

**ЭПОКСИДИРОВАНИЕ БИОДИЗЕЛЯ ПРИ КАТАЛИЗЕ Mo-СОДЕРЖАЩИМ КОМПЛЕКСОМ
С.А.Юдаев, И.О. Долганова**

Научный руководитель профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время разработка методов окисления биодизеля имеет большое промышленное значение. Подвергая окислению различные растительные масла, а также их смеси, содержащие ненасыщенные соединения, можно получать эпоксидные группы.

Эпоксидные соединения нашли широкое применение как промежуточные звенья в производстве растворителей, пластификаторов, клеев и синтетических смол. Они часто используются в различных отраслях промышленности, а также для получения конструкционных материалов с требуемыми свойствами. Поэтому направление развития новых способов их получения является довольно перспективным.

Использование биодизеля имеет неоспоримые преимущества – это экологически чистое, относительно дешевое сырье. В настоящей работе исследованы закономерности эпоксидирования данного сырья при разных условиях. Состав биодизеля, используемого в работе, представлен в таблице.

Таблица

Состав исходного сырья, %масс.

Биодизель	Метилловые эфиры жирных кислот			
	Пальмовая	Олеиновая + стеариновая	Линолевая	линоленовая
Рапсовый	4,9	61,2	22,5	11,4
Подсолнечный	6,5	35,8	56,3	1,4
Оливковый	12	79,2	6,9	1,9
Пальмовый	42,8	45,3	11,8	0,1
Пальмо-рапсовый	25,1	49,7	22,9	2,3
Пальмолеиновый	6,4	93,6	0,4	0
Льняной	5,7	27,5	15,6	51,2
Рапсово-подсолнечный	7,5	44,9	43,7	3,9

Процесс осуществляли в реакторе колонного типа (рис 1), в который загружали биодизель. Вниз реактора подавали воздух предварительно прошедший стадию осушки. Реакционная масса подогревалась до температуры начала реакции. Процесс проводили при температурах 90-120°C, объемная скорость подачи воздуха 10–25мл/мин.

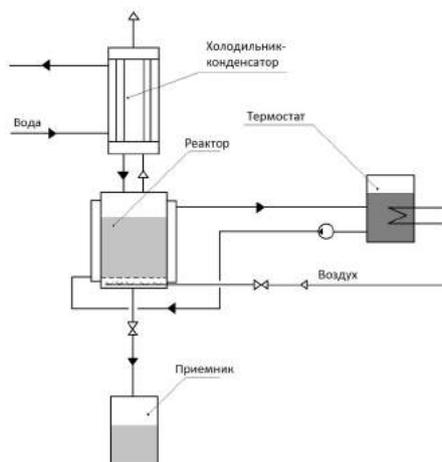


Рис. 1. Схема реактора окисления биодизеля

Установили инструментальными методами анализа, что состав продуктов окисления практически не изменяется в диапазоне температур 90-120°C и при различных гидродинамических режимах. Скорость реакции эпоксидирования наиболее чувствительна к гидродинамическим параметрам процесса (скорости подачи воздуха). Наблюдаемая константа скорости k распада непредельных соединений биодизеля изменяется в пределах

от 0,1 до 0,25ч⁻¹. Это свидетельствует о протекании процесса в переходной области. В наблюдаемую константу скорости входит как истинная константа скорости, так и коэффициент массопередачи кислорода в жидкую фазу. В процессе исследования так же учитывали влияния концентрации катализатора (рис. 2) в реакционной смеси.

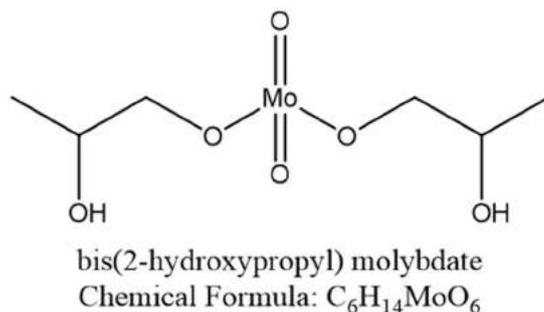


Рис. 2. Катализатор окисления биодизеля

В основе исходной модели для исследуемого процесса был принят механизм радикального окисления непредельных углеводородов общем [1, 4] и окисления циклогексена до эпоксидов при катализе молибденом [2, 3]. Взяв за основу данные работы, была предложена схема превращений и основные реакции процесса (рис. 3).

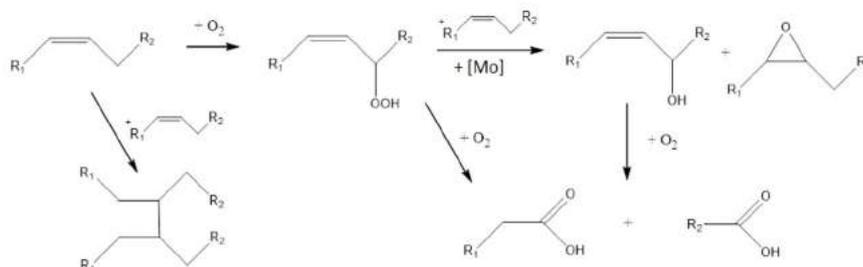


Рис. 3. Схема превращения биодизеля

В результате проделанной аналитической и экспериментальной работы по окислению биодизеля и эпоксидированию была предложена предполагаемая схема процесса. По предложенной схеме были определены основные продукты реакции, различными физико-химическими методами и инструментальными методами анализа, такими как газовая хроматография – масс спектрометрия, ИК-спектроскопия, ядерный магнитный резонанс.

Определены основные параметры управления процессом, такие как диспергирование воздуха в объеме реакционной массы, необходимый расход воздуха, необходимая концентрация катализатора и инициатора, температура процесса.

По полученным экспериментальным зависимостям расходованию компонентов планируется построить кинетическую модель, для масштабирования процесса и проведения пилотных испытаний. Для наработки продукта необходимого качества. Данный продукт может быть использован в качестве пластификаторов ПВХ [5], активного компонента для ингибиторов коррозии или полупродукта получения S- и N-содержащих соединений.

Литература

1. Jitendra K. Satyarthi, D. Srinivas. // Selective epoxidation of methyl soyate over alumina-supported group VI metal oxide catalysts. // Applied Catalysis A: General 2011 Vol. 401, p.189–198.
2. SyniaFigueiredo, Ana C. Gomes // Bis (pyrazolyl) methanetetra carbonyl -molybdenum(0) as precursor to a molybdenum(VI) catalyst for olefin epoxidation // Journal of Organometallic Chemistry 723 2013 p.56-64
3. Крылов И.А. Литвинцев И.Ю. Сапунов В.Н. Лебедев Н.Н. Кинетика и механизм жидкофазного окисления циклогексена//КИНЕТИКА и КАТАЛИЗ; – Том XXIII; – вып. 4; – 1982.
4. Жидкофазное окисление непредельных соединений / Рубайло В.Л. Маслов С.А. – М.: Химия, 1989 – 224 с.
5. Пат 2581051 РоссияМКИ С07D303/04; С07D301/06.Способ получения пластификаторов, Сапунов В.Н., Кустов А.А., Кузнецова И.В., Макарова Е.М., Кулажская А.Д., Юдаев С.А., Воронов М.С., Чепелкина Н.В., Сучков Ю.П. - Заявл. 20.04.2015, № 2015114609/04. Оpubл. 10.04.2016, Бюл. № 10. Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» (РХТУ им. Д. И. Менделеева), 2016