

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»

**С.А. НАГОРНОВ, Д.С. ДВОРЕЦКИЙ,  
С.В. РОМАНЦОВА, В.П. ТАРОВ**

# **ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

*Утверждено Учёным советом университета в  
качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению 151000 «Технологические машины и  
оборудование»*



---

Тамбов  
Издательство ГОУ ВПО ТГТУ  
2010

УДК 665.3  
ББК Л782.12я73+з35я73  
Т381

Рецензенты:

Заведующий кафедрой «Аналитическая и неорганическая химия»  
Института естествознания ГОУ ВПО ТГУ им. Г.Р. Державина  
доктор химических наук, профессор

*Л.Е. Цыганкова*

Заведующий кафедрой «Машины и аппараты  
химических производств» ГОУ ВПО ТГТУ  
доктор технических наук, профессор

*М.А. Промтов*

**Нагорнов, С.А.**

Т381 Техника и технологии производства и переработки  
растительных масел : учебное пособие / С.А. Нагорнов, Д.С.  
Дворецкий, С.В. Романцова, В.П. Таров. – Тамбов : Изд-во ГОУ  
ВПО ТГТУ, 2010. – 96 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0964-7.

Рассматриваются технологические процессы и оборудование для получения растительных масел, возможности использования их в качестве топлива для дизельных двигателей, а также способы переработки растительных масел по реакции алкоголиза для получения компонентов биодизельного топлива. Исследуется состав биодизельного топлива, строение его компонентов, физико-химические и эксплуатационные характеристики, а также перспективы его использования в качестве топлива для дизельных двигателей, в том числе с точки зрения экологических показателей. Приводятся требования к качеству компонентов биодизельного топлива, рассматриваются особенности его хранения.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 151000 «Технологические машины и оборудование».

УДК 665.3  
ББК Л782.12я73+з35я73

**ISBN 978-5-8265-0964-7**

© Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический  
университет» (ГОУ ВПО ТГТУ), 2010

Учебное издание

НАГОРНОВ Станислав Александрович,  
ДВОРЕЦКИЙ Дмитрий Станиславович,  
РОМАНЦОВА Светлана Валерьевна,  
ТАРОВ Владимир Петрович

# **ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

Учебное пособие

Редактор Л.В. Комбарова  
Инженер по компьютерному макетированию М.С. Анурьева

Подписано в печать 10.12.2010  
Формат 60×84 /16. 5,58 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 621.

Издательско-полиграфический центр ГОУ ВПО ТГТУ  
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

**С.А. НАГОРНОВ, Д.С. ДВОРЕЦКИЙ,  
С.В. РОМАНЦОВА, В.П. ТАРОВ**

# **ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

Тамбов  
◆ Издательство ГОУ ВПО ТГТУ ◆  
2010

## ВВЕДЕНИЕ

---

---

В производстве и переработке растительных масел, как и во всяком сложном производстве химической или биотехнологии, возникают разнообразные явления, отличающиеся физической природой и механизмом протекания. Механические, тепловые, диффузионные, химические и другие явления в сложном переплетении и одновременном или последовательном возникновении и затухании составляют основу технологических процессов производства растительных масел.

Изучение процессов производства и переработки растительных масел необходимо для:

- познания физической сущности процессов и научно обоснованного ведения их в производстве;
- создания принципиально новых способов осуществления процессов;
- разработки методов инженерных расчётов машин и аппаратов;
- комплексной автоматизации процессов.

Растительные масла используют в основном для пищевых целей и могут употребляться непосредственно в пищу (рафинированные – для жарки или нерафинированные – для заправки салатов и т.п.).

К процессам переработки растительных масел относится, в первую очередь, их гидрирование при производстве маргарина, кулинарных, кондитерских, хлебопекарных жиров. Кроме того, растительные масла вводятся в состав майонезов, соусов и пр., применяются в производстве овощных и рыбных консервов, шоколада (масло какао), кремов, халвы и других кондитерских изделий. Растительные масла используют также для разбавления красок, размягчения эмульсионных грунтов и масляных лаков. Высыхающие масла – основное сырьё в производстве плёнкообразователей (олиф, лаков). Очищенные от примесей и обесцвеченные (отбелённые) масла – основные компоненты связующих масляных и составная часть эмульсионных казеино-масляных (темперных) красок. Полувысыхающие масла – добавки, замедляющие высыхание красок. Натуральные и гидрированные растительные масла – важнейшие компоненты сырья в производстве туалетного и хозяйственного мыла, косметических средств, составов для обработки кож. В медицинской практике из жидких растительных масел (касторовое, миндальное) готовят масляные эмульсии; оливковое, облепиховое, миндальное, подсолнечное и льняное масла – основы лекарственных мазей и линиментов. Из растительных масел при их омылении получают глицерин и жирные кислоты. Ценным высокобелковым концентрированным кормом служат отходы – жмых и шроты, которые используют для приготовления комбикормов.

В настоящее время продукты переработки растительных масел по реакции метанолиза всё шире используются в качестве альтернативных топлив для дизельных двигателей, обладающих лучшими экологическими характеристиками, чем современные нефтяные топлива.

В данном пособии рассматриваются технологические процессы и оборудование производства растительных масел, возможности его непосредственного использования в качестве топлива для дизелей и технологические процессы переработки масел с целью получения компонентов биодизельного топлива; затрагиваются также процессы, протекающие при хранении масел и продуктов их переработки.

## 1. ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

---

---

К факторам, формирующим качество растительных масел, относят сырьё и технологию производства.

Согласно классификации В.Г. Щербакова [1], масличные растения делят на группы в зависимости от использования.

Чисто масличные – эти растения выращиваются с целью получения масла, а другие продукты при этом являются вторичными. Это подсолнечник, сафлор, кунжут, тунг.

Прядильно-масличные – это растения, выращиваемые не только для извлечения масла, но и для получения волокна: хлопчатник, лён, конопля. До 1860 г. хлопчатник возделывали главным образом для получения волокна, но уже более 140 лет семена хлопчатника используют для производства масла.

