	0,0%	7,74	2,5%	41,86	69,3%
КОН	56,1	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%
МОЭФ	326,5	42,71	30,0%	0,00	0,0%	40,94	13,2%	0,84	1,4%
ДИЭФ	592,0	30,28	21,3%	0,00	0,0%	29,39	9,5%	0,54	0,9%
Метанол	32,0	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%
RCOOK	320,6	7,62	5,4%	0,00	0,0%	3,21	1,0%	4,20	6,9%
Толуол	92,1	0,00	0,0%	234,58	100,0%	217,83	70,0%	12,75	21,1%
Сумма		142,34	100,0%	234,58	100,0%	310,99	99,9%	60,40	100,0%
Масса общая, г		376,92				371,39			
Потери, г (%)		–				5,53 (1,47%)			
ИТОГО, г		376,92				376,92			

Таблица 23 – Материальный баланс стадии №3

Вещество	Мол. масса	Приход		Расход			
				Конденсат		Остаток	
		м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %
МЭЖК	296,5	11,45	3,7%	0,00	0,0%	11,39	3,8%
ЭГ	62,1	7,74	2,5%	2,44	100,0%	5,27	1,8%
КОН	56,1	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%
МОЭФ	326,5	40,94	13,2%	0,00	0,0%	40,25	13,4%
ДИЭФ	592,0	29,39	9,5%	0,00	0,0%	29,61	9,9%
Метанол	32,0	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%
RCOOK	320,6	3,21	1,0%	0,00	0,0%	3,21	1,1%
Толуол	92,1	217,83	70,0%	0,00	0,0%	210,23	70,1%
Сумма		310,99	100,0%	2,44	100,0%	299,85	100,0%
Масса общая, г		310,99		302,29			
Потери, г (%)		–		8,70 (2,80%)			
ИТОГО, г		310,99		310,99			

Таблица 24 – Материальный баланс стадии №4

Вещество	Мол. масса	Приход		Расход			
				Конденсат		Остаток	
		м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %
МЭЖК	296,5	11,39	3,8%	0,00	0,0%	10,14	12,2%
ЭГ	62,1	5,27	1,8%	0,09	0,1%	4,79	5,8%
КОН	56,1	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%
МОЭФ	326,5	40,25	13,4%	0,00	0,0%	37,49	45,1%
ДИЭФ	592,0	29,61	9,9%	0,00	0,0%	27,67	33,3%
Метанол	32,0	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%
RCOOK	320,6	3,21	1,1%	0,00	0,0%	2,66	3,2%
Толуол	92,1	210,23	70,1%	179,68	100,0%	0,33	0,4%
Сумма		299,85	100,0%	179,77	100,0%	83,08	100,0%
Масса общая, г		299,85		262,85			
Потери, г (%)		–		37,00 (12,34%)			
ИТОГО, г		299,85		299,85			

Таблица 25 – Материальный баланс стадии №5

Вещество	Мол. масса	Приход				Расход					
		Свежая подача реагентов		Рецикл фаз гликоля		Фаза эфиров		Фаза гликоля 1		Конденсат	
		м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %
МЭЖК	296,5	112,54	78,2%	2,73	1,36%	7,12	2,58%	0,09	0,20%	0,08	0,5%
ЭГ	62,1	30,27	21,0%	159,08	79,11%	129,33	46,95%	44,42	95,23%	0,90	5,6%
КОН	56,1	1,19	0,8%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,0%
МОЭФ	326,5	0,00	0,0%	6,35	3,16%	40,14	14,57%	0,71	1,51%	0,00	0,0%
ДИЭФ	592,0	0,00	0,0%	7,64	3,80%	84,14	30,55%	0,00	0,00%	0,00	0,0%
Метанол	32,0	0,00	0,0%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	5,13	31,8%
RCOOK	320,6	0,00	0,0%	12,99	6,46%	14,60	5,30%	1,42	3,05%	0,00	0,0%
Толуол	92,1	0,00	0,0%	12,30	6,12%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	10,14	62,8%
Сумма		144,00	100,0%	201,10	100,0%	275,45	100,0%	46,64	100,0%	16,16	100,6%
Масса общая, г		345,10				338,25					
Потери, г (%)		–				6,85 (1,98%)					
ИТОГО, г		345,10				345,10					

Таблица 26 – Материальный баланс стадии №6

Вещество	Мол. масса	Приход				Расход			
		Фаза эфиров		Толуол		Раствор толуола		Фаза гликоля 2	
		м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %
МЭЖК	296,5	7,12	2,6%	0,00	0,0%	9,47	2,07%	0,10	0,11%
ЭГ	62,1	129,33	47,0%	0,00	0,0%	54,75	11,95%	74,02	82,16%
КОН	56,1	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,00%	0,00	0,00%
МОЭФ	326,5	40,14	14,6%	0,00	0,0%	46,23	10,09%	1,33	1,48%
ДИЭФ	592,0	84,14	30,5%	0,00	0,0%	74,39	16,24%	0,41	0,45%
Метанол	32,0	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,00%	0,00	0,00%
RCOOK	320,6	14,60	5,3%	0,00	0,0%	11,43	2,49%	3,33	3,69%
Толуол	92,1	0,00	0,0%	272,83	100,0%	261,92	57,16%	10,91	12,11%
Сумма		275,45	100,0%	272,83	100,0%	458,19	100,0%	90,09	100,0%
Масса общая, г		548,28				548,28			
Потери, г (%)		–				0,00 (0,00%)			
ИТОГО, г		548,28				548,28			

Таблица 27 – Материальный баланс стадий №7

Вещество	Мол. масса	Приход		Расход					
				Толуол		Остаток		Этиленгликоль	
		м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %	м, г	ω %
МЭЖК	296,5	9,23	2,1%	0,00	0,0%	2,67	1,9%	0,00	0,0%
ЭГ	62,1	53,39	11,9%	0,17	0,1%	1,83	1,3%	38,79	100,0%
КОН	56,1	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%
МОЭФ	326,5	45,09	10,1%	0,00	0,0%	24,86	17,8%	0,00	0,0%
ДИЭФ	592,0	72,55	16,2%	0,00	0,0%	99,44	71,0%	0,00	0,0%
Метанол	32,0	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00	0,0%
RCOOK	320,6	11,14	2,5%	0,00	0,0%	10,58	7,6%	0,00	0,0%
Толуол	92,1	255,43	57,2%	245,98	99,9%	0,00	0,0%	0,00	0,0%
Сумма		446,84	100,0%	246,15	100,0%	139,99	100,0%	38,79	100,0%
Масса общая, г		446,84		424,93					
Потери, г (%)		–		21,91 (4,90%)					
ИТОГО, г		446,84		446,84					

В результате реализации предложенного способа организации алкоголиза получена композиция, представляющая собой смесь моно- и диэфира этиленгликоля и жирных кислот в массовом соотношении 20 : 80, содержащая калиевые соли жирных кислот (до 8 масс. %) и следовые количества МЭЖК и ЭГ. Полученные продукты анализировали методом ГХ-МС (раздел 2.4.5). Типичные масс-спектры компонентов смеси продуктов представлены в Приложении Б. При этом, согласно литературным данным, остаточное содержание мыла (калиевых солей жирных кислот) не снижает эксплуатационных свойств смазочных композиций, а в ряде случаев даже способствует улучшению их моющих и диспергирующих характеристик [61, 68, 157].

Таким образом, предложенный вариант организации процесса позволяет снизить расходные нормы катализатора КОН в 2,5 раза: с 26,6 до 10,6 г на 1 кг исходных МЭЖК. При повторном использовании в процессе алкоголиза рециркулируемых фаз этиленгликоля (без их дополнительной переработки) конверсия МЭЖК сохраняется на высоком уровне – 93,3%. Остаточная концентрация этиленгликоля в целевом продукте составляет менее 1,3 масс. %, что полностью удовлетворяет технологическим требованиям.

В ходе экспериментов также проведена оценка эффективности азеотропной отгонки этиленгликоля с толуолом при атмосферном давлении: за 2,5 ч операции

остаточное содержание ЭГ снизилось лишь с 5,3 до 3,9 масс. %, в то время как степень извлечения ЭГ не превысила 14,8%. В связи с этим данная стадия исключена из дальнейшей разработки технологической схемы.

4.3 Описание технологической схемы алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот

Для проведения алкоголиза МЭЖК этиленгликолем в результате предлагается следующая технологическая схема процесса (Рисунки 54 и 55).

Этиленгликоль, включая потоки свежего и рециркулируемого, и катализатор (гидроксид калия) загружают в смеситель С1, где при 60°C и перемешивании получают раствор катализатора.

Далее исходные МЭЖК из емкости Е1 загружают в периодический реактор алкоголиза Р1, нагревают их до 140°C и из смесителя С1 насосом Н1 в реактор Р1 перекачивают раствор катализатора в этиленгликоле. Реакцию алкоголиза проводят при 140°C, давлении 230 мм рт. ст. в течение 2 ч. Пары выделяющегося метанола из Р1 конденсируют в теплообменнике Х1 и собирают в емкости Е3, откуда направляют на склад или производство МЭЖК (при наличии). По окончании процесса алкоголиза реакционную смесь в реакторе Р1 охлаждают до 60-80°C. и насосом Н3 перекачивают в обогреваемую емкость Е2, в которой происходит разделение фаз.

Нижнюю фазу, содержащую главным образом этиленгликоль, насосом Н5 откачивают в емкость Е7.

Верхнюю фазу, содержащую главным образом сложные эфиры жирных кислот этиленгликоля, насосом Н6 откачивают в емкость Е8.

Очистку сложных эфиров жирных кислот этиленгликоля осуществляют методом непрерывной экстракции.

Для этого эфиры из емкости Е8 насосом Н14 подают в верхнюю часть экстрактора Э1.

В нижнюю часть экстрактора Э1 насосом Н10 из емкости Е4 подают толуол. Фазу этиленгликоля, обедненную эфирами, из нижней части экстрактора Э1

отводят насосом Н7 в емкость Е7, из которого насосом Н8 направляют в смеситель С1 для приготовления нового раствора катализатора.

Толуольный раствор эфиров из верхней части экстрактора Э1 направляют в выпарной аппарат В1, где при 80 °С и 70 мм рт. ст. в виде паров удаляют толуол (толуол образует азеотроп с ЭГ-2.3%масс). Пары охлаждают, конденсируют в холодильнике-конденсаторе Х3, и собирают в емкости Е4. Конденсат из емкости Е4 насосом Н10 направляют на экстракцию в Э1.

Для компенсации потерь толуола предусмотрена подпитка в емкость Е4. Продукт-сырец из куба аппарата В1 направляют в аппарат В2, где при 130°С и 7 мм рт. ст. удаляют остаточный этиленгликоль с последующей его конденсацией в холодильнике Х4, сбором в емкости Е5 и направлением насосом Н11 в смеситель С1. Полученные в В2 целевые сложные эфиры охлаждают до 40°С и насосом Н9 направляют потребителям.

Для предотвращения накопления в реакционной системе калиевых солей жирных кислот, предусмотрен периодический отбор части (или всего количества) рециркулируемого гликоля из Е7 с последующим отделением солей.

Например, часть рециркулируемого гликоля может быть направлена в выпарной аппарат В3, в котором при 100°С и 10 мм рт. ст. верхом отгоняют этиленгликоль с последующей его конденсацией в холодильнике Х5, сборе в емкости Е6 и направлением его насосом Н12 в смеситель С1 для приготовления раствора катализатора.

Полученный кубовый остаток – концентрат калиевых солей жирных кислот в этиленгликоле, охлаждают в холодильнике Х6 и направляют насосом Н13 на утилизацию.

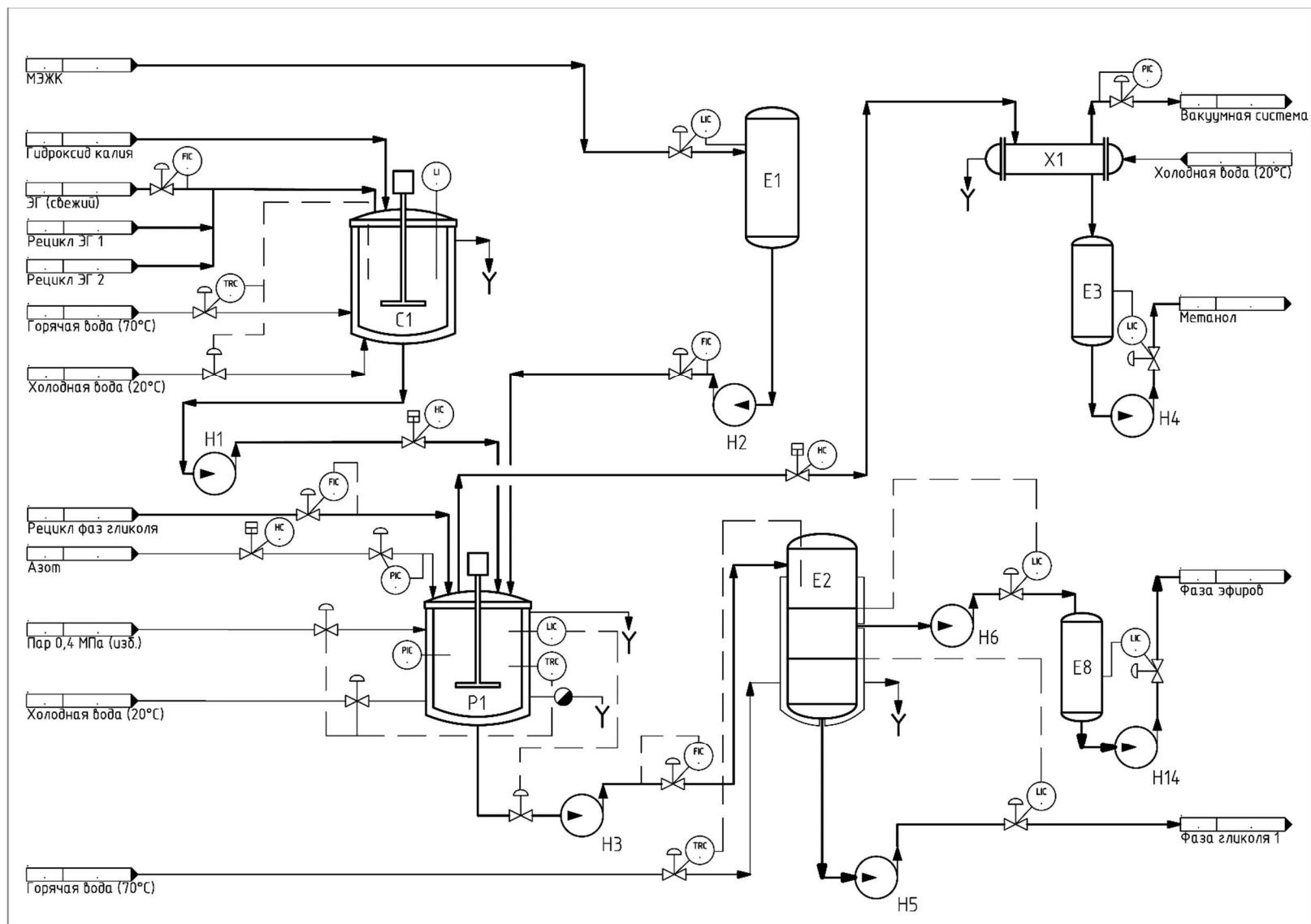


Рисунок 54 – Технологическая схема реакционного узла алкоголиза МЭЖК с ЭГ:

