Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 3

УДК 66.08

ЭКСТРАКЦИЯ В ЭМУЛЬСИОННОМ РЕЖИМЕ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТАНОЛОМ ИЛИ ЭТАНОЛОМ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

© И. А. Пермякова, В. В. Вольхин, О. С. Медведева

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29 E-mail: permyakova-i88@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 июля 2019 г. После доработки 14 ноября 2019 г. Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Исследованы закономерности процесса экстракции высших жирных кислот из растительных масел метанолом и этанолом применительно к производству сложных эфиров жирных кислот. Установлены основные факторы, определяющие параметры экстракционных систем в условиях равновесия. Оценка влияния состава гетерогенных систем на результаты процесса экстракции стала возможной при выполнении расчетов фазовых равновесий в них с использованием модифицированного метода моделирования. Осуществлена интенсификация процесса экстракции за счет перевода в эмульгированное состояние гетерогенной экстракционной системы, что позволило существенно повысить удельную площадь контакта фаз. За время эмульгирования в течение 1 мин достигнуты равновесные показатели процесса экстракции. При осуществлении процессов эмульгирования и самопроизвольного расслаивания эмульсии в оптимальных условиях удалось завершить операцию экстракции в период не более 30 мин. Для глубокой очистки масел применена двух-трехстадийная экстракции. Рекомендации по использованию экстракции в эмульсионном режиме апробированы в ходе получения сложных эфиров при переработке опытной партии жиросодержащих отходов, включающих примесь свободных жирных кислот.

Ключевые слова: экстракция; эмульгирование; эмульсия; поверхность раздела фаз; высшие жирные кислоты; триглицериды; спирты

DOI: 10.31857/S0044461820030159

Переработка отходов производства как вторичного сырья для получения товарных продуктов приобретает все большее распространение. Жиросодержащие отходы могут стать возобновляемым вторичным сырьем для получения сложных эфиров жирных кислот и низкомолекулярных спиртов [1–4], а также стать частичной заменой рапсового, подсолнечного и других растительных масел при производстве энергоносителей. Однако себестоимость биодизеля, произведенного на базе отходов, пока превышает его текущую рыночную стоимость, поэтому важен поиск новых технологий его производства.

Основным источником жиросодержащих отходов являются пищевые производства, использующие растительные масла при повышенных температурах в присутствии влаги, что приводит к гидролизу три-

глицеридов и накоплению примеси свободных жирных кислот, которые не позволяют перерабатывать образующиеся отходы в сложные эфиры по традиционной технологии переэтерификации с щелочным катализатором.

Существуют разные варианты переработки сырья, содержащего примесь жирных кислот. Очевидным вариантом является удаление жирных кислот из состава жиросодержащих отходов. Предлагается, например, метод осаждения высших жирных кислот щелочами, позволяющий очистить от них масло [5]. Но удаляемые при этом жирные кислоты исключаются из дальнейшей переработки в сложные эфиры. При использовании метода отгонки жирных кислот с паром, даже в условиях пониженного давления, требуется повышение температуры до 200°С, что

426 Пермякова И. А. и др.

значительно увеличивает энергетические затраты на процесс очистки масла [6, 7]. Другой технологический подход предусматривает осуществление двухстадийного процесса, включающего кислотно-катализируемую этерификацию жирных кислот в масляной фазе на первой стадии и щелочно-катализируемую переэтерификацию триацилглицеридов на второй [8, 9]. Однако в ходе реакции этерификации в реакционной смеси накапливается вода, а это недопустимо для последующей реакции переэтерификации. Необходимость обезвоживания реакционной смеси и смены катализаторов существенно затрудняют освоение этой технологии.

Для усовершенствования технологии переработки жиросодержащих отходов с примесью свободных жирных кислот целесообразно осуществить извлечение жирных кислот из смеси с триглицеридами экстракцией этанолом или метанолом и далее провести раздельно кислотно-катализируемую переэтерификацию выделенных кислот и щелочно-катализируемую переэтерификацию триглицеридов, освобожденных от примеси жирных кислот. На конечной стадии очистки содержание жирных кислот в масляной фазе не должно быть выше уровня 0.5-1.0 мас%. В этом варианте технологии спирт (метанол или этанол) используется не только при экстракции. Он же является реагентом для реакций этерификации и переэтерификации, а продукт у этих реакций один и тот же сложный эфир. Теоретический анализ процессов, составляющих такую технологию, свидетельствует о необходимости управления фазовым состоянием технологических систем на разных стадиях процесса: гетерогенное состояние на стадии экстракции, гомогенное на стадии этерификации и гомогенное/ гетерогенное при получении и разделении продуктов обеих реакций. Экстракция в подобных системах характеризуется как медленный процесс — до 14 ч требуется только для одной ступени [10]. При глубокой очистке масел от примеси жирных кислот обычно требуется несколько ступеней экстракции. Применение этого варианта технологии переработки жиросодержащих отходов становится возможным при условии существенного сокращения времени, необходимого для экстракции. Для решения этой задачи предложено экстракцию жирных кислот из масляной фазы метанолом или этанолом проводить в эмульсионном режиме, который позволяет увеличить площадь поверхности раздела фаз и соответственно повысить скорость процесса экстракции.

Целью данного исследования являлась разработка оптимальных условий интенсификации процесса экстракции жирных кислот из жиросодержащих отходов.

Экспериментальная часть

Для проведения экстракции в сосуд объемом 100 мл помещали растительное масло, жирные кислоты и спирт (метанол или этанол) в заданном соотношении. Эмульгирование осуществляли с помощью верхнеприводной мешалки марки WiseStir HT50DX с использованием пропеллерной насадки диаметром 0.05 м. Непосредственно после завершения эмульгирования производилась фотосъемка образовавшейся эмульсии. Обработка фотографий и определение размера капель осуществлялись с использованием программ Adobe Photoshop CS5 и JMicroVision.

После прекращения эмульгирования происходило самопроизвольное расслаивание системы, и в каждой из образовавшихся фаз определяли суммарное содержание свободных жирных кислот, для этого использовали методику определения кислотного числа по ГОСТ Р 52110–2003 «Масла растительные. Методы определения кислотного числа».