Эфирно-масличные растения – в их семенах наряду с жирными маслами содержатся эфирные. Представителем этой группы растений является кориандр. Путём извлечения из него эфирного масла получают техническое жирное масло.

Условно выделяют ещё две подгруппы растений, пищевая ценность которых обусловлена нелипидной частью. Это белково-масличные культуры – соя и арахис и пряно-масличные растения, представителем которых является горчица.

Наряду с семенами масличных растений для извлечения масла используют маслосодержащие части немасличных растений: зародыши пшеницы, кукурузы, риса, плодовые косточки и др.

Согласно классификации профессора В.В. Белобородова [2], технологические процессы современного производства растительных масел делятся на:

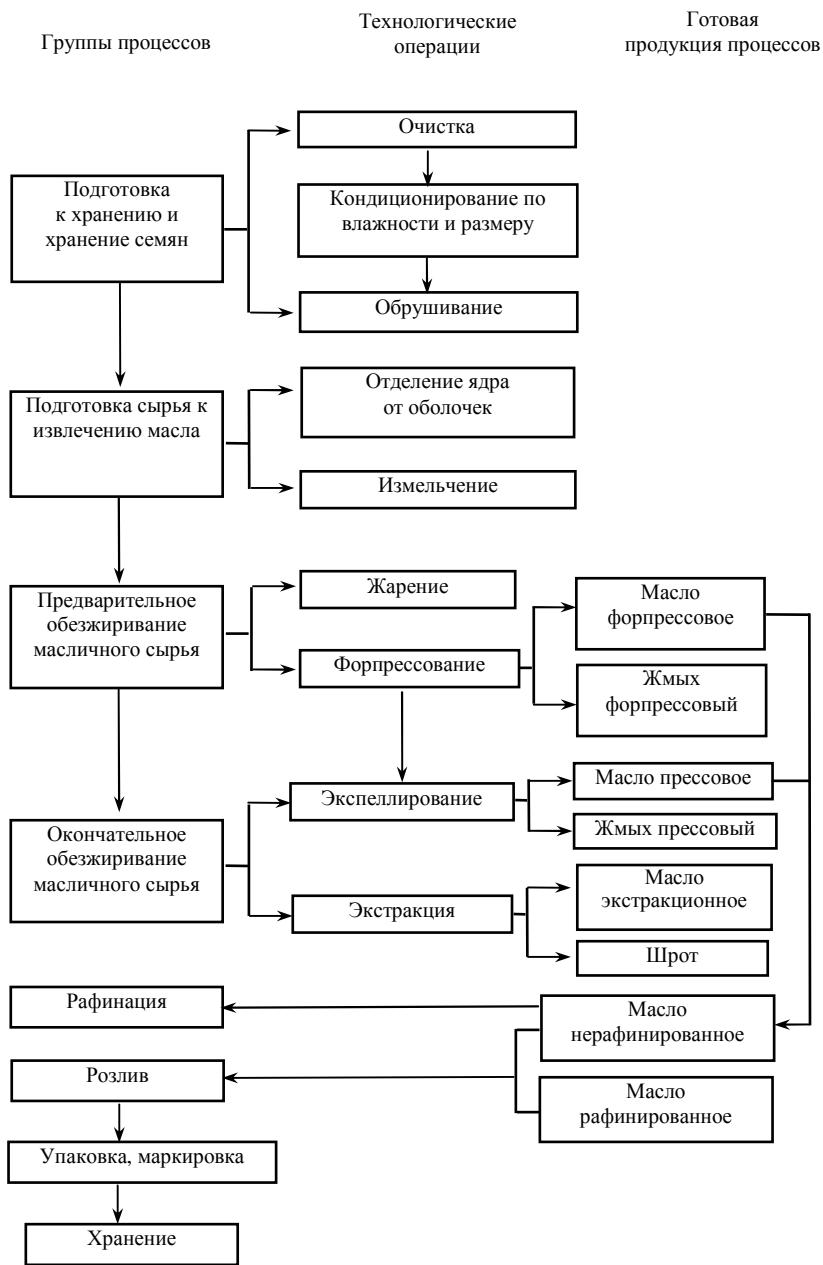
- механические – очистка семян, обрушивание семян, отделение от ядер плодовых и семенных оболочек, измельчение ядра и жмыха;

- диффузионные и диффузионно-тепловые – кондиционирование семян по влажности, жарение мятки, экстракция масла, отгонка растворителя из мисцеллы и шрота;

- гидромеханические – прессование мезги, отстаивание и фильтрация масла;

- химические и биохимические процессы – гидролиз и окисление липидов, денатурация белков, образование липидно-белковых комплексов.

Выбор схемы переработки масличных семян и состав технологического оборудования обусловлен физико-механическими свойствами семян, их природой, назначением извлекаемого масла (рис. 1.1).



**Рис. 1.1. Схема производства растительных масел**

По технологическому признаку технологические процессы делятся на шесть групп:

- 1) подготовка к хранению и хранение масличных семян;
- 2) подготовка семян к извлечению масла;
- 3) собственно извлечение масла;
- 4) рафинация полученного масла;
- 5) розлив;
- 6) упаковка и маркировка.

В технологических схемах переработки растительного сырья на масло различают подготовительные, основные, вспомогательные и дополнительные операции [3].

К подготовительным операциям относят очистку семян от примесей, сушку, освобождение ядра от оболочки.

Основные операции включают измельчение ядра, влаготепловую обработку измельчённого продукта и собственно выделение масла.

Вспомогательные операции включают отделение растворителя от обезжиренного остатка (шрота), получение готового продукта (масла) из его раствора (мицеллы), регенерацию и рекуперацию растворителя.

К числу дополнительных операций относят первичную очистку масла от механических примесей и его комплексную очистку с выделением фосфолипидов.

Совокупность всех перечисленных операций составляет технологические схемы производства растительных масел, которые подразделяют на две основные группы: схемы, завершающиеся прессованием и схемы, завершающиеся экстракцией.

## 1.1. ОЧИСТКА И ХРАНЕНИЕ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН

Она включает следующие технологические процессы: очистку семян от примесей, кондиционирование семян по влажности, хранение семян.