Е1-Е3, Е8 – емкости; Н1-Н6, Н14 – насосы; Р1 – реактор; С1 – смеситель; Х1 – холодильник

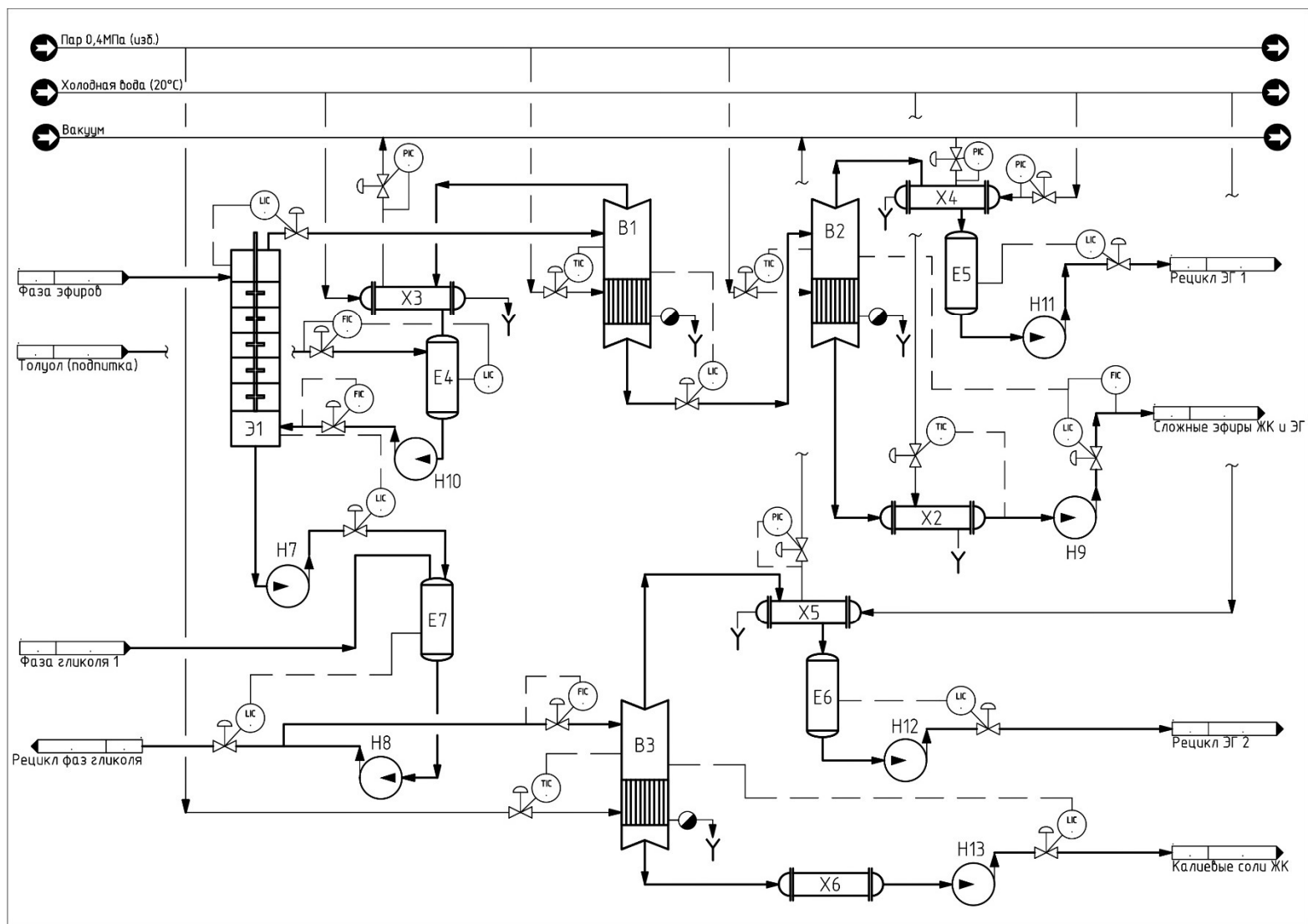


Рисунок 55 – Технологическая схема узла выделения сложных эфиров:

В1-В3 – аппараты выпарные; Е4-Е7 – емкости; Н7-Н13 – насосы; Х2-Х6 – холодильник; Э1 – экстрактор

4.4 Материальный баланс алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот

На основании проведённых исследований и отработке режимов работы установок представлен материальный баланс технологии получения сложных эфиров методом алкоголиза с этиленгликолем из расчёта на 1000 кг смеси МОЭФ + ДИЭФ (Таблицы 28–30).

Таблица 28 – Материальный баланс стадии алкоголиза МЭЖК этиленгликолем

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, кг	Содержание, масс. %	Наименование веществ	Масса, кг	Содержание, масс. %
1. Сырьевые МЭЖК	980,0	34,8	1. Фаза эфиров	1822,2	64,6
			– МЭЖК	61,1	3,4
2. Сырьевой ЭГ	116,0	4,1	– ЭГ	782,7	43,0
			– МОЭФ-С18	286,3	15,7
3. Сырьевой КОН	10,4	0,4	– ДИЭФ-С18	615,5	33,8
			– RCOOK	76,6	4,2
4. Рецикл фаз гликолей	1712,6	60,8			
– МЭЖК	1,5	0,1	2. Фаза гликолей 1	897,2	31,8
– ЭГ	1599,3	93,4	– МЭЖК	0,7	0,1
– МОЭФ-С18	15,2	0,9	– ЭГ	814,6	90,8
– ДИЭФ-С18	2,6	0,2	– МОЭФ-С18	5,3	0,6
– RCOOK	94,0	5,5	– ДИЭФ-С18	0,0	0,0
			– RCOOK	76,6	8,5
			3. Конденсат метанола	99,5	3,5
			– СНЗОН	99,4	99,9
			– ЭГ	0,1	0,1
			– МЭЖК	0,0	0,0
Итого	2819,0	100,0	Итого	2819,0	100,0

Таблица 29 – Материальный баланс стадии экстракции толуолом

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, кг	Содержание, масс. %	Наименование веществ	Масса, кг	Содержание, масс. %
1. Фаза эфиров	1822,2	50,0	1. Раствор эфиров в толуоле	3117,3	85,5
– МЭЖК	61,1	3,4	– МЭЖК	60,3	1,9
– ЭГ	782,7	43,0	– ЭГ	286,3	9,2
– МОЭФ-С18	286,3	15,7	– МОЭФ-С18	276,4	8,9
– ДИЭФ-С18	615,5	33,8	– ДИЭФ-С18	612,9	19,7
– RCOOK	76,6	4,2	– RCOOK	59,1	1,9
			– Толуол	1822,2	58,5
2. Толуол	1822,2	50,0	2. Фаза гликолей 2	527,1	14,5
			– МЭЖК	0,8	0,2
			– ЭГ	496,4	94,2
			– МОЭФ-С18	9,9	1,9
			– ДИЭФ-С18	2,6	0,5
			– RCOOK	17,4	3,3
Итого	3644,4	100,0	Итого	3644,4	100,0

Таблица 30 – Материальный баланс выпарной установки

Приход			Расход		
Наименование веществ	Масса, кг	Содержание, масс. %	Наименование веществ	Масса, кг	Содержание, масс. %
1. Раствор эфиров в толуоле	3117,3	100,0	1. Сложные эфиры ЖК и ЭГ	1000,3	32,1
– МЭЖК	60,3	1,9	– МЭЖК	*	*
– ЭГ	286,3	9,2	– ЭГ	*	*
– МОЭФ-С18	276,4	8,9	– МОЭФ-С18	188,0	18,8
– ДИЭФ-С18	612,9	19,7	– ДИЭФ-С18	753,1	75,3
– RCOOK	59,1	1,9	– RCOOK	59,1	5,9
– Толуол	1822,2	58,5			
			2. Конденсат толуола	1828,7	58,7
			– Толуол	1822,2	99,6
			– ЭГ	6,5	0,4
			3. Конденсат ЭГ	288,3	9,2
Итого	3117,3	100,0	Итого	3117,3	100,0

* Следовые количества

Полученная смесь сложных эфиров обладает следующими характеристиками:

- Внешний вид при 25°C – маслянистая мутная жидкость;
- Цвет – желто-оранжевый;

- Состав, масс. %:
 - ДИЭФ – 71,0;
 - МОЭФ – 17,8;
 - МЭЖК – 1,9;
 - ЭГ – 1,3;
 - RCOOK – 7,6;
- Кислотное число – отсутствие (ГОСТ 30143-94);
- Эфирное число – 170 мг КОН / г (ГОСТ ISO 709 – 2014);
- Содержание влаги – отсутствие;
- Качественная реакция на этиленгликоль – отсутствие;
- Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) – 3,9.

Расчет ГЛБ выполнен по формуле [158]:

$$\text{ГЛБ} = 20 \times (1 - S/A) \quad (67)$$

где S – эфирное число продукта, мг КОН / г; A – кислотное число жирной кислоты в составе сложных эфиров, мг КОН / г (для ЖК подсолнечного масла составляет 199). Полученное значение ГЛБ подтверждает наличие у продукта свойства эмульгатора обратных эмульсий [67].

Применение пониженного давления на стадии синтеза и переработки реакционной смеси исключает накопление влаги. Качественная реакция полученного продукта на остаточное содержание ЭГ со свежесажженным $\text{Cu}(\text{OH})_2$ показала отсутствие появления синей окраски, что подтверждает концентрацию ЭГ не более следовых количеств.

Дополнительно проведено исследование получаемого продукта для определения основных физических свойств, характерных для смазочных материалов – плотность, кинематическая вязкость, индекс вязкости.

Установлена температурная зависимость плотности продукта с применением вибрационного измерителя плотности жидкостей ВИП-2МР TERMEX (Таблица 31).

Таблица 31 – Зависимость плотности смеси сложных эфиров жирных кислот и этиленгликоля от температуры

Параметр	Температура, °C		
	20	40	60
Плотность, кг/м ³	939,6±0,04	915,5±0,04	895,4±0,07

На основании зависимости определен температурный коэффициент объемного расширения [159], необходимый для расчета плотности смеси вне рассмотренного температурного диапазона:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \beta_T \cdot (T - T_0)} \quad (68)$$

$$\beta_T = \frac{\rho_0/\rho - 1}{T - T_0} \quad (69)$$

где β_T – температурный коэффициент объемного расширения, K⁻¹; ρ – плотность жидкости при заданной температуре, кг/м³; ρ_0 – плотность жидкости при стандартной температуре (20°C), кг/м³; T – заданная температура, °C; T_0 – стандартная температура (20 °C).

Значение β_T , определённое графическим методом по данным Таблицы 31, равно 0,0012 K⁻¹ (Рисунок 56). Полученное значение является близким к показателям, характерным для моторных масел группы V (синтетических сложных эфиров).

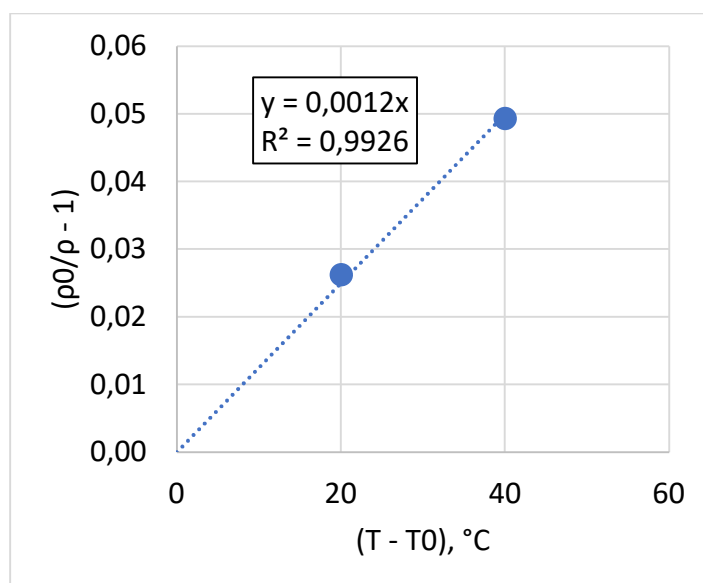


Рисунок 56 – Определение температурного коэффициента объемного расширения графическим методом

Динамическую вязкость продукта определяли с применением ротационного вискозиметра Brookfield DV2T при различных температурах. Кинематическую вязкость определяли по следующей формуле:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (70)$$

где ν – кинематическая вязкость, мм²/с; μ – динамическая вязкость, мПа·с; ρ – плотность жидкости, г/см³.