Состав углеводородных радикалов триглицеридов и жирных кислот устанавливали с помощью метода газовой хроматографии по ГОСТ 31663—2012 «Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот» после перевода анализируемых компонентов в метиловые эфиры жирных кислот согласно ГОСТ 31665—2012 «Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот». Для выполнения анализа использовали газовый хроматограф Кристалл 5000.2 (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с капиллярной колонкой НР FFAP 50 м × 0.32 мм × 0.5 мкм и пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель — гелий.

Абсолютизированные спирты получали согласно методике ГОСТ 31665–2012 «Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот» путем перегонки с прокаленным оксидом кальция.

Для приготовления навесок использовали весы марки A&D GR200, точность измерения ± 0.001 г.

Основные использованные реактивы: рафинированное подсолнечное масло, ТАG_{Sun}; коммерческий препарат олеиновой кислоты, OlA₇₁ (Sigma-Aldrich), включающий олеиновую кислоту в качестве основного компонента; стеариновая кислота, StA₆₁ (Sigma-Aldrich); лауриновая кислота, LaurA₉₈ (Sigma-Aldrich); спирты, AlcOH: метанол, MeOH (х.ч., ЗАО «Вектон»), этанол медицинский, EtOH 95%. Подстрочный индекс указывает на содержание основ-

Состав основных компонентов, использованных в работе, по данным газохроматографического анализа							
	Содержание, мас%						
Компонент Жирнокислотный состав*	жиросодерж	ащие отходы	коммерческие препараты				
	TAG _{Waste}	FFA _{Waste}	TAG _{Sun}	OlA ₇₁			
Лауриновая (12.0)			0.4	3.5			
Миристиновая (14.0)		_		0.3			
Пальмитиновая (16.0)	4.2	3.9	7.3	5.6			
Стеариновая (18.0)	0.1	0.1	4.9	1.7			
Пальмитолеиновая (16.1)	0.2	0.1		7.0			
	1	I	l .				

64.4

18.4

10.4

0.7

1.4

0.2

65.8

19.1

9.1

0.5

1.1

0.3

22.8

63.2

1.4

71.1

9.0

1.8

 Таблица 1

 Состав основных компонентов, использованных в работе, по данным газохроматографического анализа

ного компонента в препарате, мас%. Также использована опытная партия жиросодержащих отходов, полученная из рапсового масла. Полный состав TAG_{Sun} , OlA_{71} и отходов приведен в табл. 1.

Олеиновая (18.1)

Линолевая (18.2) Линоленовая (18.3)

Бегеновая (22.0)

Эруковая (22.1)

CFFA, Mac%

Неидентифицированные

Обсуждение результатов

Равновесные параметры для экстракционных систем. Операция экстракции жирных кислот из масляной фазы метанолом или этанолом включена как стадия в технологию переработки жиросодержащих отходов. Для ее осуществления использована двухфазная трехкомпонентная система типа TAG-FFA-AlcOH, где AlcOH = MeOH, EtOH, в которой две фазы образуются по причине ограниченной взаимной растворимости ТАG и AlcOH, при этом жирные кислоты растворяются в каждой из фаз гетерогенной системы. Выбранные спирты являются одновременно реагентами для получения метиловых или этиловых эфиров жирных кислот. Поскольку технологическая операция экстракции проводится в эмульсионном режиме, она включает в себя перевод системы в эмульгированное состояние и одновременное с ним извлечение жирных кислот из масляной фазы в спиртовую, далее предусматривается самопроизвольное расслаивание эмульсии на масляную и спиртовую фазы. На этой стадии лишь процесс эмульгирования требует принудительного перемешивания.

Поддержание системы в гетерогенном состоянии — важное условие для осуществления процесса экстракции. В то же время компонентный состав систем влияет на их фазовое состояние, а также на результаты процесса экстракции. Поэтому задача выбора условий для проведения экстракции и прогноза ее результатов осложняется тем, что жиросодержащие отходы являются сырьем переменного состава, зависимым прежде всего от различия углеводородных радикалов триглицеридов масел и жирных кислот, и это влияет на их растворимость в спиртах. Изменяется также содержание жирных кислот в жидких фазах системы в результате самой экстракции, что особенно важно учитывать при проектировании ее в многоступенчатом варианте. На результаты экстракции влияет и температура. Востребованность расчета технологических параметров экстракции в этих условиях привела к необходимости моделирования фазового состояния в системах типа TAG-FFA-AlcOH.

Для выполнения расчетов выбрана модель UNIFAC, которая наиболее широко используется при решении задач по моделированию фазовых равновесий в системах органических неэлектролитов [11, 12]. Практика применения модели для расчета фазовых равновесий в системах, содержащих триглицериды, высшие жирные кислоты и спирты, показала серьезные отклонения расчетных данных от экспериментальных, так как алгоритм расчета не

^{*} Содержание индивидуальных жирных кислот дано в мас% к сумме жирных кислот, входящих в состав триглицеридов (TAG_{Waste}), или к сумме свободных жирных кислот (OlA₇₁, FFA_{Waste}).

428 Пермякова И. А. и др.

учитывает, например, проявление межмолекулярных взаимодействий углеводородных радикалов триглицеридов и жирных кислот [13]. В рамках развития этой модели нами разработана методика адаптации алгоритма для расчета фазовых равновесий в системах высокомолекулярных органических неэлектролитов, позволяющая учесть межмолекулярные взаимодействия, зависимые от длины углеводородных радикалов, наличия в них двойных связей, а также проявления водородных связей между функциональными группами компонентов. Учет вклада этих взаимодействий в формирование фазового состояния систем и использование возможности представления смесей однотипных веществ в виде интегральных компонентов позволили значительно повысить точность расчетов для таких систем [14]. В результате математического моделирования на основе данных о составе исходных компонентов вычислены составы равновесных фаз при разных температурах и далее при использовании полученной базы данных расчетным путем определены технологические параметры: составы равновесных фаз при экстракции, значения коэффициентов распределения жирных кислот между фазами, требуемое количество экстрагента и число ступеней экстракции, необходимые для достижения заданного уровня очистки масла от примеси жирных кислот, селективность спиртов как экстрагентов и некоторые другие параметры, а также построена фазовая диаграмма системы, используемой при переработке реальной партии жиросодержащих отходов. Расчет параметров процесса экстракции проведен по стандартным методикам [15]. Аналогичным путем можно вычислить параметры процесса экстракции применительно к переработке жиросодержащих отходов другого состава.