**Очистка семян от примесей.** Семенная масса, поступающая на хранение и переработку, представляет собой неоднородную смесь из семян и органических (стебли растений, листья, оболочки семян), минеральных (земля, камни, песок), масличных (частично повреждённые или проросшие семена основной масличной культуры) примесей.

Очистку семян от примесей производят на очистительных машинах – сепараторах, аспираторах, камнеотборниках, используя следующие методы:

- разделение семенной массы по размерам путём просеивания через сита с отверстиями разных размеров и формы. При просеивании получают две фракции: проход (часть, проходящая через отверстия) и сход (часть, оставшаяся на сите);
- разделение семенной массы по аэродинамическим свойствам путём продувки слоя семян воздухом;
- разделение металлопримесей и семян по ферромагнитным свойствам.

**Кондиционирование семян по влажности.** Длительному хранению подлежат семена, влажность которых на 2–3% ниже критической. Кондиционирование улучшает технологические свойства семян. Для уменьшения влажности семян применяют метод сушки в промышленных сушилках шахтного, барабанного типов и сушилки с кипящим слоем, а также метод активного вентилирования в хранилищах, оборудованных устройствами для подвода и распределения воздуха по семенной массе.

В отличие от других масличных культур семена хлопчатника перед обработкой подвергают увлажнению до 11%.

**Хранение семян** преследует цели сохранения их от порчи для получения при переработке продуктов высокого качества с минимальными потерями; улучшения качества семян для их более эффективной переработки.

## 1.2. ПОДГОТОВКА СЕМЯН К ИЗВЛЕЧЕНИЮ МАСЛА

Эта подготовка предусматривает очистку семян от примесей, калибрование семян по размерам, кондиционирование семян по влажности, аналогичные соответствующим операциям перед закладкой семян на хранение; обрушивание семян; разделение рушанки на фракции; измельчение ядра.

**Обрушивание семян и отделение ядра от оболочки.** Масличные семена по характеру оболочек делят на две группы – кожурные (подсолнечник, хлопчатник) и бескожурные (лён, рапс, сурепка, кунжут). Кожурные семена перерабатывают после отделения оболочки, бескожурные – без её отделения.

Обрушивание (шелушение) – разрушение оболочек масличных семян производят разными способами [2]:

- раскалыванием оболочки ударом (подсолнечник);
- сжатием оболочки (клевцевина);
- разрезанием оболочки (хлопчатник);
- обдиранием оболочки о шероховатые поверхности (конопля).

Поэтому рабочие органы машин для шелушения разные:

- для удара семян о металлические поверхности (бичевые и центробежные семенорушки), например семенорушка бичевого типа МРН, обрушивающими элементами которой являются колосники с волнистой поверхностью – деки;
- с режущими стальными рабочими органами (дисковые типа АС-900, ножевые и вальцовые шелушилки);
- с гладкими или рифлёными металлическими поверхностями для раздавливания.

Недостатком этих методов является частичное разрушение ядра, появление сечки и масличной пыли.

Более современная модель – центробежная обрушивающая машина РЗ-МОС, преимуществом которой является ориентирование семян длинной осью в момент удара о деку. При таком ударе всю нагрузку воспринимает лузга, и ядро почти не дробится, в то время как при ударе плашмя сильно дробится и ядро, потери масла с отходящей лузгой увеличиваются.

Из современных направлений обрушивания семян наибольший интерес представляют следующие методы [3]:

1) аэродинамический, суть которого заключается в том, что семена, поступающие в аппарат, подхватываются сжатым воздухом, который подаётся через сопло, затем семена выбрасываются через трубу в разгрузитель; обрушивание происходит под действием нескольких факторов: истирающего действия самой струи, сил инерции, избыточного давления в самих семенах;

2) создание избыточного давления внутри семени; метод используется в нескольких вариантах:

- в электромагнитном поле сверхзвуковой частоты, под действием которого влага из ядра испаряется практически мгновенно, пары концентрируются в пространстве между ядром и оболочкой, давление внутри семени повышается, оболочка разрушается;
- многократным изменением давления (в герметичной камере семена подвергаются пульсирующему действию высокого давления, в результате чего появляются усталостные явления в семенах, что вызывает разрушение оболочки);
- однократным сбросом давления (семена помещаются в аппарат с повышенным давлением и после быстрой разгерметизации попадают в приёмник с атмосферным давлением; за счёт мгновенного перепада давления внутри и снаружи семени происходит разрушение оболочки).

Общее достоинство этих методов: не происходит значительного разрушения ядра, мало сечки и масличной пыли. Недостатки: дорогое техническое воплощение и большие затраты электроэнергии.

В результате обрушивания семян получают рушанку, представляющую собой смесь нескольких фракций: целых семян – целяка, частично необрушенных семян – недоруша, целого ядра, половинок ядра, разрушенного ядра – сечки, масличной

пыли и лузги (оболочки подсолнечника, у хлопчатника – шелуха). Установлены нормы содержания целяка, недоруша, сечки и масляной пыли.

**Разделение рушанки на фракции.** Для разделения рушанки используют различия в свойствах её отдельных компонентов: в линейных размерах; по массе; в аэродинамических свойствах; по электрофизическим свойствам; по сопротивлению трению.

Используются аспирационные семеновейки Р1-МСТ, электросепараторы СМР-11, для разделения рушанки хлопчатника – пурифайеры, для разделения дробленки сои – сепараторы Граностар воздушно-ситового типа.

Рушанку разделяют на ядро и лузгу (шелуху).

Отделение оболочек от ядр имеет большое значение. При этом повышается качество масла, так как в него не переходят липиды оболочек, содержащие большое количество сопутствующих веществ; повышается производительность оборудования; уменьшаются потери масла с лузгой за счёт замасливания.

**Измельчение ядра.** Целью этой операции является разрушение клеточной структуры ядра для максимального извлечения масла при дальнейших технологических операциях. Для измельчения ядра и семян используют однопарные, двухпарные и пятивалковые станки с рифлёными и гладкими поверхностями. В результате получают сыпучую массу мятку. При лепестковом помоле на двухпарной плющильной вальцовке и двухпарном плющильно-вальцовом станке ФВ-600 получают лепесток – пластинки сплющенного жмыха толщиной менее 1 мм.