Полученные значения вязкости представлены в Таблице 32.

Таблица 32 – Результаты исследования вязкости продукта

Параметр	Температура, °C		
	20	40	100
Динамическая вязкость, мПа·с	141,6	84,1	41,2
Кинематическая вязкость, мм ² /с	150,7	91,9	48,2*

* Плотность при 100°C рассчитана по значению β_T .

Индекс вязкости (VI) продукта рассчитывали на основании значений кинематической вязкости при 40°C и 100°C по методу Б (при VI > 100) ГОСТ 25371-2018:

$$VI = \frac{(10^n) - 1}{0,00715} + 100 \quad (71)$$

$$n = \frac{\lg H - \lg U}{\lg Y} \quad (72)$$

где H – кинематическая вязкость при температуре 40 °C нефтепродукта, имеющего индекс вязкости, равный 100, и кинематическую вязкость при температуре 100 °C, как и нефтепродукт, индекс вязкости которого необходимо рассчитать, мм²/с; U – кинематическая вязкость исследуемого вещества при температуре 40 °C, мм²/с; Y – кинематическая вязкость исследуемого вещества при температуре 100 °C, мм²/с. Величина H определена методом интерполяции по таблице ГОСТ 25371-2018 и составила 869,4 мм²/с.

В результате получен индекс вязкости VI = 492.

Таким образом, получаемый продукт обладает индексом вязкости, значительно превосходящим минеральные масла, что подтверждает широкую область его применения в составе смазочных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Установлено и обосновано, что гидроксид калия проявляет наивысшую активность в процессе основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем за счёт образования близких к планарным циклических этиленгликолятов калия. Каталитическая активность коррелирует со стабильностью циклических алкоголятов и имеет экстремальный характер в зависимости от размера катиона металла.

2) Образование гликолятами щелочных металлов циклических форм, способствующих аккумулярованию энергии, которая может передаваться в различные реакционные системы в виде дополнения к свободной энергии ΔG^0 , может послужить важной теоретической базой для учёта их влияния на протекание сопряжённых экзергонических и эндергонических реакций.

3) Разработана и экспериментально обоснована схема химических превращений основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров карбоновых кислот этиленгликолем. Предложена кинетическая модель, учитывающая баланс форм катализатора и его дезактивацию по реакции омыления, а также адекватно описывающая экспериментальные данные в интервале температур 40–95°C.

4) Установлен факт проявления каталитической активности калийными солями жирных кислот (мылами) в условиях основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем.

5) Предложена технологическая схема получения смеси моно- и диэфиров этиленгликоля и жирных кислот в массовом отношении 20/80. Показано, что данная организация процесса позволяет сократить расходные нормы потребления катализатора КОН в 2,5 раза за счёт организации рецикла непревращённого этиленгликоля при сохранении основных показателей процесса.

Представленные в диссертационном исследовании результаты формируют основу для дальнейшего изучения процессов алкоголиза МЭЖК с диолами различной структуры, разработки макрокинетической модели реактора алкоголиза, составления и испытания композиций на основе сложных эфиров ЖК и диолов для

использования в металлообработке, при образовании технических эмульсий, разработке смазывающих материалов широкого спектра областей применения.

Разработанный способ и технологическая схема получения сложных эфиров жирных кислот и этиленгликоля рекомендуется к внедрению производителям сложных эфиров полиолов: АО «Вяземский завод синтетических продуктов» и НПО «Индустрия сервис» и других.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БД – бутандиол-1,4

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГЖХ – газожидкостная хроматография

ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс

ДИЭФ-С6 – диэфир капроновой кислоты и этиленгликоля

ДИЭФ-С18 – диэфир жирных кислот и этиленгликоля

ДЭГ – диэтиленгликоль

ЖК – жирные кислоты

ЛОС – летучие органические соединения

МОЭФ-С6 – моноэфир капроновой кислоты и этиленгликоля

МОЭФ-С18 – моноэфир жирных кислот и этиленгликоля

МЭ – метиловые эфиры

МЭЖК – метиловые эфиры жирных кислот

НПГ – неопентилгликоль

ОРМ – отработанное растительное масло

ПГ – пропиленгликоль

п-ТСК – п-толуолсульфокислота

ПЭ – пентаэритрит

СЖК – свободные жирные кислоты

СЭ – сложные эфиры

СЭЖК – сложные эфиры жирных кислот

ТМП – триметилпропан

ТЭГ – триэтиленгликоль

ЭГ – этиленгликоль

ЭГДС – дистеарат этиленгликоля

ЭЖК – эфиры жирных кислот

ЭЭЖК – этиловые эфиры жирных кислот

ΔG – энергия Гиббса химической реакции, кДж/моль

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fortunato M.E. et. al. Engineering Diesters From Saturated Fatty Acids and C2 – C 4 Diols: How Branching Influence Rheological, Flow, and Crystallization Properties // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2025. V. 127. – Article e202400211.
2. Указ Президента Российской Федерации от 13.05.2019 № 216 "Об утверждении Доктрины энергетической безопасности Российской Федерации" // Собрание законодательства Российской Федерации. – 2019. – № 20. – Ст. 2421.
3. Указ Президента Российской Федерации от 07.05.2024 № 309 "О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года" // Собрание законодательства Российской Федерации. – 2024. – № 20. – Ст. 2584.
4. "Перечень критической промышленной продукции в отрасли химической промышленности Российской Федерации на 2024 год и плановый период 2025 и 2026 годов" (утв. приказом Минпромторга России от 22.02.2024 N 207) [Электронный ресурс]. URL: <https://legalacts.ru/doc/perechen-kriticheskoi-promyshlennoi-produktsii-v-otrasli-khimicheskoi-promyshlennosti-rossiiskoi/> (дата обращения: 16.01.2026).
5. Рынок этиленгликолей в России и в мире: активное развитие за счет роста спросообразующих отраслей [Электронный ресурс] // Маркетинговое агентство Mega Research: [сайт]. [2024]. URL: https://www.megaresearch.ru/new_reality/rynok-etilenglikoley-v-rossii-i-v-mire-aktivnoe-razvitie-za-schet-rosta-sprosoobrazuyuschih-otrasley (дата обращения: 06.01.2026).
6. Hiware S.B., Gaikar V.G. Solvent-free esterification of stearic acid and ethylene glycol with heterogeneous catalysis in a stirred batch microwave reactor // SN Applied Sciences. 2020. Vol. 2. P. 1–9.
7. Attia N.K. et al. Chemical and rheological assessment of produced biolubricants from different vegetable oils // Fuel. 2020. Vol. 271. Article 117578.

8. Salimon J., Salih N., Yousif E. Biolubricants: Raw materials. chemical modifications and environmental benefits // *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2010. Vol. 112, № 5. P. 519–530.
9. Hariyanto R.A.B. et al. Synthesis of Bio-additive for Low Sulphur Diesel: Transesterification of Soybean Oil and Ethylene Glycol using K_2CO_3 Catalyst // *Automotive Experiences*. 2021. Vol. 4, № 1, P. 44–50.
10. Jiratumnukul N., Van De Mark M.R. Preparation of glycol esters of soybean oil fatty acids and their potential as coalescent aids in paint formulations // *J. Amer. Oil. Chem. Soc.* 2000. Vol. 77, № 7, P. 691–697.
11. Гринева А.А. и др. Эфиры этиленгликоля и жирных кислот растительных масел // *Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация*. 2014. № 3. С. 18–23.
12. Sukirno, Farhandika, L. Synthesis and characterization of ethylene glycol ester from spent bleaching earth oil and ethylene glycol as hydraulic lubricants // *AIP Conf. Proc.* 2020, Vol. 2255, № 1. Article 060015.
13. Production of esters of carboxylic acids: pat. 1358272 GB. № 4924/71; claim. 18.02.1971; publ. 03.07.1974. 3 p.
14. Jiang, J. et al. Transesterification of soybean oil with ethylene glycol catalyzed by modified Li-Al layered double hydroxides // *Chem. Eng. Technol.* 2013. Vol. 36, № 8, P. 1371–1377.
15. Kamil R.N.M., Yusup S., Rashid U. Optimization of polyol ester production by transesterification of Jatropha-based methyl ester with trimethylolpropane using Taguchi design of experiment // *Fuel*. 2011. Vol. 90, № 6. P. 2343–2345.
16. Fan F. et al. Preparation of novel ethylene glycol monomethyl ether fatty acid monoester biodiesel using calcined sodium silicate // *Energy & Fuels*. 2013. Vol. 27, № 9. P. 5215–5221.
17. Hamdan S.H. et al. Nano-tribological characterisation of palm oil-based trimethylolpropane ester for application as boundary lubricant // *Tribology International*. 2018. Vol. 127, P. 1–9.

18. Abdelmoulahi H. et al. Hydrogen-bond network in liquid ethylene glycol as studied by neutron scattering and DFT calculations // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 220. P. 527–539.
19. Зайчиков А. М., Крестьянинов М. А., Левочкина Г. Н. Структурно-термодинамические характеристики и молекулярные взаимодействия в водных растворах диолов // *Журнал структурной химии*. 2007. Т. 48, № 6. С.1154–1163.
20. Kalhor P. et al. The structural properties of a ZnCl₂–ethylene glycol binary system and the peculiarities at the eutectic composition // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23. – P. 13136-13147.
21. Thorat A. et al. Effect of K⁺ Force Fields on Ionic Conductivity and Charge Dynamics of KOH in Ethylene Glycol // *J. Phys. Chem. B*. 2024. Vol. 128. P. 3707–3719.
22. Производители растительного масла верят в надежность экспорта [Электронный ресурс] // Журнал «Агроинвестор»: [сайт]. [2025]. URL: <https://www.agroinvestor.ru/business-pages/45020-gap-resurs-viktora-nauruzova-stavit-na-eksport-rastitelnogo-masla/> (дата обращения: 05.01.2026).
23. Производство рапсового масла в РФ в 2025 году выросло на 20% [Электронный ресурс] // Агроэкспорт: [сайт]. [2025]. URL: <https://agroexpert.press/eksport-import/proizvodstvo-rapsovogo-masla-v-rf-v-2025-godu-vyroslo-na-20/> (дата обращения: 05.01.2026).
24. Экспорт растительных масел из РФ +18% в 2025/26 рекордные 8,5 млн т [Электронный ресурс] // Официальный сайт компании Акси: [сайт]. URL: https://axillc.ru/news/novinki/eksport-rastitelnkh-masel-iz-rf-18-v-2025-26-rekordnye-8-5-mln-t/?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (дата обращения: 05.01.2026).
25. Рынок жирных кислот в России 2017-2024 гг. Цифры, тенденции, прогноз. [Электронный ресурс] // Официальный сайт компании ТК Solutions: [сайт]. URL: <https://tk-solutions.ru/russia-rynok-zhirnykh-kislot> (дата обращения: 06.01.2026).

26. Названы страны, больше всех увеличившие поставки промышленных жирных кислот в Россию [Электронный ресурс] // РБК Маркетинг [сайт]. [2021]. URL: <https://marketing.rbc.ru/articles/12349/> (дата обращения: 06.01.2026).

27. Метилловые эфиры жирных кислот [Электронный ресурс] // Сеть региональных бизнес порталов RegTorg.Ru: [сайт]. URL: <https://www.regorg.ru/search?q=%EC%E5%F2%E8%EB%EE%E2%FB%E5%20%FD%F4%E8%F0%FB%20%E6%E8%F0%ED%FB%F5%20%EA%E8%F1%EB%EE%F2> (дата обращения: 06.01.2026).

28. Производство диолов и многоатомных спиртов в России 2024: динамика, регионы и перспективы [Электронный ресурс] // Официальный сайт компании Alto Consulting Group: [сайт]. URL: <https://alto-group.ru/new/11807-proizvodstvo-diolov-i-mnogoatomnyh-spirov-v-rossii-2024-dinamika-regiony-i-perspektivy.html> (дата обращения: 06.01.2026).

29. Четвертую российскую площадку по производству этиленгликоля создадут в Сибири [Электронный ресурс] // Гликоли.Ру: [сайт]. [2024]. URL: <https://glycols.ru/2024/01/24/chetvertuyu-rossijskuyu-ploshchadku-po-proizvodstvu-etilenglikolya-sozdadut-v-sibiri/> (дата обращения: 06.01.2026).

30. Новое производство пропиленгликоля от «Нижекамскнефтехима» обеспечит 20% потребностей рынка в России [Электронный ресурс] // ФармМедПром: [сайт]. [2023]. URL <https://pharmmedprom.ru/news/novoe-proizvodstvo-propilenglikolya-ot-nizhnekamskneftehima-obespechit-20-potrebnostei-rinka-v-rossii/> (дата обращения: 16.01.2026).

31. Галкин, М.Л. Импортозамещение в области производства хладоносителей [Электронный ресурс]. URL: <https://holodcatalog.ru/upload/iblock/49b/%D0%93%D0%B0%D0%BB%D0%BA%D0%B8%D0%BD%20%D0%A1%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D1%81%D1%82%20%D0%A5%D0%BB%D0%B0%D0%B4%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D1%81%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D0%B8.pdf> (дата обращения: 16.01.2026).