В качестве примера на рис. 1 приведена фазовая диаграмма системы ТАG_{Sun}—OlA₇₁—EtOH, полученная как расчетным, так и экспериментальным путем. Близость бинодалей и нод, полученных экспериментальным и расчетным методами, подтверждает адекватность предложенного алгоритма расчета. Расчет можно проводить для разных температур и составов системы. Из фазовой диаграммы следуют диапазоны составов, ограничивающих существование гетерогенной системы, необходимой для осуществления процесса экстракции, а также появляется возможность определить параметры процесса экстракции и провести полный расчет материального баланса одно- или многоступенчатой экстракции.

Расчет теоретического числа ступеней экстракции для достижения заданной глубины очистки масляной фазы от примесей жирных кислот предполагает до-

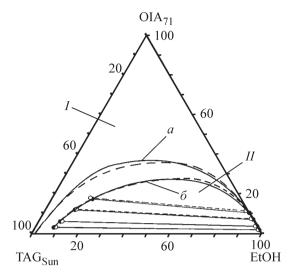


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы TAG_{Sun} -OlA₇₁- EtOH при 30 (*a*) и 70°C (*б*).

Область: I — гомогенная, II — гетерогенная. Сплошная линия — эксперимент, штриховая линия — расчет.

стижение равновесного состояния системы на каждой ступени экстракции. Но реальные результаты экстракции могут отличаться от идеальных прежде всего по причине недостижения равновесного состояния системы при экстракции. Важным параметром, позволяющим оценить степень приближения экстракционной системы к состоянию равновесия, является коэффициент распределения жирных кислот между спиртовой и масляной фазами $K_{\rm FFA}$, расчет которого проводится при использовании значений молярных концентраций свободных жирных кислот в каждой из фаз.

Для вычисления величины K_{FFA} используются данные по составу равновесных фаз, полученные по результатам моделирования, и расчетные данные сравниваются с экспериментальными.

В качестве примера получения необходимых технологических параметров процесса экстракции в табл. 2 приведены результаты расчета значений коэффициента распределения жирных кислот между фазами $K_{\rm FFA}$ для системы ${\rm TAG_{Sun}}$ — ${\rm FFA}$ — ${\rm EtOH}$, где ${\rm FFA}$ — коммерческие препараты, представляющие собой смеси жирных кислот, их вводили в систему в количестве 10 мас%. Приведенные значения получены на основе фазовых диаграмм, рассчитанных с помощью метода моделирования с использованием модифицированного алгоритма расчета.

Приведенные значения K_{FFA} показывают, что извлечение жирных кислот из масляной фазы в спиртовую зависит от длины их углеводородного радикала и количества двойных связей. Жирные кислоты с

Таблица 2
Коэффициенты распределения жирных кислот K_{FFA}
в системах TAGsun-FFA-EtOH

Смесь жирных кислот	Температура, °С	$K_{ m FFA}$	
LaurA ₉₈		1.61 ± 0.05	
StA ₆₁	70	0.55 ± 0.03	
OlA ₇₁	$\left.\right\rangle$ 70	0.59 ± 0.02	
OlA ₆₆		0.64 ± 0.02	
OlA ₇₁	30	0.43 ± 0.02	
OlA ₇₁	50	0.51 ± 0.03	
OlA ₇₁	70	0.59 ± 0.02	

более коротким углеводородным радикалом (LaurA₉₈) извлекаются эффективнее в спиртовую фазу, чем кислоты с большим числом атомов углерода в радикале. Повышение температуры благоприятно влияет на коэффициент распределения жирных кислот, но снижает селективность этанола, что характеризует повышенные потери масла при экстракции за счет его частичного перехода в спиртовую фазу. В табл. 2 в качестве примера приведены расчетные данные для систем, включающих подсолнечное масло и соответствующий ему набор жирных кислот, но аналогичные данные можно получить для любого состава жиросодержащих отходов. Таким образом, по результатам расчета можно выбрать температуру для проведения экстракции, а также оценить степень извлечения жирных кислот из масляной фазы в спиртовую при переработке отходов разного состава.

Влияние примеси воды, которая может содержаться в спиртах, на распределение жирных кислот между фазами оценивали экспериментально. Подробная оценка вышеуказанных факторов проводилась на примере этанола, обладающего высокой гигроскопичностью. На рис. 2 приведено изменение равновесного коэффициента распределения жирных кислот между спиртовой и масляной фазами в зависимости от влажности этанола.

При использовании обезвоженного этанола $(c_{\rm H2O}=0\%)$ достигается наибольший коэффициент распределения жирных кислот между фазами $(K_{\rm FFA}=1.26\pm0.03)$. С увеличением доли воды в спирте наблюдается уменьшение коэффициента распределения жирных кислот, что свидетельствует о возрастании их доли в масляной фазе. Вода и жирные кислоты имеют низкую взаимную растворимость, вследствие чего жирные кислоты высаливаются из спиртовой фазы при наличии в ней воды, что и приводит к снижению коэффициента распределения.

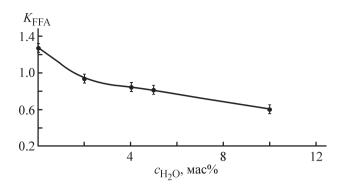


Рис. 2. Зависимость равновесного коэффициента распределения жирных кислот от концентрации воды в этаноле в системе TAG_{Sun} — OlA_{71} —EtOH при общем содержании в системе OlA_{71} 10 мас%, $T=25^{\circ}C$.

В реальных технологических процессах сложно сохранить этанол в обезвоженном состоянии, поэтому для целей практического применения наиболее актуально рассматривать использование продукта ректификации этанола с содержанием основного вещества 95-96%. При его использовании в качестве экстрагента возможный коэффициент распределения жирных кислот составляет $(0.81-0.84) \pm 0.05$. В случае решения задачи глубокой очистки растительного масла от примеси жирных кислот целесообразно на последней ступени экстракции использовать обезвоженный этанол ($K_{\text{FFA}} = 1.26 \pm 0.03$). В этом случае при относительно небольшом расходе этанола удается осуществить экстракцию жирных кислот до низкого уровня их содержания в масле (<1 мас%). При изложении результатов следующих экспериментов их сопровождали данными о содержании воды в использованном этаноле.