### 1.3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАСЛА

Извлечение масла производят двумя способами: прессованием и экстракцией. На основе этих двух способов разработаны следующие технологические схемы производства растительных масел: однократное прессование; двукратное прессование – извлечение масла путём предварительного отжима (форпрессования) с последующим окончательным отжимом (экспеллированием); холодное прессование – извлечение масла из сырья без предварительной влаготепловой обработки; форпрессование – экстракция – предварительное обезжиривание масла путём форпрессования с последующим его извлечением путем экстракции бензином; прямая экстракция – экстракция растворителем без предварительного обезжиривания.

**Влаготепловая обработка мятки** – жарение. Для эффективного извлечения масла из мятки проводят влаготепловую обработку при непрерывном и тщательном перемешивании. В производственных условиях процесс влаготепловой обработки состоит из двух этапов [2, 3, 4]:

– первый этап – увлажнение мятки и подогрев в аппаратах для предварительной влаготепловой обработки мятки – инактиваторах или про-парочно-увлажнительных шнеках. Мятку нагревают до температуры 80 – 85 °С с одновременным увлажнением водой или острым паром. При этом происходит избирательное смачивание и уменьшение энергии связи масла с нелипидной частью семян на поверхности мятки. Влажность семян подсолнечника после увлажнения составляет 8–9%;

– второй этап – высушивание и нагрев увлажнённой мятки в жаровнях различных конструкций. При этом изменяются физические свойства масла – уменьшаются вязкость, плотность и поверхностное натяжение.

Материал, получаемый в результате жарения, называется мезгой.

**Предварительный отжим** масла – форпрессование. Прессованием называется отжим масла из сыпучей пористой массы – мезги. В результате извлекается 60 – 85% масла, т.е. осуществляется предварительное извлечение масла – форпрессование. Для прессования применяют прессы различных конструкций. В зависимости от давления на прессуемый материал и масляности выходящего жмыха шнековые прессы делят на прессы предварительного съёма масла – форпрессы и прессы окончательного съёма масла – экспеллеры.

Шнековый пресс представляет собой ступенчатый цилиндр, внутри которого находится шнековый вал. Стенки цилиндра состоят из стальных пластин, между которыми имеются узкие щели для выхода отжатого материала. В результате форпрессования мезги получают форпрессовое масло (называемое часто прессовым) и форпрессовый жмых. Содержание масла в жмыхе составляет 14 – 20%. Его направляют на дополнительное извлечение масла. Мезгу направляют на окончательное прессование или для получения лепестка. В промышленности используют форпрессы МП-68, ЕТП-20, ФР, Г-24 [2, 3, 4].

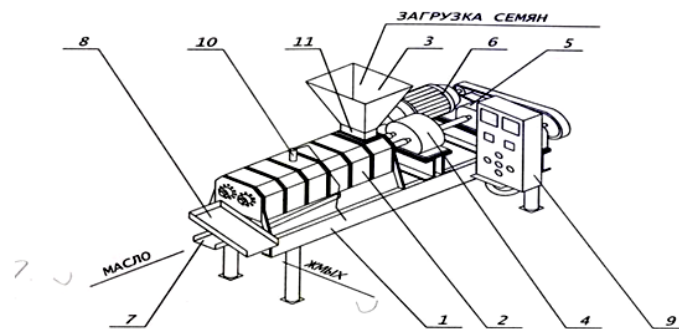
**Окончательный отжим** масла – экспеллирование осуществляется в более жёстких условиях, в результате чего содержание масла в жмыхе снижается до 4 – 7%.

Маслопрессы типа УПМ-1 и УММП-1М-50 предназначены для получения масла из сырых семян масличных культур. Принцип работы установки состоит в постепенном многоступенчатом разрушении и сжатии семян двумя наборными шнеками с изменяющимся шагом и специальными измельчителями. Семена перед загрузкой в бункер проходят предварительную очистку от металлических включений, камней, песка, земли и доводят до необходимой влажности (7 – 9%).

УПМ-1 имеет три рабочих зоны (рис. 1.2). Первая зона – загрузочная, куда самотёком через бункер поступают семена. Вторая зона – нагрева, в этой зоне, окольцованной снаружи нагревательными элементами (ТЭНами), проходит измельчение и нагревание семян. Интенсивное кратковременное нагревание до 95 – 115 °С приводит к ослаблению поверхностных сил, удерживающих масло в мятке, и масло переходит в относительно свободное состояние. В третьей зоне, образованной зерной камерой, происходит непосредственный отжим и выход масла через зазоры между зерными планками.

Секционный корпус является основным элементом установки. Он включает в себя блок нагрева, две зерных секции, две опорные стойки, а также два шнековых вала со шнеками, насадками и истирающими кулачками. В ступице, закреплённой на задней опорной стойке, установлено на каждом валу по одному радиальному и упорному подшипнику.





**Рис. 1.2. Схема маслопресса УПМ-1:**

1 – рама; 2 – секционный корпус; 3 – загрузочный бункер; 4 – раздвоитель;  
5 – редуктор; 6 – электродвигатель; 7 – поддон для отвода масла;  
8 – желоб для отвода жмыха; 9 – пульт управления; 10 – термопреобразователь

Загрузочный бункер представляет собой сварной корпус прямоугольного сечения. В зависимости от условий эксплуатации экструдера загрузочный бункер может быть различных типоразмеров, с магнитной ловушкой.

Раздвоитель служит для передачи крутящего момента от стандартного цилиндрического редуктора на два шнековых вала секционного корпуса, вращающихся в одну сторону. Раздвоитель представляет механизм, состоящий из косозубой передачи наружного зацепления. В раздвоителе предусмотрен узел опорных подшипников для восприятия осевых усилий от шнековых валов, возникающих в процессе обработки и прессования.

Привод состоит из стандартного цилиндрического редуктора и электродвигателя, установленных на общей раме совместно с секционным корпусом и раздвоителем. Редуктор соединён с раздвоителем цепной муфтой, крутящий момент от электродвигателя к редуктору передаётся клиноремённой передачей.