32. Анализ рынка пропиленгликоля в России (с базой импорта-экспорта) [Электронный ресурс] // Маркетинговые исследования рынка «Discovery Research Group»: [сайт]. URL: <https://drgroup.ru/1600-Analiz-rynka-propilenglikolya-v-Rossii.html> (дата обращения: 16.01.2026).

33. Импорт пропиленгликоля в Россию в январе-июле 2022 года вырос на 15% [Электронный ресурс] // Исследовательская компания Айди-Маркетинг: [сайт]. [2022]. URL: <https://id-marketing.ru/about/news/import-propilenglikolya-v-rossiyu-v-yanvare-iyule-2022-goda-vyros-na-15/#:~:text=%D0%9F%D0%BE%20%D0%BE%D1%86%D0%B5%D0%BD%D0%BA%D0%B0%D0%BC%20ID%2DMarketing%2C%20%D0%B2%20%D1%8F%D0%BD%D0%B2%D0%B0%D1%80%D0%B5%2D%D0%B8%D1%8E%D0%BB%D0%B5%202022%20%D0%B3%D0%BE%D0%B4%D0%B0,%D0%B3%D0%BE%D0%B4%D0%B0%20%D0%BF%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%B2%D0%BA%D0%B8%20%D0%B8%D0%B7%20%D0%9A%D0%B8%D1%82%D0%B0%D1%8F%20%D0%B2%D1%8B%D1%80%D0%BE%D1%81%D0%BB%D0%B8%20%D0%BD%D0%B0%2032%25>. (дата обращения: 16.01.2026).

34. Рынок 1,4-бутандиола в России: создана научная база для запуска внутреннего производства [Электронный ресурс] // Маркетинговое агентство Mega Research: [сайт]. [2025]. URL: https://www.megaresearch.ru/new_reality/rynok-1-4-butandiola-v-rossii-sozdana-nauchnaya-baza-dlya-zapuska-vnutrennego-proizvodstva (дата обращения: 16.01.2026).

35. Рынок триметилпропана в России: практически весь возможный спрос уже реализован и удовлетворяется за счет импорта [Электронный ресурс] // Маркетинговое агентство Mega Research: [сайт]. [2025]. URL: https://eng.megaresearch.ru/new_reality/rynok-trimetilolpropana-v-rossii-prakticheski-ves-vozmozhnyy-spros-uzhe-realizovan-i-udovletvoryaetsya-za-schet-importa (дата обращения: 16.01.2026).

36. Годовой отчет 2020. [Электронный ресурс] // Официальный сайт ПАО «Метафракс»: [сайт]. [2020]. URL:

https://www.metafrax.ru/files/disclosure_documents/39_RU_1628610269.pdf (дата обращения: 16.01.2026).

37. Пентаэритрит: новые векторы трансформации рынка под влиянием импортозамещения, экологических стандартов и технологических инноваций [Электронный ресурс] // Маркетинговые исследования и отчёты «Tebiz Group»: [сайт]. [2025]. URL: <https://tebiz.ru/pentaehritrit-novye-vektory-transformacii-rynka-pod-vliyaniem-importozameshcheniya-ehkologicheskikh-standartov-i-tekhnologicheskikh-innovacij> (дата обращения: 16.01.2026).

38. РУСОЛЕОХИМ™ Каталог продукции 2024 [Электронный ресурс] // Официальный сайт АО «ВЗСП»: [сайт]. URL: <https://rusoleochem.ru/Katalog.pdf> (дата обращения: 16.01.2026).

39. Продукция [Электронный ресурс] // Официальный сайт НПО «Индустрия сервис»: [сайт]. https://xn----dtbefmbd8a2adgdefn0r.xn--plai/produktsiya/?utm_referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (дата обращения: 16.01.2026).

40. Cithrol™ EGDS [Электронный ресурс] // Croda Beauty: [сайт]. https://www.crodabeauty.com/en-gb/products/product/37-cithrol_1_egds 123 (дата обращения: 16.01.2026).

41. ESTEROL 232 - Diethylene Glycol mono Oleate (GF) [Электронный ресурс] // Vicchem: [сайт]. URL: http://www.vicchem.com/product_detail?pn=16000 (дата обращения: 16.01.2026).

42. GSI Solutions Handbook [Электронный ресурс]. URL: <https://globalsolusiingredia.com/documents/Solutions-Handbook.pdf> (дата обращения: 16.01.2026).

43. RIKEMAL PS100 [Электронный ресурс] // IMCD South Africa: [сайт]. URL: <https://www.imcdsa.co.za/product/rikemal-ps100/01t6M00000JYXfgQAH?business-group=food-nutrition> (дата обращения: 16.01.2026).

44. Propylene Glycol Esters E477 (PGMS90) [Электронный ресурс] // YIZELI Food Emulsifiers Producer: [сайт]. URL:

<https://www.yizeliadditive.com/emulsifiers/propylene-glycol-esters-e477-pgms90.html>
(дата обращения: 16.01.2026).

45. Что нужно знать при импорте эмульгаторов пищевых [Электронный ресурс] // ИмпортР: [сайт]. URL: <https://import-v-rossiu.ru/dostavka/emulgatory-pischevye> (дата обращения: 06.01.2026).

46. Е 477 (Эфиры пропиленгликоля и жирных кислот PGMS) [Электронный ресурс] // ГК ЕТС: [сайт]. URL: <https://utsrus.com/e-477--efiry-propilenglikolya-i-zhirnyh-kislot-pgms-1603> (дата обращения: 06.01.2026).

47. Younes M. et al. Re-evaluation of propane-1,2-diol esters of fatty acids (E 477) as a food additive // EFSA Journal. 2018. Vol. 16, № 12. Article 5497.

48. Poly(neopentyl polyol) ester based coolants and improved additive package: pat. 5895778 US. № US08/918.177: claim. 25.08.1997; publ. 20.04.1999. 8 p.

49. Ibrahim Shaba, M. et al. Synthesis and Optimization Process of Ethylene Glycol-Based Bio-lubricant from Palm Kernel Oil (PKO) // Journal of Renewable Energy and Environment. 2018. Vol. 5, № 2. P. 1–9.

50. Kamyab B. et al. Preparing vegetable oils-based metalworking fluids by a hydrolysis-esterification two-step process // Biomass and Bioenergy. 2024. Vol. 183. Article 107175.

51. Dutta S., Mitra D. Green synthesis and performance evaluation of mixed fatty acids-based esters as nonionic antifoaming biosurfactants // J. Mol. Liq. 2024. Vol. 398. Article 124314.

52. Nosal H. et al. Selected Fatty Acids Esters as Potential PHB-V Bioplasticizers: Effect on Mechanical Properties of the Polymer // J. Polym. Environ. 2021. Vol. 29. – P. 38 – 53.

53. Zhang Z. et al. Research progress of novel bio-based plasticizers and their applications in poly(vinyl chloride) // J. Mater. Sci. 2021. Vol. 56. P.10155–10182.

54. Alhanish A. Developments of biobased plasticizers for compostable polymers in the green packaging applications: A review // Biotechnol. Prog. 2021. Vol. 37, № 6. Article e3210.

55. Appiah G. et al. Biolubricant production via esterification and transesterification processes: Current updates and perspectives // *Int. J. Energy Res.* 2021. Vol. 46, №4. P. 3860–3890.
56. Murru C., Badia-Laino R., Diaz-Garcia M.E. Oxidative Stability of Vegetal Oil-Based Lubricants // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021. Vol. 9. P. 1459–1476.
57. Guedes Junior et al. Design of a sustainable process for enzymatic production of ethylene glycol diesters via hydroesterification of used soybean cooking oil // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. Vol. 10, № 1. Article 107062.
58. Yunus R. et al. Lubrication properties of trimethylolpropane esters based on palm oil and palm kernel oils // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2004. Vol. 106. P.52 – 60.
59. A composition for dissolving electric wire covering: pat. WO2007/052931A1 KR. № PCT/KR2006/004480; claim. 07.11.2005; publ. 10.05.2007. 9 p.
60. Солестойкий понизитель трения: пат. 2717560 С2 Рос. Федерация. № 2017104644; заявл. 15.07.2015; опубл. 24.03.2020, Бюл. № 9. 25 с.
61. Раствор для виброабразивного полирования металлов: пат. 1125294 А СССР № 3618094/22–02; заявл. 08.07.1983; опубл. 23.11.1983, Бюл. № 43. 5 с.
62. Диспергент для ликвидации разливов нефти: пат. 2777538 С1 Рос. Федерация. № 2021128640; заявл. 30.09.2021; опубл. 08.08.2022, Бюл. №22. 11 с.
63. Способ предотвращения прорывов пластовых вод к забоям газовых, газоконденсатных и газогидратных скважин: пат. 2728168 С1 Рос. Федерация. № 2020102255; заявл. 21.01.2020; опубл. 28.07.2020, Бюл. № 22. 21 с.
64. Комбинация присадок для топлива: пат. 2719587 С2 Рос. Федерация. № 2016141391; заявл. 21.10.2016; опубл. 21.04.2020, Бюл. № 12. 24 с.
65. Бесследный стик-дезодорант или стик-антиперспирант, основанный на дисперсии/эмульсии масло-в-воде: пат. 2417070 С2 Рос Федерация. № 2007145481/15; заявл. 10.05.2006; опубл. 27.04.2011, Бюл. №12. 66 с.
66. Concrete product: pat. 0717016A1 EP. № GB 9425606; claim. 16.12.1994; publ. 19.06.1996, Bul. 1996/25. 11 p.

67. Borayi A.A. et al. Glycol esters: evaluation of emulsifying properties // *Delta J. Sci.* 1988. Vol. 12, № 3. P. 966–978.
68. Szelag H., Sadecka E. One-Step Synthesis of W/O and O/W Emulsifiers in the Presence of Surface Active Agents // *J. Surfact. Deterg.* 2013. Vol. 16, № 3. P. 305–315.
69. Реутов О. А. Органическая химия в 4-х ч.: учеб. для студент. химич. специальностей / О.А. Реутов, А.Л Курц, К.П. Бутин. Москва: Бином, 2004. 2336 с.
70. Clayden J., Greeves N., Warren S. *Organic Chemistry*. 2nd ed. Oxford: Oxford univ. press, 2012. P. 1264.
71. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1988. 592 с.
72. Пастухова Д. А. Исследование процесса получения димеров жирных кислот: выпускная квалификационная работа / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева. М., 2023. 60 с.
73. Mamedova T. A. et al. Synthesis of ethylene glycol esters of petroleum acids and their use as diesel additives // *Petroleum Chemistry*. 2011. Vol. 51, № 3. P. 222–225.
74. Chaari A., Neji S.B., Frikha M.H. Fatty acid esterification with polyols over acidic montmorillonite // *Journal of Oleo Science*. 2017. Vol. 66, № 5. P. 455–461.
75. Karimova U.A. et al, // *Processes of Petrochemistry and oil Refining*. 2022. Vol. 23, № 1. P. 120–128.
76. Ng B.Y.S. et al. Production of sustainable two-stroke engine biolubricant ester base oil from palm fatty acid distillate // *Industrial Crops & Products*. 2022. Vol. 175. Article 114224.
77. Method for synthesizing ethylene glycol distearate in absence of solvent at ordinary pressure: pat. 105294432A CN. № 201510593608.4; claim. 18.09.2015; publ. 02.03.2016. 5 p.
78. Jabbaria H., Khalafyb J., Moghadamb P.N. Synthesis of neopentyl glycol and ethylene glycol esters by fatty acids in the presence of acidic ion exchange resin catalyst // *Iranian Chemical Communication*. 2015. Vol. 3, № 8. P. 244–253.

79. Ethylenglycole distearate preparation process: pat. 109731B1 RO. № 94–00817; claim. 19.05.1994; publ. 30.05.1995, Bul. № 5/95. 3 p.
80. Method for high-efficiency synthesis of ethylene glycol mono stearate: pat. 102311338A CN. № 201110245783.6; claim. 25.08.2011. publ. 11.01.2012. 11 p.
81. Mamedova N.A., Aliyev T.M. Synthesis of glycol esters based on natural naphthenic and fatty acids in the presence of ionic catalysts // Modern science. 2020. Vol. 3, № 2. P. 13–17.
82. Cemil Alkan, Kemal Kaya, Ahmet Sari. Preparation and thermal properties of ethylene glycol distearate as a novel phase change material for energy storage // Material Letters. 2008. Vol. 62. P. 1122–1125.
83. Wang F. et al. Synthesis of trimethylolpropane fatty acid triester as a high-performance electrical insulating oil // Industrial Crops and Products. 2019. Vol. 142. Article 111834.
84. Szelag H., Sadecka E. Influence of Sodium Dodecyl Sulfate Presence on Esterification of Propylene Glycol with Lauric Acid // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Vol. 48, № 18. P. 8313–8319.
85. Nowicki J. et al. Synthesis of Fatty Acid Esters of Selected Higher Polyols Over Homogeneous Metallic Catalysts // J. Am. Oil Chem.' Soc. 2016. Vol. 93. P. 973–981.
86. Peydecastaing J. et al. Long chain cellulose esters with very low DS obtained with non-acidic catalysts // Cellulose. 2006. Vol. 13, № 1. P. 95–103.
87. Melchiorre M. et al. Homogeneous Catalysis and Heterogeneous Recycling: A Simple Zn (II) Catalyst for Green Fatty Acid Esterification // ACS Sustainable Chem. Eng. 2021. Vol. 9, № 17. P. 6001–6011.
88. Process of producing palm-based polyol esters: pat. WO 2018/124873A1. № PCT/MY2017/050084; claim. 27.12.2016; publ. 05.07.2018. 19 p.
89. Patil T.A., Sen T.K., Chattopadhyay S. Production kinetics of the esterification of a polyol // J. Synth. Lubr. 2002. Vol. 19, №2. P. 119–129.