Рассмотренные выше данные характеризуют условия проведения экстракции с позиций равновесных параметров, а определению роли кинетических параметров в этом процессе посвящен следующий раздел.

Кинетические параметры процесса экстракции. Экстракция жирных кислот из масляной фазы спиртом обычно является медленным процессом. Так, экстракцию жирных кислот этанолом, не предусматривающую контроль достижения равновесных значений коэффициента распределения K_{FFA} , осуществляли за 14 ч [10]. Эксперимент был повторен в данной работе, но процесс экстракции интенсифицировали за счет перемешивания обеих находящихся в контакте фаз, а именно: верхнюю и нижнюю фазы перемешивали раздельно со скоростями 50 и 80 об мин $^{-1}$ соответственно, что должно было устранить внешнедиффузионные ограничения, но сохранить плоской границу раздела фаз, ее площадь составила 35.3 см^2 .

Пермякова И. A. и др.

Это позволило сократить время, необходимое для достижения равновесного значения $K_{\rm FFA}$, почти до 2 ч. Но продолжительность экстракции еще остается излишне высокой, что особенно неблагоприятно для проведения многоступенчатой экстракции. Поэтому был осуществлен переход к экстракции в эмульсионном режиме.

В эксперименте без эмульгирования использован обезвоженный (абсолютный) этанол, обладающий высокой гигроскопичностью, и за продолжительный период экстракции произошла абсорбция воды из воздуха. Это проявилось в уменьшении коэффициента распределения до $K_{\rm FFA} = 1.01 \pm 0.03$, что соответствует равновесному коэффициенту распределения при влажности этанола 1.7-1.8 мас%.

Экстракция в эмульсионном режиме. Для перевода экстракции в эмульсионный режим требуется осуществить эмульгирование системы с помощью механического перемешивания гетерогенной смеси компонентов. Эмульгирование позволяет ускорить экстракцию жирных кислот из масляной фазы в спиртовую за счет создания высокой удельной площади контакта фаз, и далее система, оставленная в покое, самопроизвольно расслаивается на две объемные жидкие фазы.

При осуществлении операции экстракции в эмульсионном режиме проводили оценку величины достигнутой поверхности раздела фаз. В условиях эксперимента образуется эмульсия спирта в масле, и ее можно отнести к типу обратных эмульсий.

Для оценки удельной площади раздела фаз для системы в эмульсионном состоянии определяли распределение капель эмульсии по размерам, используя метод микрофотографии. Типичная микрофотография эмульсии сразу после окончания перемешивания представлена на рис. 3, а. По экспериментальным данным для экстракции в эмульсионном состоянии

достаточно 1 мин, чтобы достигнуть значений $K_{\rm FFA}$, близких к равновесным: $K_{\rm FFA}=1.26\pm0.03$. Таким образом, на стадии эмульгирования фактически завершается и процесс экстракции. Без применения дополнительных стабилизаторов эмульсии в системах типа TAG-FFA-AlcOH диспергированная смесь не проявляет особой устойчивости и быстро расслаивается на масляную и спиртовую фазы, что соответствует решению поставленной задачи. Поэтому процесс перемешивания прекращают и систему оставляют в покое. Капли эмульсии спирта в масле, обладающие меньшей плотностью, всплывают, укрупняются за счет коалесценции и образуют верхний слой расслаивающейся системы (рис. 3, 6, 6).

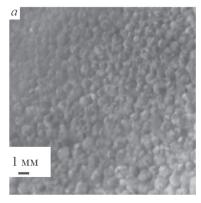
При определении размера капель эмульсии приняты допущения, что изображение, полученное после короткого времени подготовки пробы к фотосъемке (5–10 с), отражает картину на момент образования эмульсии и, кроме того, зафиксированный на изображении фрагмент поля эмульсии соответствует состоянию диспергированной системы во всем ее объеме.

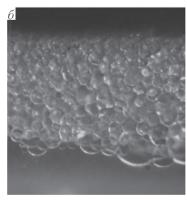
Средний объемно-поверхностный диаметр капель эмульсии вычисляли по уравнению [16]

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2},\tag{1}$$

где d_i — диаметр капли; n_i — число капель, имеющих диаметр d_i .

В качестве примера на рис. 4 приведены гистограммы распределения капель по размерам для эмульсий, полученных при разных скоростях перемешивания смесей компонентов системы ТАG_{Sun}—OlA₇₁—EtOH при 25°C. Гистограммы построены на основе данных, полученных при обработке фотографий поля эмульгированной фазы, попавшего в кадр съемки. Для каждого размерного интервала вы-





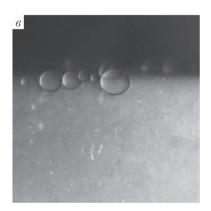


Рис. 3. Фотографии эмульсии, образованной в системе TAG_{Sun} — OlA_{71} —EtOH, при 25°C. a — по завершении стадии эмульгирования, δ — в середине стадии расслаивания, δ — в конце стадии расслаивания.

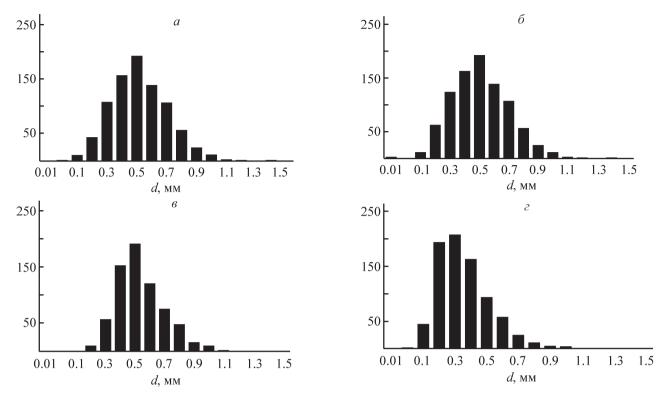


Рис. 4. Распределение капель по размерам для системы TAG_{Sun} –Ol A_{71} –EtOH при 25°C, исходном содержании жирных кислот в масляной фазе 10 мас%.