В экструдере присутствуют две основные электрические схемы: привода двигателя и подогрева секционного корпуса.

Извлечение масла методом экстракции органическими растворителями эффективнее прессового метода, так как содержание масла в проэкстрагированном материале (шроте) менее 1%.

В нашей стране в качестве растворителей для извлечения масла из растительного сырья применяют экстракционный бензин марки А и нефрас с температурой кипения 63 – 75 °С.

**Экстракция** — это диффузионный процесс, движущей силой которого является разность концентраций мисцеллы – растворов масла в растворителе внутри и снаружи частиц экстрагируемого материала. Растворитель, проникая через мембраны клеток экстрагируемой частицы, диффундирует в масло, а масло из клеток – в растворитель. Под влиянием разности концентраций масло перемещается из частицы во внешнюю среду до момента выравнивания концентраций масла в частице и в растворителе.

В этот момент экстракция прекращается.

Экстракцию масла из масличного сырья проводят двумя способами: погружением и ступенчатым орошением [2, 3, 4].

Экстракция погружением происходит в процессе непрерывного прохождения сырья через непрерывный поток растворителя в условиях противотока, когда растворитель и сырьё продвигаются в противоположном направлении относительно друг друга. По способу погружения работают экстракторы НД-1000, НД-1250, «Олье-200». Такой экстрактор состоит из загрузочной колонны, горизонтального цилиндра и экстракционной колонны, внутри которых установлены шнеки.

Сырьё в виде лепестка или крупки поступает в загрузочную колонну, подхватывается витками шнека, перемещается в низ загрузочной колонны, проходит горизонтальный цилиндр и попадает в экстракционную колонну, где с помощью шнека поднимается в верхнюю её часть. Одновременно с сырьём в экстрактор подаётся бензин температурой 55 – 60 °С. Бензин перемещается навстречу сырью и проходит последовательно экстрактор, горизонтальный цилиндр и загрузочную колонну. Концентрация мисцеллы на выходе из экстрактора 15 – 17%.

Обезжиренный остаток сырья – шрот выходит из экстрактора с высоким содержанием растворителя и влаги (25 – 40%), поэтому его направляют в шнековые или чанные (тостеры) испарители, где из него удаляют бензин.

Преимущества экстракции погружением: высокая скорость экстракции, простота конструкции аппаратов, безопасность их эксплуатации. Недостатки способа: низкие концентрации конечных мисцелл, высокое содержание примесей.

Экстракция способом ступенчатого орошения. При этом способе непрерывно перемещается только растворитель, а сырьё остаётся в покое в одной и той же перемещающейся ёмкости или движущейся ленте. Этот способ обеспечивает получение мисцеллы повышенной концентрации (25 – 30%), с меньшим количеством примесей. Недостатки этого способа – большая продолжительность экстракции, повышенная взрывоопасность производства.

Наша промышленность использует горизонтальные ленточные экстракторы МЭЗ-350, Т1-МЭМ-400, ДС-70, ДС-130, «Луги-100», «Лурги-200», ковшовые экстракторы «Джанация», корзиночный экстрактор «Окрим». Более современным является карусельный экстрактор «Экстехник» (Германия), работающий по принципу многоступенчатого орошения в режиме затопленного слоя.

При экстракции на ленточном экстракторе МЭЗ сырьё из бункера подаётся на движущуюся сетчатую ленту транспортёра, проходит под форсунками и оросителями, орошается последовательно мисцеллой и бензином. Экстрактор имеет восемь ступеней с рециркуляцией мисцеллы и восемь мисцеллосборников.

После экстракции мисцелла содержит до 1% примесей, и её направляют на ротационные дисковые или патронные фильтры для очистки [2, 3, 4].

**Дистилляция** – это отгонка растворителя из мисцеллы. Наиболее распространены трёхступенчатые схемы дистилляции.

На первых двух ступенях мисцелла обрабатывается в трубчатых плёночных дистилляторах. На первой происходит упаривание мисцеллы. На второй – мисцелла обрабатывается острым паром при температуре 180 – 220 °С и давлении 0,3 мПа, что вызывает кипение мисцеллы и образование паров растворителя. Пары растворителя направляются в конденсатор. На третьей ступени высококонцентрированная мисцелла поступает в распылительный вакуумный дистиллятор, где в результате барботажа острым паром под давлением 0,3 мПа происходит окончательное удаление следов растворителя. После дистилляции масло направляют на рафинацию.

#### 1.4. РАФИНАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Это процесс очистки масел от сопутствующих примесей. К примесям относятся следующие группы веществ: сопутствующие триглицеридам вещества, переходящие из доброкачественного сырья в масло в процессе извлечения; вещества, образующиеся в результате химических реакций при извлечении и хранении жира; собственно примеси – минеральные примеси, частицы мезги или шрота, остатки растворителя или мыла [2, 3, 5].

Помимо нежелательных примесей из жиров при рафинации удаляются и полезные для организма вещества: жирорастворимые витамины, фосфатиды, незаменимые полиненасыщенные жирные кислоты.

Рафинированные жиры легче окисляются, так как из них удаляются естественные антиокислители – фосфатиды и токоферолы. Поэтому рафинацию стремятся проводить таким образом, чтобы при максимальном извлечении нежелательных примесей сохранить полезные вещества.

Все методы рафинации делятся на: физические – отстаивание, центрифугирование, фильтрация, которые используются для удаления механических частиц и коллоидно-растворенных веществ; химические – серноокислая и щелочная рафинация, гидратация, удаление госсипола, которые применяются для удаления примесей, образующих в маслах истинные или коллоидные растворы с участием удаляемых веществ в химических реакциях; физико-химические – отбеливание, дезодорация, вымораживание, которые используются для удаления примесей, образующих в маслах истинные растворы без химического изменения самих веществ [2, 3, 5].

**Физические методы.** Механические примеси (частицы мезги и жмыха) не только ухудшают товарный вид жира, но и обуславливают ферментативные, гидролитические, окислительные процессы. Белковые вещества способствуют протеканию реакции Майяра (меланоидинообразования) и образованию липопротеидных комплексов. Механические примеси удаляют сразу же после получения масла.