90. Hoff K.L., Eisenacher M. Process Intensification Strategies for Esterification: Kinetic Modeling, Reactor Design, and Sustainable Applications // *Int. J. Mol. Sci.* 2025. Vol. 26, № 15. Article 7214.
91. Satyarthi J.K., Radhakrishnan S., Srinivas D. Factors Influencing the Kinetics of Esterification of Fatty Acids // *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25, № 9. P. 4106 – 4112.
92. Nogales-Delgado S., Encinar J.M., González J.F. A Review on Biolubricants Based on Vegetable Oils through Transesterification and the Role of Catalysts: Current Status and Future Trends // *Catalysts*. 2023. Vol. 13, № 9. Article 1299.
93. Khan S. et al. A comparative physicochemical property assessment and techno-economic analysis of biolubricants produced using chemical modification and additive-based routes // *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 847. Article 157648.
94. Hamnas A., Unnikrishnan G. Bio-lubricants from vegetable oils: Characterization, modifications, applications and challenges – Review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2023. Vol. 182. Article 113413.
95. Чинь Х.Ф., Царев Г.И., Рошин В.И. Каталитическая димеризация жирных кислот // *Химия растительного сырья*. 2012. № 2, С. 195-197.
96. Angchotipan K. et al. Effect of temperatures, potassium hydroxide and potassium metoxide on saponification of biodiesel // *The 5th PSU-UNS International Conference on Engineering and Technology*. Hat Yai, 2011. P. 75–77.
97. Chanakaewsomboon I. et al. Investigation of saponification mechanisms in biodiesel production: Microscopic visualization of the effects of FFA, water and the amount of alkaline catalyst. // *J Environ Chem Eng.* 2020. Vol. 8, № 2. Article 103538.
98. Reda Z.K. Hussein et al. Experimental investigation and process simulation of biolubricant production from waste cooking oil // *Biomass and Bioenergy*. 2021. Vol. 144. Article 105850.
99. Sanni S.E. et al. Process Optimization of the Transesterification Processes of Palm Kernel and Soybean Oils for Lube Oil Synthesis // *Int. J. Appl. Eng. Res.* 2017. Vol. 12, № 14. P. 4113–4129.

100. Shaba M.I. et al. Synthesis and Optimization Process of Ethylene Glycol-Based Biolubricant from Palm Kernel Oil (PKO) // *J. Renew. Energy Environ.* 2018. Vol. 5, № 2. P. 1–9.
101. Almasi S. et al. Calcium oxide anchored on magnetic waste-based activated carbon (MAC@CaO): A sustainable green heterogeneous catalyst for bio-based fuel and lubricant production // *Biomass Bioenergy*. 2024. Vol. 182. Article 107071.
102. Angulo B. et al. Bio-lubricants production from fish oil residue by transesterification with trimethylolpropane // *J. Clean. Prod.* 2018. Vol. 202. P. 81–87.
103. Cai Z. et al. Litsea cubeba kernel oil as a promising new medium-chain saturated fatty acid feedstock for biolubricant base oil synthesis // *Ind. Crops Prod.* 2021. Vol. 167. Article 113564.
104. Elmelawy M.S. et al. Synthesis and kinetics study of trimethylolpropane fatty acid triester from oleic acid methyl ester as potential biolubricant // *Biomass Convers. Biorefin.* 2023. Vol. 13. P. 1645–1657.
105. Ivan-Tan C.T. et al. Screening of solid base catalysts on palm oil based biolubricant synthesis // *J. Clean. Prod.* 2017. Vol. 147. P. 441–451.
106. Kamyab B. et al. Synthesis of TMP esters as a biolubricant from canola oil via a two-step transesterification–transesterification process // *Can. J. Chem. Eng.* 2023. Vol. 102, № 1. P. 35–52.
107. Nie J. et al. Synthesis of Trimethylolpropane Esters by Base-Catalyzed Transesterification // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2020. Vol. 122, № 3. Article 1900207.
108. Rajak A.K. et al. Biolubricant production from Indian castor seed oil using ethyl biodiesel (2G precursor) and sodium methoxide as a homogeneous catalyst // *Mol. Catal.* 2026. Vol. 591. Article 115697.
109. Ude C.N. et al. Optimization of dual transesterification of jatropha seed oil to biolubricant using hybridized response surface methodology (RSM) and adaptive neuro fuzzy inference system (ANFIS)-genetic algorithm (GA) // *Sustain. Chem. Environ.* 2023. Vol. 4. Article 100050.

110. Xie Q. et al. Transesterification of methyl oleate for sustainable production of biolubricant: Process optimization and kinetic study // *Ind. Crop. Prod.* 2022. Vol. 182. Article 114879.
111. Aziz N.A.M. et al. Kinetics and thermodynamics of synthesis of palm oil-based trimethylolpropane triester using microwave irradiation // *J. Saudi Chem. Soc.* 2020. Vol. 24, № 8. P. 552–566.
112. Yunus R., Fakhru'l-Razi A., Ooi T.L. Kinetics of transesterification of palm-based methyl esters with trimethylolpropane // *JAOCs*. 2004. Vol. 81, № 5. P. 497–503.
113. Salma Mohamed Elkhilil Mokhtar. Synthesis of Ethylene Glycol Diesters as Bio-Lubricant Oil from *Jatropha* Methyl Esters. A Thesis for a degree Master of Science in Chemical Engineering. Kairo. 2018. 53 p.
114. Masood H. et al. Synthesis and characterization of calcium methoxide as heterogeneous catalyst for trimethylolpropane esters conversion reaction // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 425–426. P. 184–190.
115. Sun G. et al. K_2CO_3 -loaded hydrotalcite: A promising heterogeneous solid base catalyst for biolubricant base oil production from waste cooking oils // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. Vol. 209. P. 118–127.
116. Voronov M.S. et al. Physical and chemical regularities of basic-catalytic alcoholysis of alkyl esters of fatty acids by trimethylolpropane // *Chemical Industry Developments*. 2020. № 5. P. 76–79.
117. Kozeeva I.S., Sapunov V.N., Voronov M.S. On the Mechanism of Alcoholysis between Fatty Acid Methyl Esters and Trimethylolpropane // *Med Discoveries*. 2023. Vol. 2, № 7. P. 3.
118. Xiao Y. et al. Kinetics study and process simulation of transesterification of ethylene glycol with methyl acetate for ethylene glycol diacetate // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2017. Vol. 96, № 5. P. 722-730.
119. Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Беклемишев А.Б. Биокаталитические процессы получения разнообразных сложных эфиров как альтернатива традиционному органическому синтезу // *Деловой журнал Neftegas.RU*. 2025. Т. 2, № 158. С. 62–71.

120. Pereira G.N. et al. Solvent-free production of ethylene glycol monostearate through enzymatic esterification // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. Vol. 57, № 19. P. 6627–6632.
121. Chand S., Adlercreutz P., Mattiasson B. Lipase-catalyzed esterification of ethylene glycol to mono- and diesters. The effect of process parameters on reaction rate and product distribution // *Enzyme and Microbial Technology.* 1997. Vol. 20, № 2. P.120–127.
122. Kim H. et al. Immobilized lipase-catalyzed esterification for synthesis of trimethylolpropane triester as a biolubricant // *Renewable Energy.* 2019. Vol. 130. P. 489–494.
123. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemical [Электронный ресурс] // European Commission: [сайт]. [2006]. URL: <https://bureau-industrial-transformation.jrc.ec.europa.eu/reference/manufacture-organic-fine-chemicals>. (дата обращения: 08.02.2026).
124. Falcke H. et al. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals [Электронный ресурс] // European Commission: [сайт]. [2017]. URL: <https://bureau-industrial-transformation.jrc.ec.europa.eu/reference/production-large-volume-organic-chemicals-0> (дата обращения: 08.02.2026).
125. Process for recovery of polyol fatty acid polyesters: pat. 4334061 US. № 89145; claim. 29.10.1979, publ. 08.06.1982. 10 p.
126. Purified partially esterified polyol polyester fatty acid compositions: pat. 2003/228332 A1 US. № 10/156479; claim. 28.05.2002; publ. 11.12.2003. 16 p.
127. Process for refining organic-solvent containing crude polyol fatty-acid polyester products: pat. 0435364 B1 EP. № EP 89203313; claim. 21.12.1989; publ. 05.04.1995. Bul. 95/14. 9 p.
128. Scala C., Moritz P., Fässler P. Process for the Continuous Production of Fatty Acid Esters via Reactive Distillation // *CHIMIA Int. Jour. For Chem.* 2003. Vol 57, № 12. P. 799–801.

129. Установка для производства биодизеля EXON [Электронный ресурс] // TT GROUP LTD [сайт]. URL: <https://ttgroupworld.com/ru/exon-biodizel/> (дата обращения: 27.03.2026).
130. Wirawan S.S. Engineering design of biodiesel plant [Электронный ресурс] // Workshop on biodiesel from Jatropha. Bogor. 19 March 2008. 30 p. URL: https://www.academia.edu/32648196/ENGINEERING_DESIGN_OF_BIODIESEL_PLANT. (дата обращения: 27.03.2026).
131. Ситта С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам / Пер. с англ. А. П. Сергеева. М.: Химия, 1983. 368 с.
132. Chen, Y., Ozaki, Y., Czarnecki, A. Molecular structure and hydrogen bonding in pure liquid ethylene glycol and ethylene glycol–water mixtures studied using NIR spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. 15. pp. 18694-18701.
133. Soames A., Iglauer S., Barifcani A., Gubner R. Acid Dissociation Constant (pKa) of Common Monoethylene Glycol (MEG) Regeneration Organic Acids and Methyl-diethanolamine at Varying MEG Concentration, Temperature, and Ionic Strength // *J. Chem. Eng. Data*. 2018. Vol. 63, № 8. P. 2904-2913.
134. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics (95th ed.). B.R.: CRC Press, 2014. 2666 p.
135. González Prieto L.E., Sorichetti P.A., Romano S.D., Electric properties of biodiesel in the range from 20Hz to 20MHz. Comparison with diesel fossil fuel // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33, № 13. P. 3531-3537.
136. Kurneshova T.A., Sapunov V.N., Sergeenkova M.P., Dzhabarov G.V., Varlamova E.V., Voronov M.S., Kozlovskii R. A., Antoshkina E.P. Studying the Main Laws Governing the Base-Catalyzed Glycolysis of Polycarbonate Plastics // *Catalysis in Industry*. 2025. Vol. 17. P. 56–65.
137. Козловский Р.А., Воронов М.С., Сапунов В.Н., Сучков Ю.П., Дубровский В.С., Князев Д.С., Козловский И.А., Ефимкин Д.Ю. Кинетика реакции газофазного гидрогенолиза бутиллактата с получением 1,2-пропиленгликоля на катализаторе Cu/SiO₂. Обзор // *Кинетика и катализ*. 2024. Т. 65, № 4. С. 398-413.

138. Knetsch, D., Groeneveld, W.L. Alcohol as ligands. III. Complexes of Ethylene glycol with some divalent metal halides // *Inorganica Chimica Acta*. 1973. Vol. 7. P. 81-87.
139. Costamagna, M. et al. Low-cost temperature transition mixtures (TTM) based on ethylene glycol/potassium hydroxide as reversible CO₂ sorbents // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 340. Article 117180.
140. Kozeeva I.S., Voronov M.S., Sapunov V.N., Kozlovskiy R.A., Yakubov K.S., Petrova V.E. Features of Alcoholysis of Fatty Acid Methyl Esters by Trimethylolpropane // *ChemChemTech*. 2025. Vol. 68, № 1. P. 31-38.
141. Howard, D.L., Jørgensen, P., Kjaergaard, H.G. Weak intramolecular interactions in ethylene glycol identified by vapor phase OH-stretching overtone spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 48. P. 17096–17103.
142. Shokri, A. et al. Hydrogen bonded arrays: The power of multiple hydrogen bonds // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 4. P. 2094–2099.
143. А.К. Гуськов, Р.А. Козловский, М.Г. Макаров, С.В. Перевертайлов, В.Ф. Швец. Кинетика взаимодействия оксида этилена с уксусной кислотой в переходной области // *Кинетика и катализ*. 1996. Т. 37, № 4. С.563-568.
144. Rao M.D., Gajanan K., Mohan K.V. Kinetic and mechanistic studies of saponification of industrially important distearates, dilaurates of glycol, propylene glycol, glycerol and glycerol oleostearates // *Ind. J. of Chem. Tech.* 2001. Vol. 7. P. 348-356.
145. Almilly, R. Kinetics of the Saponification of Mixed Fats Consisting of Olein and Stearin // *Journal of Engineering*. – 2014. – Vol. 6 (20). – P. 144-159.
146. Eze, V.C., Harvey, A.P., Phan, A.N. Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions // *Fuel*. 2015. Vol. 140. P. 724-730.
147. Pecha, J., Sanek, L., Furst, T., Kolomaznik, K. A kinetics study of the simultaneous methanolysis and hydrolysis of triglycerides // *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 288. P. 680-688.

148. Ballinger P., Long F. A. Acid Ionization Constants of Alcohols. II. Acidities of Some Substituted Methanols and Related Compounds // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82, № 4. P. 795–798.

149. Bandura A.V., Lvov S.N. The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. Vol. 35, No. 1 – P. 15–30.

150. Effect of FAME Contamination on Engine Oils [Электронный ресурс] // VSP [сайт]. URL: <https://www.vpsveritas.com/knowledgecentre/articles/effect-fame-contamination-engine-oils> (дата обращения: 06.05.2026).