Скорость перемешивания (об·мин $^{-1}$): a = 120, $\delta = 150$, $\epsilon = 175$, $\epsilon = 200$.

числены средние значения объема капли эмульсии и ее площади. Суммарное значение каждой из этих величин позволяет определить общий объем и общую площадь всех капель эмульсии в поле съемки. Применительно к рассмотренному примеру общая площадь эмульсии равна 0.24 м², удельная площадь эмульсии, отнесенная к объему диспергированной фазы, составила 4910 м²·м⁻³.

Представленные на рис. 4 гистограммы иллюстрируют характерную для эмульсий данного типа зависимость размера капель от интенсивности процесса перемешивания при эмульгировании. В условиях повышения скорости перемешивания распределение капель смещается в сторону меньших размеров, что особенно заметно при скоростях выше 175 об мин⁻¹.

При организации многоступенчатого процесса необходимо учитывать, что на завершающих ступенях экстракции концентрация жирных кислот становится низкой, и это может отразиться на эффективности процесса эмульгирования и величине площади контакта фаз. В табл. 3 приведены значения параметров образующейся эмульсии, таких как средний объемно-поверхностный диаметр капель d_{32} , общая удельная площадь контакта фаз в образце эмульсии, коэффициент распределения K_{FFA} . Данные параме-

тры получены при разных условиях эмульгирования, варьировали скорость перемешивания, температуру, концентрацию смеси жирных кислот $c_{\mathrm{OlA}_{71}}$ и соотношение $\mathrm{TAG}_{\mathrm{Sun}}$:EtOHabs.

Интенсивное перемешивание эмульсии лопастной мешалкой в течение 1 мин в интервале скоростей 125–250 об мин⁻¹, что соответствует критерию Рейнольдса (Re) 790-1200, рассчитанного по методике [16], формирует мелкодисперсную эмульсию со средним размером капель 0.41-0.65 мм, при этом создается поверхность контакта фаз, достаточная для достижения равновесного состояния в системе. Даже при наименьшей из скоростей перемешивания 125 об мин⁻¹ в течение 1 мин коэффициент распределения достигает значения $K_{FFA} = 1.22 \pm 0.03$, что близко к равновесному ($K_{\text{FFA}} = 1.26 \pm 0.03$) для абсолютизированного спирта. Таким образом, рекомендованный для осуществления экстракции режим эмульгирования характеризуется перемешиванием в течение 1 мин при скоростях от 125 об·мин⁻¹ и выше $(Re \ge 790).$

Увеличение концентрации жирных кислот приводит к образованию эмульсии, характеризующейся меньшим размером капель и как следствие более развитой поверхностью контакта фаз, что благоприятно

432 Пермякова И. А. и др.

Условия получения эмульсии				Параметры эмульсии			
скорость перемешивания, об \cdot мин $^{-1}$	концентрация OlA ₇₁ , мас%	T, °C	соотношение TAG:EtOHabs, мас	диаметр ка- пель d_{32} , мм	общая площадь контакта фаз, м ²	удельная пло- щадь контакта, м ² ·м ⁻³	K _{FFA} *
125				0.65	0.20	4060	1.22
150				0.65	0.20	4080	1.22
175	10	25	1:1	0.63	0.24	4910	1.22
200				0.50	0.30	6160	1.13
250				0.41	0.37	7480	1.26
	1.0		[]	0.96	0.16	3350	1.17
	2.5			0.85	0.18	3770	1.03
175	5.0	25	$ \rangle$ 1:1 \langle	0.84	0.18	3780	1.26
	7.5			0.65	0.24	4800	1.07
	10.0			0.63	0.24	4910	1.22
175	10	25	$\left \right\rangle = \left \right\rangle$	0.63	0.24	4910	1.22
	10	70		1.29	0.12	2430	1.26
175	10	25 {	1:1	0.63	0.24	4910	1.22
1/3	10	23 \	1	10.5	0.00	1240	1 00

1.05

1:3

для экстракции. Жирные кислоты, обладающие амфифильной природой (неполярный углеводородный радикал и полярная карбоксильная группа), могут концентрироваться на поверхности раздела фаз и выполнять роль эмульгатора, способствующего образованию мелкодисперсной эмульсии. Однако даже при низких концентрациях жирных кислот в смеси компонентов, что характерно для последних ступеней экстракции, сохраняется возможность получения достаточно высокой удельной поверхности раздела фаз (выше 3000 м $^2 \cdot м^{-3}$). Коэффициент распределения жирных кислот при этом близок к равновесному $[K_{\text{FFA}} = (1.03 - 1.26) \pm 0.03]$, что подтверждает факт достижения дисперсности в смеси компонентов системы и соответственно создания развитой межфазной поверхности, достаточной для достижения фазового равновесия при перемешивании в течение 1 мин. Этот результат особенно важен для проведения многоступенчатой экстракции, а именно на последних ее ступенях.

Увеличение доли спирта в системе (TAG:EtOH = 1:3 по массе) при экстракции в эмульгированном состоянии приводит к существенному снижению поверхности контакта фаз, что связано прежде всего с изменением гидродинамических условий в системе при сохранении параметров мешалки. Для случая из-

бытка спирта коэффициент распределения, близкий к равновесному, достигается при соблюдении рекомендуемого режима Re = 790–1200. Применение избытка спирта может быть полезно для сокращения количества ступеней многоступенчатой экстракции, однако для регенерации спирта требуются дополнительные энергозатраты, и его общий расход на экстракцию целесообразно ограничивать.

1240

1.03

0.06

Кинетика процесса расслаивания при экстракции эксирных кислот. Эмульсия, включающая триглицериды масел, свободные жирные кислоты и спирты, является неустойчивой и самопроизвольно расслаивается. В ходе расслаивания происходит коалесценция капель эмульсии, что проявляется на диаграммах в существенном смещении распределения капель по размерам в сторону их укрупнения (рис. 5).