**Отстаивание** – это процесс естественного осаждения частиц, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой среде, под действием силы тяжести. При длительном отстаивании масла происходит выделение из него части коллоидно-растворенных веществ – фосфолипидов, слизей, белков за счёт их коагуляции. Масло после отделения осадка становится прозрачным. На промышленных предприятиях для отстаивания применяются механизированные двойные гущеловушки с электромеханическими вибраторами.

**Центрифугирование** – процесс разделения неоднородных систем под действием центробежных сил. В промышленности применяют корзиночные, тарельчатые, трубчатые центрифуги, например горизонтальную осадительную центрифугу непрерывного действия НОГШ-325, сепаратор А1-МСП. Для разделения тонких систем используют скоростные центрифуги: разделительные – для разделения двух несмешивающихся фаз (вода – жир) и осветляющие – для выделения из жидкостей тонкодисперсных механических примесей.

Для разделения суспензий применяют гидроциклоны, действие которых основано на использовании центробежных сил и сил тяжести.

**Фильтрование** – процесс разделения неоднородных систем с помощью пористой перегородки, которая задерживает твёрдые частицы, а пропускает жидкость и газ. Форпрессовое и экспеллерное масла подвергают фильтрованию дважды. Сначала проводят горячее фильтрование при температуре 50 – 55 °С для удаления механических примесей и отчасти фосфатидов. Затем – холодное фильтрование при температуре 20 – 25 °С для коагуляции мелких частиц фосфатидов.

В промышленности используют фильтр-прессы, состоящие из 15 – 50 вертикально расположенных фильтрующих ячеек, находящихся на одной общей горизонтальной станине. В ячейке находится фильтровальная ткань, которая постепенно забивается осадком (фузом). Фуз используют для получения масла экстракционным способом, а остаток – в мыловарении.

**Химические методы.** **Гидратация** – процесс обработки масла водой для осаждения гидрофильных примесей (фосфатидов, фосфопротеидов).

В результате гидратации фосфатиды набухают, теряют растворимость в масле и выпадают в осадок, который отфильтровывают. Для полного удаления фосфопротеидов применяют слабые растворы электролитов, в частности хлорид натрия [2, 3, 5].

В целом гидратация сводится к тому, что масло нагревается до определённой температуры (подсолнечное и арахисовое – до 45 – 50 °С), смешивается с водой или барботируется острым паром, выдерживается для образования хлопьев с последующим отделением масла от осадка.

В промышленности используют паровой, электромагнитный и гидротермический методы гидратации. Применяют оборудование периодического действия, непрерывного действия с тарельчатыми отстойниками и сепараторами «Лурги» и «Вестфалия» (Германия), «Альфа-Лаваль» (Швеция).

В результате гидратации получают пищевую и кормовую фосфатидные концентраты, масло для дальнейшей рафинации.

**Щелочная рафинация** – обработка масла щёлочью с целью выведения избыточного количества свободных жирных кислот. В процессе нейтрализации образуются соли жирных кислот – мыла. Мыла нерастворимы в нейтральном жире и

образуют осадок – соапсток. Мыло обладает высокой адсорбирующей способностью, благодаря которой из жира удаляются пигменты, белки, слизи, механические примеси. Соапсток удаляется отстаиванием или центрифугированием.

Процесс щелочной нейтрализации состоит из следующих операций: обработка фосфорной кислотой для разрушения негидратируемых фосфатидов; нейтрализация щёлочью; первая промывка водой температурой 90 – 95 °С для удаления мыла; вторая промывка водой; обработка лимонной кислотой для удаления следов мыла; сушка в аппаратах под вакуумом.

Нейтрализацию проводят непрерывным и периодическими методами.

Периодический способ разделения фаз в гравитационном поле с водно-солевой подкладкой основан на растворении мыла в воде или в водном растворе хлорида натрия. При периодическом методе нейтрализацию осуществляют в нейтрализаторе. Это аппарат цилиндрической формы с коническим дном, паровой рубашкой и грабельной мешалкой для перемешивания жира и щёлочи. Щёлочь подают сверху через распылители или снизу через змеевики. Через распылители подают раствор соли и воду.

Непрерывные методы:

- с применением сепараторов для отделения масла от соапстока под действием центробежных сил;
- с разделением фаз в мыльно-щелочной среде, при котором тонкодиспергированный жир пропускают через раствор щёлочи, образующееся мыло растворяется в щёлочи, нейтрализованный жир всплывает и отводится из аппарата;
- рафинация в мисцелле – рафинация масла, выходящего в виде мисцеллы из экстрактора, без операции дистилляции, устраняется воздействием высоких температур на масло.

В результате щелочной рафинации уменьшается содержание свободных жирных кислот, жиры осветляются, удаляются механические примеси. В маслах, рафинированных щёлочью, наличие осадка не допускается.

**Физико-химические методы. Отбеливание** – процесс извлечения из жиров красящих веществ путём их обработки сорбентами. Для отбеливания жиров и масел широко используют отбельные глины – отбельные земли (гумбрин, асканит, бентонин). Они представляют собой нейтральные вещества кристаллического или аморфного строения, содержащие кремниевую кислоту или алюмосиликаты. Для усиления эффекта отбеливания в отбельные глины добавляют активированный уголь. Кроме того, при добавлении к смеси отбельной глины и угля карбонатов никеля и меди выводится сера из рапсового масла. Процесс отбеливания заключается в перемешивании жира с отбельной глиной в течение 20 – 30 минут в вакуум-отбельных аппаратах. После отбеливания адсорбент отделяют с помощью рамных фильтр-прессов с ручной выгрузкой осадка. Используют также непрерывно действующие линии для отбеливания жиров, оснащённые герметичными саморазгружающимися фильтрами фирм «Де Смет», «Альфа-Лаваль» [2, 3, 5].

**Дезодорация** – процесс отгонки из жира летучих веществ, сообщающих ему вкус и запах: углеводов, альдегидов, спиртов, низкомолекулярных жирных кислот, эфиров и др. Дезодорацию проводят для получения обезличенного масла, необходимого в маргариновом, майонезном, консервном производствах. Процесс дезодорации основан на разнице температуры испарения ароматических веществ и самих масел.