151. Моностеарат пропиленгликоля (PGMS) E477 CAS NO. 1323-39-3 [Электронный ресурс] // Лотос Трейдинг [сайт]. URL: <https://xn----ftbcdqelvdaxkld.xn--p1ai/produktsiya/pishhevye-dobavki/pishhevye-dobavki/pishhevaya-promyshlennost-2-2/monostearat-propilenglikolya-pgms-e477-cas-no-1323-39-3/> (дата обращения: 06.05.2026).

152. Ethylene glycol monostearate 25%/distearate 75% (IRAPON 75) [Электронный ресурс] // Padideh Shimi Jam [сайт]. URL: <https://padidehshimi.com/en/product/ethylene-glycol-monostearate-25-distearate-75/#main-content> (дата обращения: 06.05.2026).

153. CAS 627-83-8: Glycol distearate [Электронный ресурс] // CymitQuimica [сайт]. URL: https://cymitquimica.com/cas/627-83-8/?srsltid=AfmBOorlHJ-G6VKvVg1s5hoJ1uzQdhNh9_DvFPDMAzj7lqLr3ONdLhJF (дата обращения: 06.05.2026).

154. Yasuda M., Kawade H., Katayama T. Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems Containing Methanol // Kagaku Kogaku Ronbunshu. 1975. Vol. 1, № 2. P. 172-175.

155. Zieborak K., Galska-Krajewska A. Ternary Positive Homoazeotropes Formed by Benzene, Cyclohexane and Alcohols of the Aliphatic Series // Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. Geol. Geogr. 1958. Vol. 6. P. 763-769.

156. Огородников С.К. Азеотропные смеси: Справочник. М. Химия, 1971. 848 с.

157. Oleochemical metal processing lubricants // Ind. Lubr. Tribol. 1992. Vol. 44, №3. P. 4-10.
158. Pasquali R. C., Taurozzi M. P., Bregni C. Some considerations about the hydrophilic–lipophilic balance system // Int. J. Pharm. 2008. Vol. 356. P. 44-51.
159. Сазонов И.И. Гидравлика. Конспект лекций. Учебное пособие. М.: ИЦ МГТУ Станкин, 2004. 292 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

В результате квантово-химических расчетов по методике раздела 2.5 получены энергетические характеристики комплексов калиевых алкоголятов ЭГ и МОЭФ с молекулами ЭГ. Значения энергии изолированных молекул, энергии комплекса, разность энергии между указанными состояниями (Таблица А1).

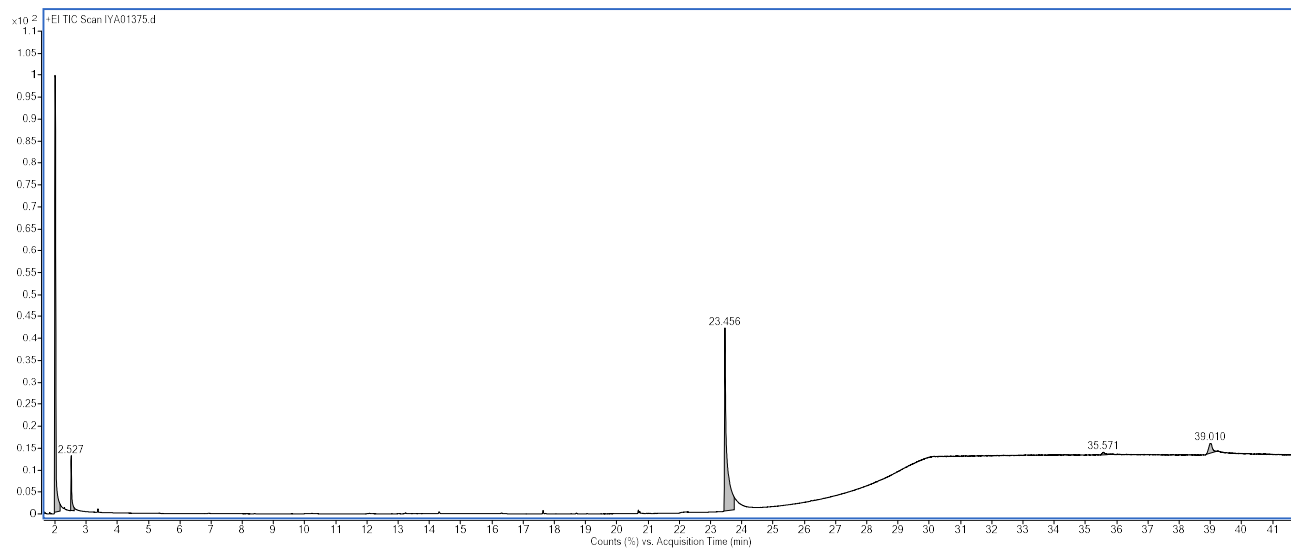
Таблица А1 – Энергетические характеристики молекулярных структур

Описание системы	Энергия изолированных молекул, Hartree	Энергия комплекса, Hartree	Разность энергии, кДж/моль	Время расчета
Чистый этиленгликоль (ЭГ)	-230,341	-230,341	-	< 1 ч
Этиленгликолят калия (циклический)	-829,706	-829,706	0,0	3 ч
Этиленгликолят калия (линейный)	-829,667	-829,667	102,4	< 1 ч
Этиленгликолят калия + 1 ЭГ	-1060,047	-1060,085	-99,8	15 ч
Этиленгликолят калия + 2 ЭГ	-1290,388	-1290,459	-186,4	16 ч
Этиленгликолят калия + 3 ЭГ	-1520,729	-1520,811	-215,3	18 ч
Этиленгликолят калия + 4 ЭГ	-1751,070	-1751,186	-304,6	3 д 8 ч
Алкоголят МОЭФ калия (циклический)	-1139,719	-1139,719	0,0	18 ч
Алкоголят МОЭФ калия (линейный)	-1139,676	-1139,676	112,9	< 1 ч
Алкоголят МОЭФ + 1 ЭГ (калия)	-1370,060	-1370,095	-91,9	2 д 3 ч
Алкоголят МОЭФ + 2 ЭГ (калия)	-1600,401	-1600,457	-147,0	5 д 20 ч
Алкоголят МОЭФ + 3 ЭГ (калия)	-1830,742	-1830,822	-208,7	15 д

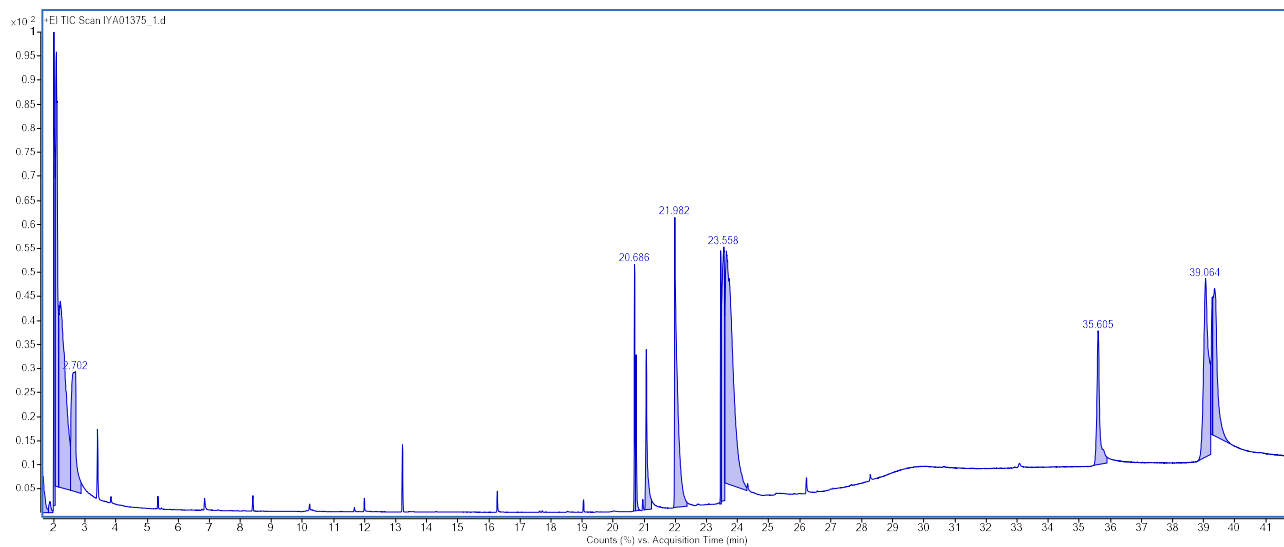
* Размерность энергии: 1 Hartree = 2625,5 кДж/моль

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

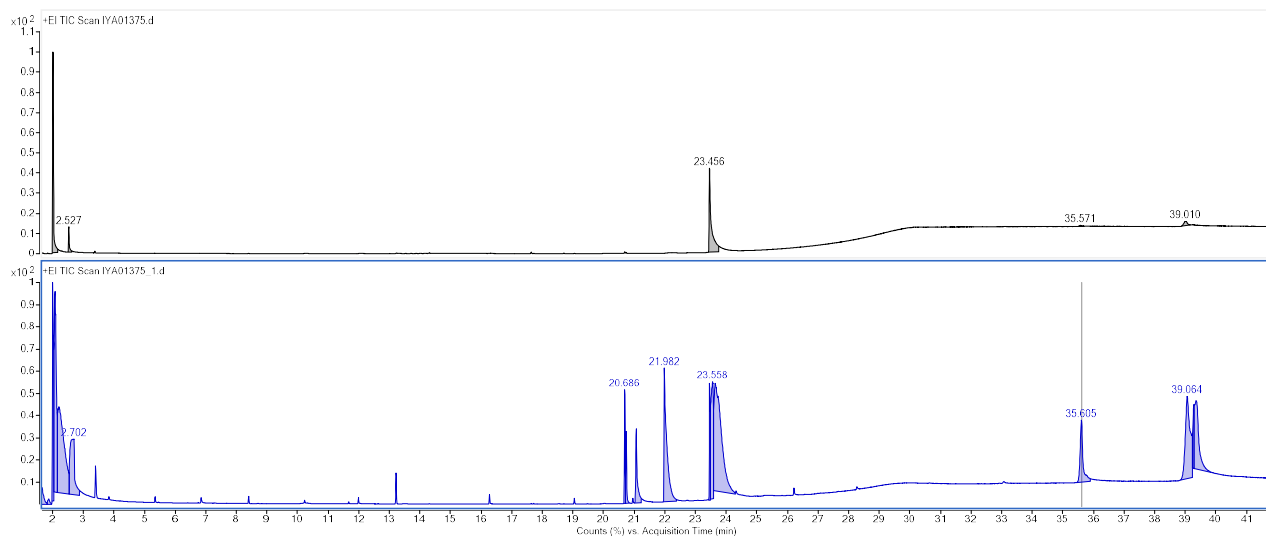
Общая хроматограмма образца смеси продуктов при делении потока 100.



Общая хроматограмма образца смеси продуктов при делении потока 10.

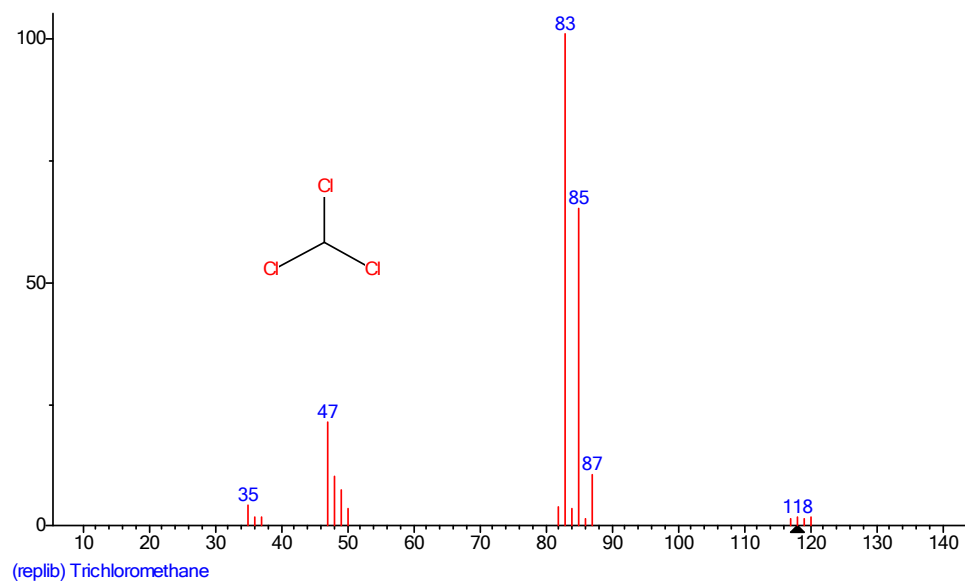


Сопоставление хроматограмм образца смеси продуктов при делении потока 10 и 100.