Несмотря на то что жирные кислоты выполняют роль эмульгатора, полученная эмульсия при отстаивании быстро расслаивается. В приведенном примере (рис. 5) выявлен уникальный вариант условий экстракции (массовое соотношение TAG_{Sun}:EtOH составляет 1:0.78, температура 25°С, концентрация жирных кислот 10 мас%), при котором расслаивание завершается за 1 мин, что в сумме с временем эмульгирования составляет 2 мин. При изменении условий время расслаивания также изменяется.

^{*} Средняя абсолютная погрешность для K_{FFA} составила ± 0.03 .

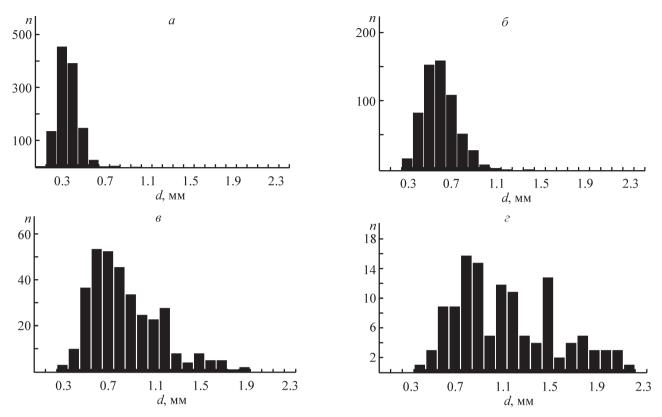


Рис. 5. Распределение капель по размерам в образцах эмульгированной системы TAG_{Sun} — OlA_{71} —EtOH, T=25°C. Время с начала стадии расслаивания (c): a - 10, $\delta - 20$, s - 30, $\varepsilon - 40$.

Рассмотренные выше системы представляли собой образец обратной эмульсии типа «спирт в масле». Но в данных системах тип эмульсии может изменяться при изменении соотношения масла и спирта. Экспериментально установлено, что эмульгированная система при массовом соотношении масло:спирт в диапазоне 1:0.32-1:1 представляет собой обратную эмульсию, а при избытке спирта вплоть до 1:18 она становится эмульсией прямого типа. При увеличении доли спирта в системе изменяются ее вязкостные свойства, а также гидродинамические характеристики в условиях сохранения режима перемешивания. Поэтому в этих условиях для достижения равновесного состояния можно рекомендовать использование режимов перемешивания повышенной интенсивности (Re = 1200-8100), но увеличение интенсивности перемешивания приводит к снижению размера капель эмульсии (табл. 3), что может стабилизировать ее и соответственно увеличить время расслаивания.

При разных условиях процесса экстракции суммарное время эмульгирования и расслаивания системы может составлять от 1.5–2.0 мин до нескольких часов. В данной работе проведена оптимизация условий осуществления операции экстракции при заданной ее продолжительности не более 25–30 мин

(табл. 4). Приведенные данные соответствуют рекомендованной интенсивности перемешивания (Re = 1200-8100).

Таким образом, соблюдение рекомендуемых температурно-концентрационных условий экстракции позволяет осуществить технологическую операцию экстракции за время не более 25–30 мин, т. е. существенно меньшее, чем при экстракции с плоской поверхностью раздела фаз. При этом не рекомендуется использовать при экстракции избыток этанола, близ-

Таблица 4Температурно-концентрационные условия ускоренной экстракции в системе TAG-OlA₇₁-EtOH

Температура, °С	Соотношение TAG:EtOH, мас.
25	1:0.78-1:0.89
30	1:0.44-1:0.89
40	1:0.56–1:1.62
50	1:0.56–1:2
60	1:0.56–1:9
70	1:0.32–1:18

Я Пермякова И. A. и др.

кий по значениям к правому краю интервала (табл. 4), что благоприятно для рентабельности производства. При выборе температуры необходимо исходить из принципа оптимизации. Для низких температур характерен узкий диапазон оптимальных соотношений, обеспечивающих расслаивание эмульгированной системы при экстракции, что ограничивает возможности использования технологии, в то время как при температурах 40–50°С расширяется диапазон возможных соотношений компонентов.

Экстракция метанолом. Закономерности кинетики процессов эмульгирования и расслаивания в системах с метанолом аналогичны по характеру соответствующим зависимостям для систем, включающих этанол. Количественные параметры экстракции жирных кислот метанолом определяли в следующих условиях получения эмульсии: перемешивание в течение 1 мин при скорости вращения мешалки 200 об мин $^{-1}$, исходном содержании смеси жирных кислот в масле 10 мас%. При использовании товарного метанола без дополнительной осушки равновесный коэффициент распределения достигает значения $K_{\text{FFA}} = 1.06 \pm 0.02$ (T = 25°C). В оптимальных условиях значения K_{FFA} приближаются к его равновесному значению (табл. 5).

Указанные условия эмульгирования позволяют достигнуть значений коэффициента распределения жирных кислот между фазами масла и метанола, близких к равновесному значению (табл. 5). Увеличение содержания примеси воды в метаноле по аналогии с этанолом способствует уменьшению коэффициента распределения жирных кислот между спиртовой и масляной фазами. Время расслаивания смеси для указанных условий составляет не более 2 мин.

Аналогично системам, включающим этанол, увеличение доли метанола в системе приводит к изменению гидродинамических характеристик при перемешивании, что проявляется уже при массовом соотношении компонентов ТАG:МеОН = 1:2. Аналогично были определены оптимальные диапазоны соотношений триглицеридов и метанола, которые позволяют осуществить экстракцию за время не более 25–30 мин при эмульгировании в условиях интенсивного перемешивания, Re = 8100. При разных температурах они составляют: 30°С — 1:0.56–1:1, 40°С — 1:0.34–1:2, 50°С — 1:0.34–1:6.