В промышленности используют способы периодического и непрерывного действия дезодорации жира.

Периодический способ. Основным методом дезодорации является отгонка вкусоароматических веществ в токе водяного пара – дистилляция. Профильтрованные жиры помещают в аппараты-дезодораторы, добавляют лимонную кислоту для повышения стойкости к окислению. Жир нагревают до 170 °С и под вакуумом с острым паром температурой 250 – 350 °С отгоняют вкусоароматические вещества. Производительность дезодораторов периодического действия в среднем 25 т/сут.

Непрерывные способы дезодорации жира осуществляются как на отечественных, так и на импортных установках.

Дезодорация жира на установке фирмы «Де Смет» (Бельгия), включающей дезодоратор плёночно-барботажного типа, осуществляется в два этапа. На первом этапе летучие вещества отгоняются путём контактирования острого пара с тонкой плёнкой масла, образующейся за счёт стекания пара по вертикальному пакету пластинок. Окончательная дезодорация производится в кубовой части аппарата путём барботирования масла острым паром под давлением 66,5 – 266 мПа. Производительность этой установки 80 т/сут. Аналогична этой установке отечественная установка А1-МНД.

Дезодорацию жира на установках «Спомаш» (Польша) и «Альфа-Лаваль», включающих дезодораторы барботажного типа (вертикальная тарельчатая колонна с высотой слоя масла на тарелке 30 – 50 см), проводят при температуре 200 – 230 °С. Дезодораторы имеют узлы улавливания погонцов, что позволяет совмещать дезодорацию с отгонкой свободных жирных кислот. Производительность установок соответственно 100 и 150 т/сут.

Вымораживание – процесс удаления воскообразных веществ, которые переходят в масла из семенных и плодовых оболочек масличных растений. Вымораживание проводят в начале или после рафинации. Сущность процесса вымораживания заключается в охлаждении масла до температуры 10 – 12 °С и последующей выдержке при этой температуре при медленном перемешивании для образования кристаллов воска. Затем масло подогревают до 18 – 20 °С для снижения вязкости и фильтруют. Профильтрованное масло прозрачное, не мутнеет при охлаждении даже до 5 °С.

Особенностью рафинации хлопкового масла является предварительное выведение госсипола антраниловой кислотой. При этом образуется осадок антранилата госсипола, который отделяют от масла, а масло направляют на дальнейшую обработку.

### Контрольные вопросы и задания

1. Какие существуют группы масличных растений?
2. Охарактеризуйте основные технологические процессы современного производства растительных масел.
3. Какие воздействия необходимо применять для обрушивания семян с различными свойствами?
4. В чём заключается процесс влаготепловой обработки мятки?
5. Охарактеризуйте прессовый способ получения масел.
6. Чем обусловлено широкое использование экстракции при получении растительных масел?
7. Необходимость и сущность процесса дистилляции.
8. Какие нежелательные примеси и полезные для организма вещества удаляются из растительных масел в процессе рафинации?
9. Охарактеризуйте физические, химические и физико-химические методы рафинации растительных масел.

## 2. СОСТАВ И СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

### 2.1. СОСТАВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И СТРОЕНИЕ ЕГО ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Растительные масла можно классифицировать по одному из следующих признаков:

- по происхождению сырья: масла из семян или из мякоти плодов;
- по консистенции при 20 °С: жидкие, твёрдые, мазеобразные;
- по способности полимеризоваться в присутствии кислорода: высыхающие, полувсыхающие, невысыхающие; классификация по этому признаку является наиболее распространённой;
- по методу извлечения из жиросодержащего сырья: прессовые или экстракционные;
- по методам очистки и переработки: нерафинированные, гидратированные, рафинированные, отбелённые, дезодорированные, гидрированные, переэтерифицированные, вымороженные и т.п.

Консистенция, способность к полимеризации и другие физико-химические свойства растительных масел зависят от их состава и строения.

Основой растительных масел, как и всех жиров, являются полные сложные эфиры глицерина и высших алифатических кислот. Многие высшие алифатические кислоты впервые были выделены именно из жиров, поэтому в литературе их часто называют «жирными» кислотами. В составе сложного эфира одна молекула глицерина связана с остатками трёх жирных кислот, поэтому эти соединения называют триацилглицеринами (в литературе можно встретить и более старое название триглицериды). Массовая доля триацилглицеридов в жирах составляет 93 – 98%. Свойства масел зависят от того, остатки каких высших алифатических кислот входят в состав триацилглицеридов. Чем больше доля предельных кислот, содержащих только простые одинарные  $\sigma$ -связи, тем выше температура кипения и плавления такого масла, тем ближе он по консистенции к твёрдым жирам (масло какао, пальмовое масло), тем ниже его реакционная способность (в реакциях полимеризации и окисления). Присутствие в составе триацилглицеридов преимущественно непредельных высших кислот, содержащих одну или несколько двойных связей (в состав которых кроме  $\sigma$ -связи входит менее прочная и потому более реакционноспособная

$\pi$ -связь) снижает температуры кипения и плавления масел, но увеличивает их реакционную способность. Так, например, при контакте с кислородом воздуха или при нагревании до 250 – 300 °С многие растительные масла подвергаются окислительной полимеризации («высыхают»), образуя плёнки. По способности к высыханию растительные масла условно подразделяют на высыхающие, полувсыхающие и невысыхающие. Первые, например, льняное, конопляное и тунговое масла, содержат главным образом эфиры кислот с двумя или тремя двойными связями (линолевой, линоленовой, элестеариновой). Вторые, например кукурузное, соевое и маковое масла, содержат остатки кислот с одной или двумя двойными связями (олеиновой, линолевой). Третьи, например кокосовое и пальмовое масла, имеют в своём составе преимущественно эфиры глицерина и насыщенных кислот (лауриновой, пальмитиновой, стеариновой) и небольшое количество мономонасыщенной олеиновой. Невысыхающее касторовое масло содержит триглицерид рицинолевой кислоты [6, 7].