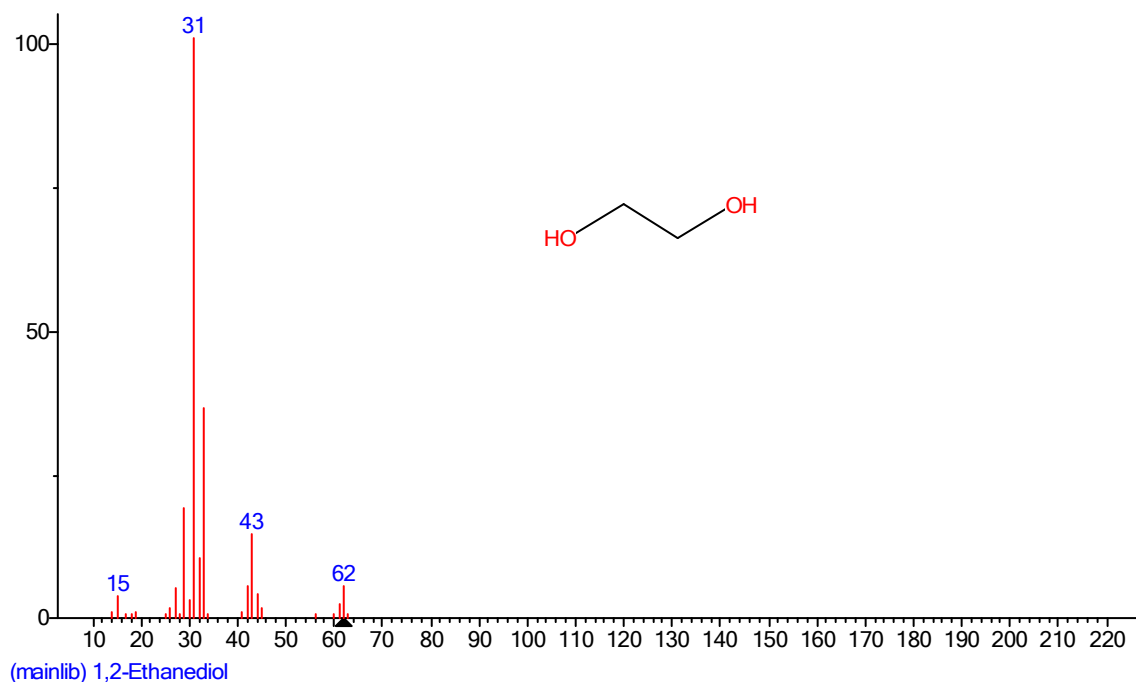


Идентификация сигналов хроматограммы:

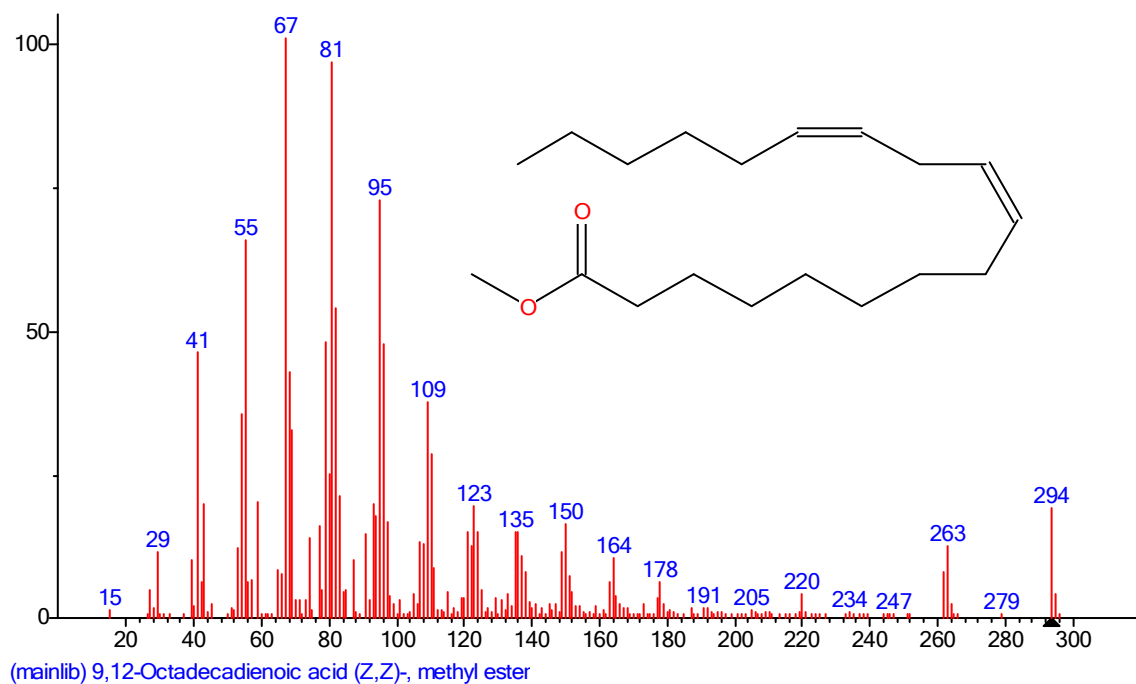
Масс-спектр вещества на времени удерживания 2,0 мин (растворитель – хлороформ).



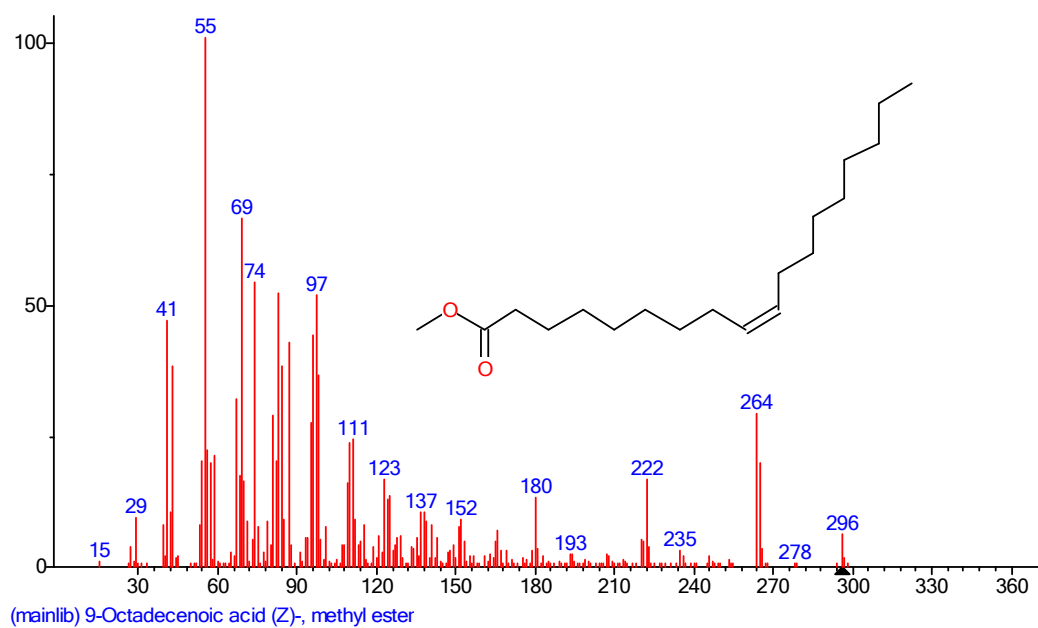
Масс-спектр вещества на времени удерживания 2,7 мин (исходный реагент – этиленгликоль).



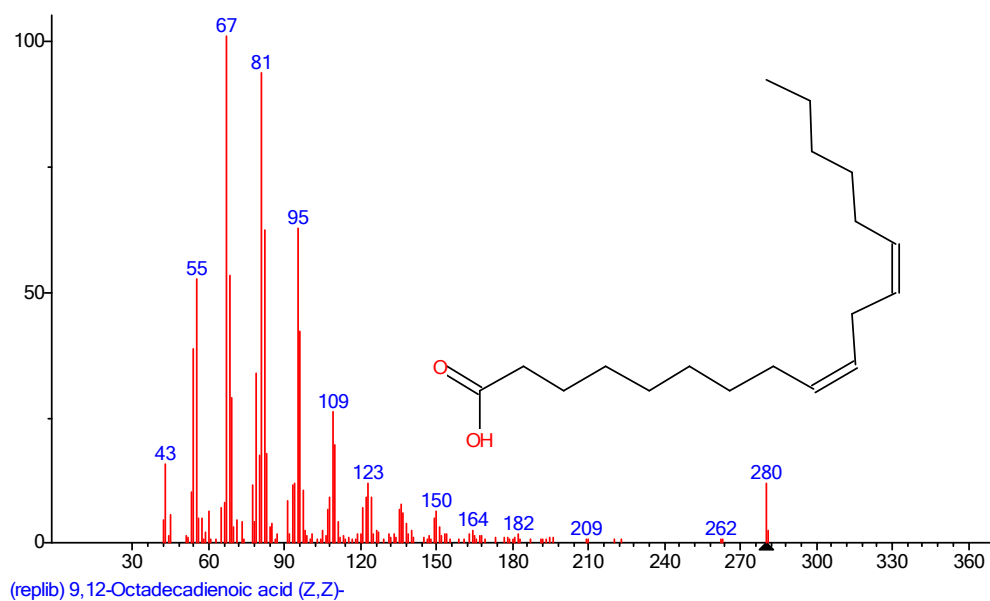
Масс-спектр вещества на времени удерживания 20,6 мин (компонент исходных МЭЖК – метиллинолеат).



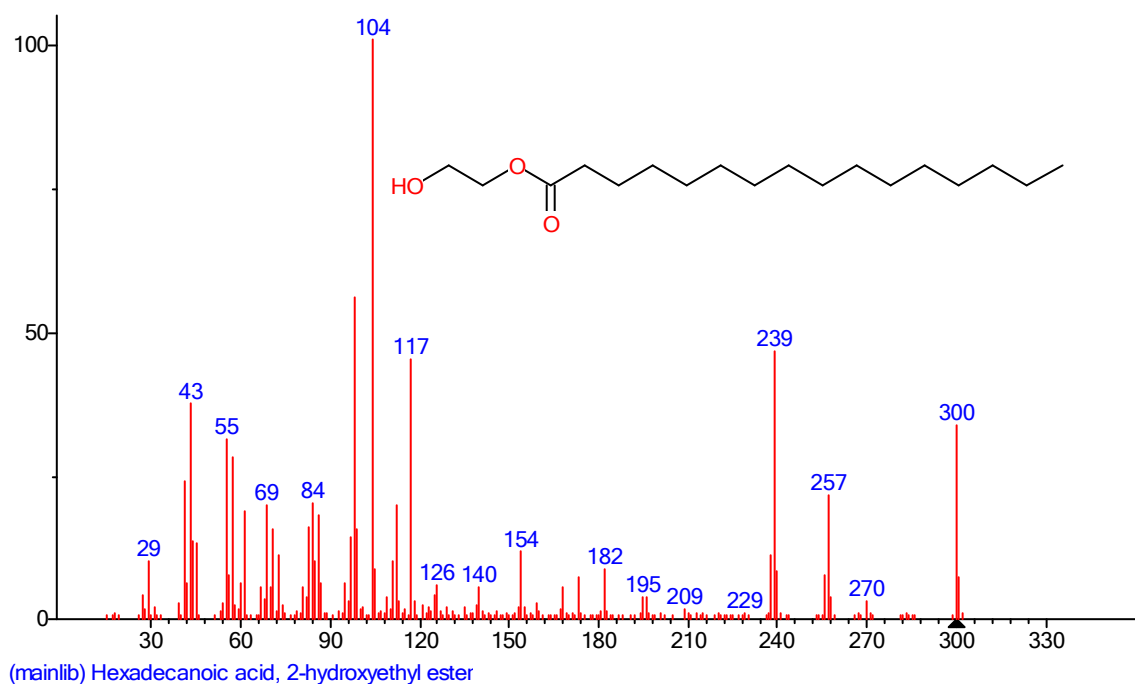
Масс-спектр вещества на времени удерживания 20,7 мин (компонент исходных МЭЖК – метилолеат).



Масс-спектр вещества на времени удерживания 21,1 мин (компонент побочного продукта – калиевых солей жирных кислот – линолевая кислота).

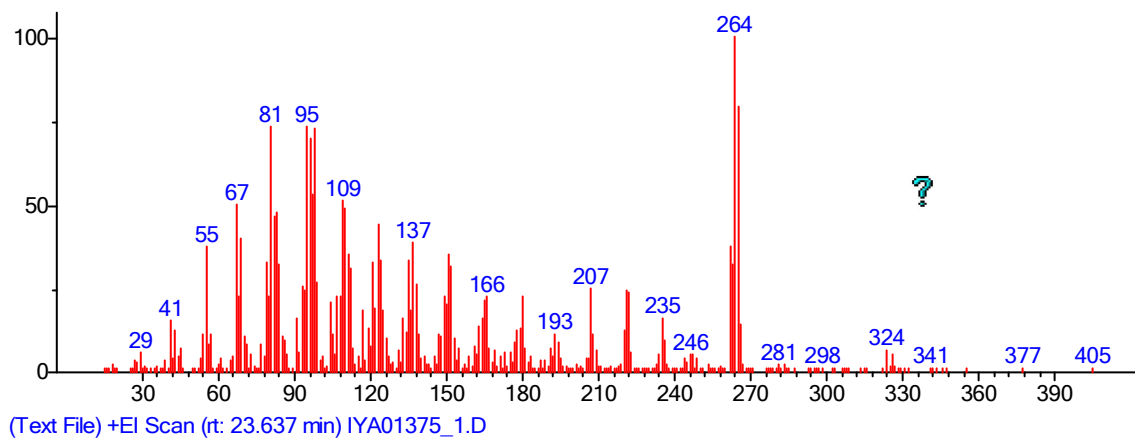


Масс-спектр вещества на времени удерживания 21,9 мин (основной продукт — монопальмитат этиленгликоля).