Осуществление операции экстракции жирных кислот в эмульсионном режиме при переработке жиросодержащих отходов. Рекомендации по проведению экстракции в эмульсионном режиме жирных кислот из растительных масел низкомолекулярными спиртами апробированы при переработке опытной партии жиросодержащих отходов, полученных на основе рапсового масла. В качестве эксперимента при получении эфиров жирных кислот выбран метанол как более дешевый экстрагент по сравнению с этанолом. Основной целью этапа экстракции жирных кислот является очистка масла до остаточного содержания свободных жирных кислот 0.5–1 мас%. Очищенное масло может быть переэтерифицировано

 Таблица 5

 Зависимость параметров экстракции от условий эмульгирования в системе TAG-OlA₇₁-MeOH

	Условия эмульгирован	Параметры эмульсии		
температура, °С	соотношение TAG:MeOH	содержание воды $c_{ m H_2O}$, мас%	продолжительность расслаивания, мин	$K_{\mathrm{FFA}}*$
25			1.10	0.97
30	1.1		1.15	0.93
40	1:1	0	0.73	0.96
50			0.66	1.01
25	1:1	$\left. \left. \left. \right\rangle \right. \right. = \left. \left. \left. \left. \left. \right\rangle \right. \right. \right. \right. \left. \left. \left. \left. \left. \left. \left. \right\rangle \right. \right. \right. \right. \right. \right. \left. \left.$	1.10	0.97
23	1:2	$\left \right\rangle$	0.92	0.57
25 1:1	0	1.10	0.97	
	1.1	2	1.00	0.97
		4	0.83	0.69
		6	0.52	0.48
25	TAG:EtOH 1:1	0	1.50	1.13

^{*} Средняя абсолютная погрешность для K_{FFA} составила ± 0.02 .

известным методом в сложные эфиры жирных кислот [17], а полученный экстракт жирных кислот переработан в эфиры методом кислотно-катализируемой этерификации, при этом утилизируется избыточный спирт, используемый при экстракции [18].

При переработке опытной партии жиросодержащих отходов (табл. 1) использовали известный метод предподготовки сырья [19].

Для осуществления расчета данных фазового состояния экстракционной системы (рис. 6) и параметров операции экстракции жирных кислот из жиросодержащих отходов использовали модифицированную модель UNIFAC, с ее помощью построена фазовая диаграмма экстракционной системы. На основе фазовой диаграммы проведен также расчет параметров процесса многоступенчатой экстракции жирных кислот из жиросодержащих отходов метанолом.

Графический расчет проведен с использованием фазовой диаграммы системы TAGwaste-FFAwaste-МеОН (рис. 6), построенной на основе результатов моделирования. Для расчета приняли, что остаточный уровень жирных кислот в масле после экстракционной очистки должен составлять не более 1 мас%, а сама экстракция осуществляется с перекрестным током, т. е. на каждую ступень экстракции подается свежий экстрагент в соотношении TAG:MeOH = 1:1 по массе. В ходе расчета на основе графических зависимостей (рис. 6) были построены фигуративные линии и точки R_0 (исходная смесь), R_1 , R_2 , R_3 (промежуточный по составу и конечный рафинат), E_1 , E_2 , E_3 (промежуточные по составу и конечный экстракт). Необходимые согласно методике ноды $(R_1E_1, R_2E_2 \text{ и } R_3E_3)$ рассчитаны с помощью модифицированного алгоритма в рамках модели UNIFAC. Данные по составу фаз $(x_i, \text{ мас%})$ и массе рафината (R, мас%) и экстракта (E, мас%) получены для трехступенчатой экстракции перекрестным током при поступлении экстрагента на каждую ступень в соотношении TAG:MeOH по массе, равном 1:1, и температуре 50°C. Результаты

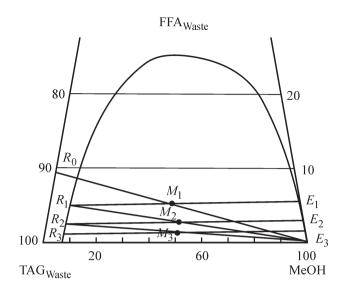


Рис. 6. Диаграмма для расчета многоступенчатой экстракции в системе TAG_{Waste} – FFA_{Waste} –MeOH при 50°C.

графического расчета отнесены к очистке 1 кг жиросодержащих отходов (табл. 6).

Согласно расчетным данным после третьей ступени экстракции концентрация жирных кислот в рафинате должна составлять 0.8 мас%, что соответствует принятому требованию по глубине очистки масляной фазы, поступающей на переэтерификацию. Из 1 кг жиросодержащих отходов можно получить рафинат в количестве 0.975 кг, примесь спирта в рафинате ожидается на уровне $x_3 = 7.4$ мас%.

Аналогичный расчет можно провести для системы с другими соотношениями спирта и масла. Так, например, для аналогичной системы TAG_{Waste} — FFA_{Waste} —MeOH при 50°C при подаче экстрагента в соотношении TAG_{Waste} :MeOH, равном 1:3 по массе на первой ступени и 1:1 на второй, по результатам расчетов требуется 2 ступени экстракции. Масло при этом можно очистить от жирных кислот до уровня 0.85 мас%.

В соответствии с результатами расчета для переработки реальной партии жиросодержащих отходов

 Таблица 6

 Составы фаз и количества рафината и экстракта при трехступенчатой экстракции жирных кислот метанолом

Номер ступени <i>i</i>	Состав фазы рафината, мас%			Состав фазы экстракта, мас%			Массы рафината и экстракта, кг	
	x_1	x_2	<i>x</i> ₃	x_1	x_2	<i>x</i> ₃	R	Е
1	90.4	1.7	8.0	0.7	1.4	97.9	1.022	0.884
2	91.8	1.2	7.0	0.6	1.0	98.4	0.983	0.945
3	91.9	0.8	7.4	0.4	0.7	98.9	0.975	0.914

^{*} *j*: *1* — TAG, *2* — FFA, *3* — MeOH.

Я Пермякова И. А. и др.

была выбрана трехступенчатая экстракция жирных кислот из отходов при 50°С, при этом на каждой ступени экстракции применялось эмульгирование системы в течение 1 мин при скорости перемешивания 175 об·мин⁻¹. Суммарная продолжительность операции эмульгирования и расслаивания на каждой из отдельных ступеней экстракции составила 2.1–7.2 мин. Общая продолжительность осуществления трехступенчатой экстракции с учетом вспомогательных стадий разделения фаз на лабораторной установке оказалась равной 24.3 мин. Конечная концентрация жирных кислот в очищенном масле снизилась до 0.9 мас%, что близко к расчетному значению 0.8 мас%. Экспериментальные данные оказались близки к расчетным.