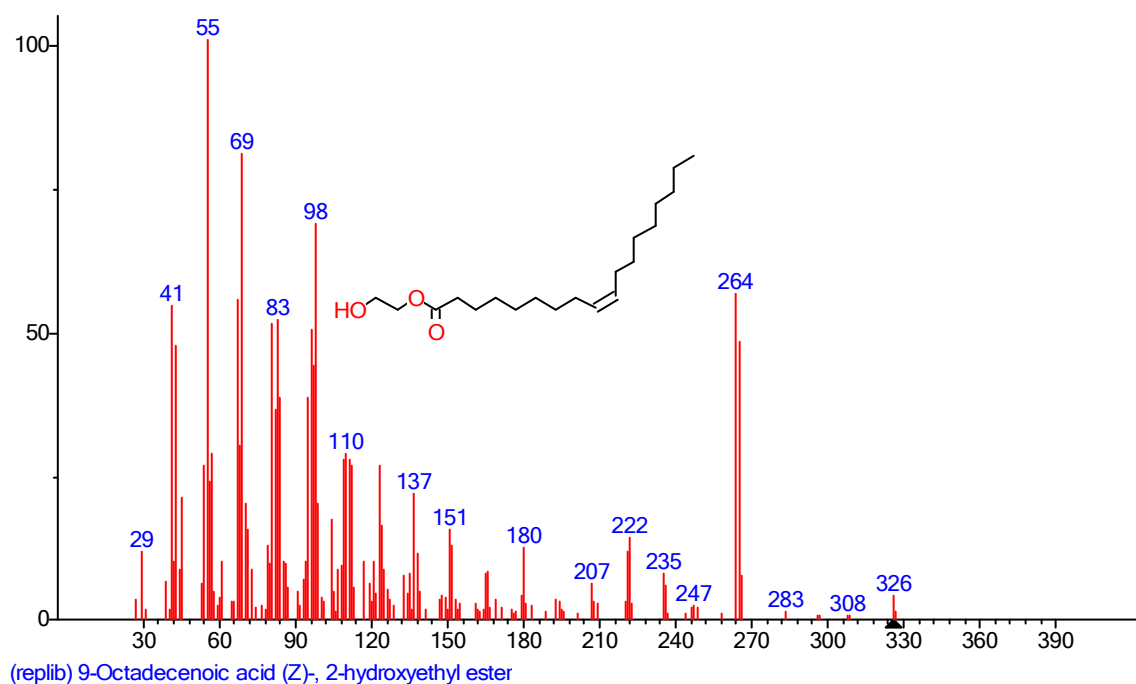


Масс-спектр вещества на времени удерживания 23,6 мин (основной продукт — монопальмитат этиленгликоля):

- исходный масс-спектр;

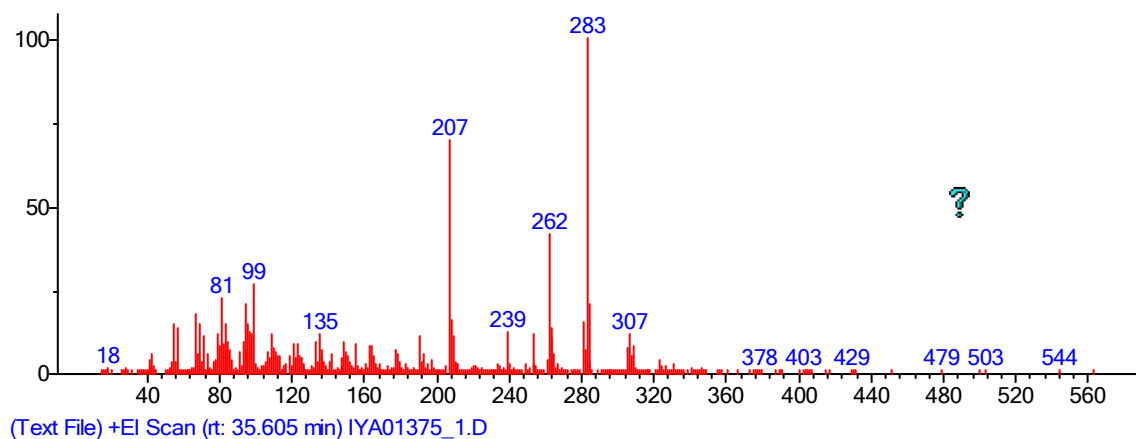


- масс-спектр структурно наиболее близкого вещества из библиотеки NIST17.

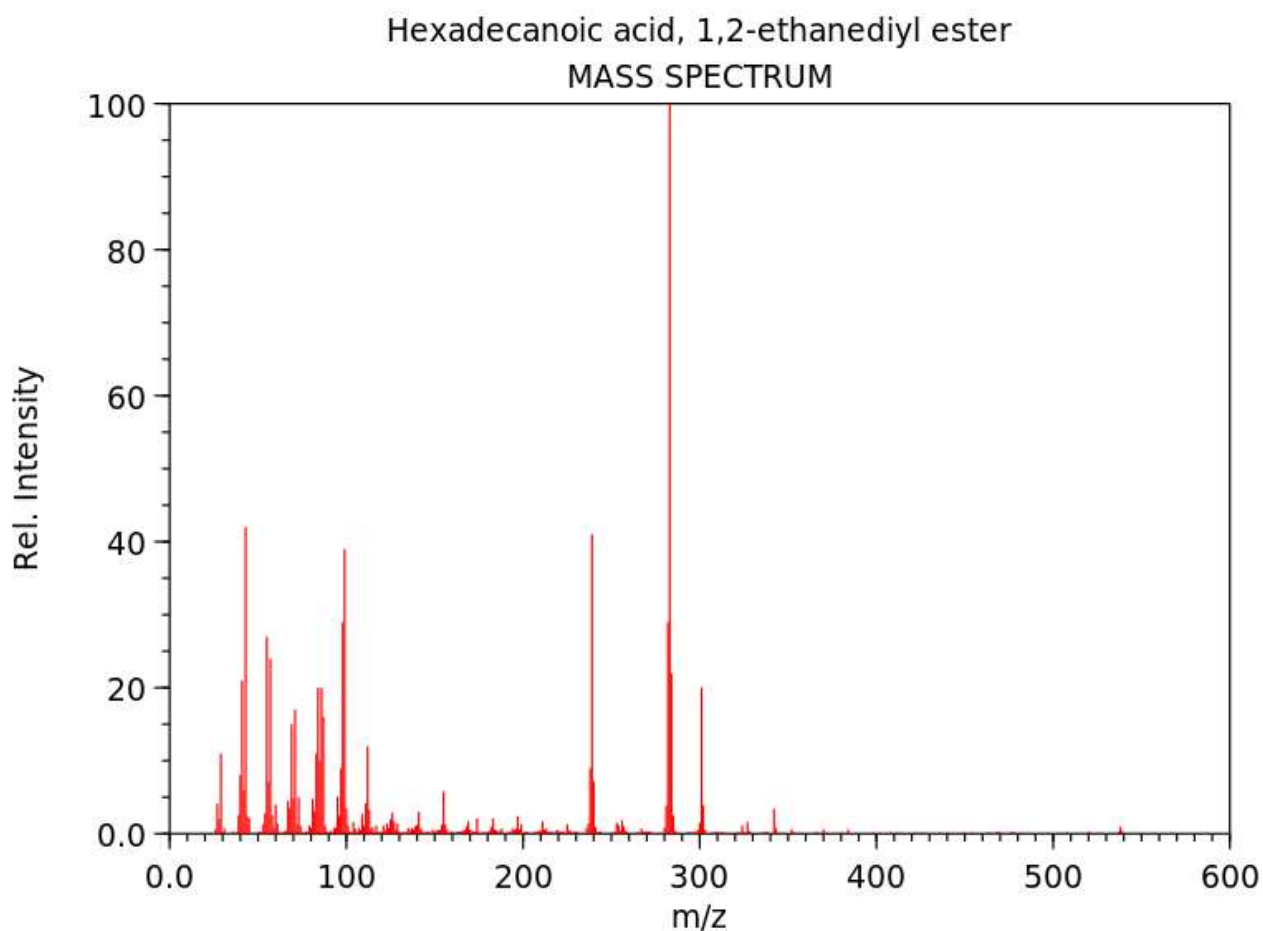


Масс-спектр вещества на времени удерживания 35,6 мин (продукт – дипальмитат этиленгликоля):

- исходный масс-спектр;



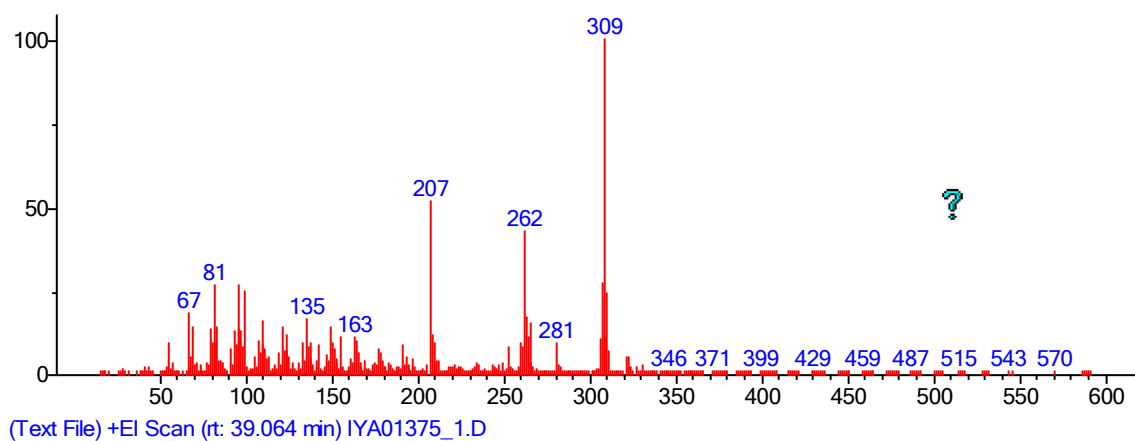
- масс-спектр структурно наиболее близкого вещества из официального сайта NIST WebBook [154].



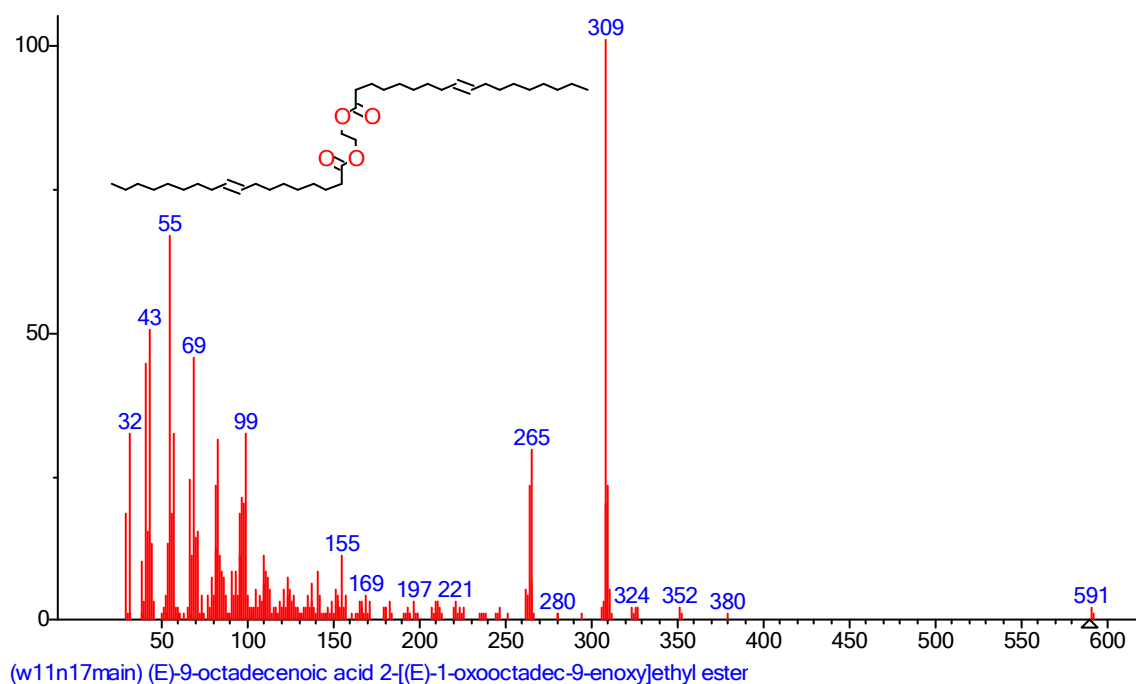
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Масс-спектр вещества на времени удерживания 39,1 мин (продукт – диолеат этиленгликоля):

- исходный масс-спектр;

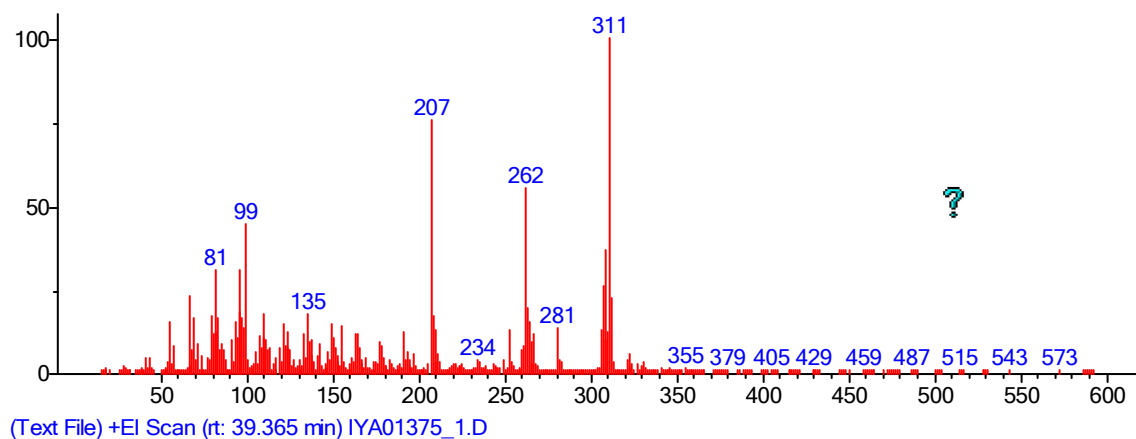


- масс-спектр структурно наиболее близкого вещества из библиотеки NIST17.



Масс-спектр вещества на времени удерживания 39,35 мин (продукт – моноолеат-моностеарат этиленгликоля):

- исходный масс-спектр;



- масс-спектр структурно наиболее близкого вещества из библиотеки NIST17.