Таким образом, при проведении операции экстракции в эмульсионном режиме с целью очистки растительных масел от жирных кислот удалось в 28–420 раз сократить продолжительность одностадийной экстракции, а при осуществлении двух-трехстадийной экстракции решить задачу очистки жиросодержащих отходов с содержанием жирных кислот, равным 10 мас%, до остаточного содержания жирных кислот ниже уровня 1 мас%. При этом экстракт жирных кислот и очищенное растительное масло стали пригодными для получения сложных эфиров.

Выводы

Решена задача удаления примеси свободных жирных кислот из отходов растительных масел экстракцией метанолом или этанолом, что позволяет получать сложные эфиры путем проведения кислотно-катализируемой реакции этерификации выделенных жирных кислот спиртами и щелочнокатализируемой реакции переэтерификации очищенных масел также спиртами. За счет проведения экстракции в эмульсионном режиме существенно сократилось время достижения равновесных условий. Установлено, что продолжительность расслаивания образующейся эмульсии сокращается при повышении температуры и при увеличении концентрации жирных кислот в масле. Оптимизация ряда факторов позволила ограничить время расслаивания эмульсий 25-30 мин. Показаны пути расчета равновесных параметров экстракции с помощью модифицированной модели UNIFAC.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Пермякова Ирина Александровна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0304-0692

Вольхин Владимир Васильевич, д.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6401-6958

Медведева Оксана Сергеевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7980-5538

Список литературы

- [1] Язмухамедова И. М., Воронов М. С., Джабаров Г. В., Калеева Е. С., Амирханов И. Р., Меньщикова А. А., Макарова Е. М. Получение функциональных производных метиловых эфиров жирных кислот // Успехи в химии и хим. технологии. 2017. Т. XXXI. № 12. С. 78–79.
- [2] Bolonio D., García-Martínez M.-J., Ortega M. F., Lapuerta M., Rodríguez-Fernández J., Canoira L.. Fatty acid ethyl esters (FAEEs) obtained from grapeseed oil: A fully renewable biofuel // Renewable Energy. 2019. V. 132. P. 278–283. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.010
- [3] Sun Y., Di G., Xia J., Wang X., Yang X., He S. Densities and excess molar volumes of methanol with three fatty acid methyl esters from 283.15 to 318.15 K.// Energy Procedia. 2018. V. 152. P. 143–148. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.09.072
- [4] Байботаева С. Е., Надиров К. С., Садырбаева А. С., Туребекова А. М., Бесбаева Н. А., Айкенова С. Ж. Модификация эфиров жирных кислот с целью повышения их деэмульгирующей способности // Знание. 2019. № 1–1. С. 86–92.
- [5] Пат. РФ 2258734 С1 (опубл. 2005). Способ рафинации растительного масла.
- [6] Пат. РФ 2256698 (опубл. 2005). Способ дистилляции жирных кислот.
- [7] Пат. РФ 2531910 С2 (опубл. 2014). Способ рафинации растительного масла.
- [8] Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C. M., Almeida M. F. Production of biodiesel from acid waste lard // Bioresource Technol. 2009. V. 100. N 24. P. 6355– 6361. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.025
- [9] Canakci M., Gerpen J. V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids // Trans ASAE. 2001. V. 44. N 6. P. 1429–1436. https://doi.org/10.13031/2013.7010
- [10] *Mohsen-Nia M., Khodayari A.* De-acidification of sunflower oil by solvent extraction: (Liquid+liquid) equilibrium data at T=(303.15 and 313.15) K // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. P. 1325–1329. https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.01.029
- [11] Kuramochi H., Maeda K., Kato S., Osako M., Nakamura K., Sakai S. Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification

- processes of crude biodiesel fuel $/\!/$ Fuel. 2009. V. 88. P. 1472-1477.
- https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.017
- [12] Bessa L. C. B. A., Ferreira M. C., Abreu C. R. A., Batista E. A. C., Meirelles A. J. A. A new UNIFAC parameterization for the prediction of liquid-liquid equilibrium of biodiesel system // Fluid Phase Equilibria. 2016. N 425. P. 98–107. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.05.020
- [13] Batista E., Monnerat S., Stragevitch L., Pina C. G., Goncalves C. B., Meirelles A. J. A. Prediction of liquid-liquid equilibrium for system of vegetable oils, fatty acids and ethanol // J. Chem. Eng. Data. 1999. N 44. P. 1365–1369. https://doi.org/10.1021/je9900169
- [14] Пермякова И. А., Вольхин В. В., Казаков Д. А., Воронина Н. С. Алгоритм расчета фазовых равновесий в системах, включающих высшие жирные кислоты, триацилглицерины и низкомолекулярные спирты // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 6. С. 676–688. https://doi.org/10.1134/S0040357118060106
- [15] Флореа О., Смигельский О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии / Пер. с румын. под ред. С. З. Кагана. М.: Химия, 1971.

- C. 390–394 [*Floarea O., Smigelschi O.* Calcule de operatii si utilaje din industria chimica. Bucuresti: Editura technical, 1966].
- [16] Stamenkovic O. S., Lazic M. L., Todorovic Z. B., Veljkovic V. B., Skala D. U. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil // Bioresource Technol. 2007. V. 98. N 14. P. 2688–2699. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.024
- [17] *Musa I. A.* The effect of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process // Egypt. J. Petrol. 2016. V. 25. P. 21–31.
 - https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007
- [18] Пермякова И. А., Касаткина Е. А., Леонтьева Г. В., Вольхин В. В. Переработка жиросодержащих отходов с помощью кислотно-катализируемой реакции этерификации в условиях регулируемого фазового состояния реакционных систем // Бутлеровские сообщ. 2018. Т. 54. № 4. С. 56–74.
- [19] Kara K. F., Ouanji F., Lotfi El M., Mahi M. El, Kacimi M., Ziyad M. Biodiesel production from waste fish oil with high free fatty acid content from Moroccan fish-processing industries // Egypt. J. Petrol. 2017. V. 27. N 2. P. 249–255.

https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.010