От строения радикала кислоты, входящей в состав триацилглицерина, зависят консистенция и свойства масел, поэтому в литературе часто идёт речь о кислотном составе масел, но свободные кислоты в заметных количествах присутствуют только в прогорклых маслах. В свежих растительных маслах содержание свободных кислот не превышает 1–2%.

Остальные вещества, растворённые в жире и попавшие в него в процессе маслосемяного производства, называются сопутствующими. Сопутствующие вещества, так же как и триацилглицериды, являются составными частями растительных или животных клеток и попадают в растительное масло в процессе маслосемяного производства.

К сопутствующим веществам относятся свободные карбоновые кислоты, а также практически все, кроме триацилглицеридов, липиды (группа соединений, практически не растворимых в воде и хорошо растворимых в неполярных органических растворителях), встречающиеся в жировом сырье. Различают омыляемые и неомыляемые липиды. К омыляемым липидам, образующим при гидролизе спирты и кислоты, относят: простые липиды (воска, диольные эфиры), сложные липиды (фосфо- и гликолипиды) и их структурные элементы – свободные жирные кислоты и спирты.

В группу неомыляемых липидов входят главным образом углеводороды терпенового ряда и их кислородсодержащие производные (спирты, простые эфиры, кетоны). Среди указанных соединений имеются витамины и другие биологически активные вещества.

Особую группу сопутствующих веществ составляют специфические вещества, характерные только для отдельного вида или для отдельных групп жиров. К таким веществам относят госсипол (для хлопкового), сезамин (для кунжутного), теобромин (для масла какао), тиоглюкозиды и продукты их расщепления (для масел семян семейства крестоцветных).

Специфические свойства веществ используются при идентификации различных, индивидуальных жиров или для обнаружения их в жировых смесях. Содержание сопутствующих веществ в маслах непостоянно. Оно в известной степени зависит от качества и состава сырья, и особенно от условий извлечения из него растительного масла, обычно оно увеличивается при извлечении жира экстракцией растворителями при высокой температуре [6, 7].

Помимо сопутствующих веществ, в масло попадают и примеси. По своей природе они могут быть органическими (оболочки семян, части листьев и стеблей) и минеральными (земля, камни, песок). Кроме того, примеси (чаще всего органические) могут попасть в масло в результате соответствующих условий выращивания маслических культур, переработки и хранения масла.

К таким примесям относят различные пестициды, бензин (в экстракционных маслах), мыло (в жирах, рафинированных щёлочью) и т.д. Примеси могут оказаться в маслах также из-за протекания процессов окисления, гидролиза, биологического и термического разложения, различных побочных превращений при гидрогенизации жиров и т.д.

### 2.1.1. Триацилглицерины и их структурные компоненты

Триацилглицерины представляют собой сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высших алифатических кислот.

Глицерин – первый член гомологического ряда предельных алифатических трёхатомных спиртов, имеет структуру:  
$$\text{CH}_2(\text{OH})\text{--CH}(\text{OH})\text{--CH}_2(\text{OH}).$$

Название глицерин – тривиальное, но распространённое. Название этого соединения по систематической номенклатуре 1,2,3-пропантриол в литературе практически не встречается.

Кислоты, входящие в состав триацилглицеринов, представляют собой одноосновные карбоновые кислоты, являющиеся производными предельных или непредельных углеводов, в которых один атом водорода у первого углеродного атома замещён на карбоксильную группу – COOH:



В зависимости от содержания кислот в триацилглицеринах, их можно разделить на главные, второстепенные и минорные.

**Главные кислоты.** Это одна, две или три кислоты, суммарная массовая доля которых в жире составляет не менее 70%. Если таких кислот в жире 2–3, то содержание каждой из них должно быть не ниже 20%.

**Второстепенные кислоты.** Они содержатся в жире в количестве от десятых долей процента до 10 – 15%.

**Минорные (следовые) кислоты.** Эти кислоты содержатся в жире в количестве от тысячных долей процента до 1%.

Все кислоты можно подразделить также на неспецифические и специфические.

**Неспецифические кислоты.** Содержатся в подавляющем большинстве жиров. Это такие кислоты, как пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая.

**Специфические кислоты.** Характерны только для индивидуальных жиров и для узких групп жиров. Например, эруковая кислота встречается только в маслах растений семян семейства капустных: рапс и др. В составе касторового масла, выделяемого из семян клещевины, основной кислотой является рицинолевая кислота, практически не встречающаяся в триацилглицеринах других масел.

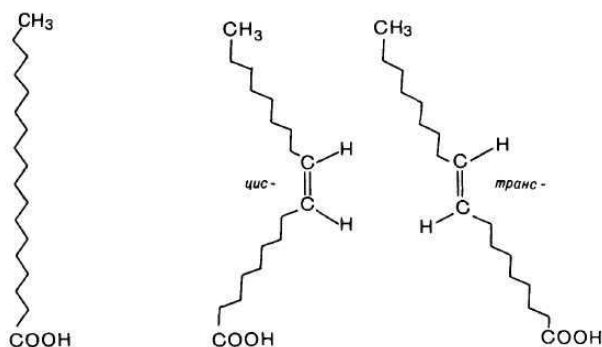
В состав природных жиров, как правило, входят кислоты с чётным числом атомов углерода, все они имеют свои тривиальные названия, которые до настоящего времени широко используются в литературе. Названия кислот, входящих в молекулы триацилглицеринов растительных масел, построенные по систематической номенклатуре встречаются сравнительно редко.

В соответствии с систематической номенклатурой количество и положение двойных связей в ненасыщенных жирных кислотах часто обозначают с помощью цифровых символов: например, олеиновую кислоту изображают как [18:1:9], линолевую кислоту как [18:2:9,12], где первая цифра обозначает число углеродных атомов, вторая – число двойных связей, а следующие цифры – номера ближайших к карбоксильной группе углеродных атомов, связанных двойной связью.

Названия кислот входят в названия триацилглицеринов, но окончание «-иновая кислота» заменяется на «-ил»: например, триолеилглицерин (глицерин связан с тремя остатками олеиновой кислоты). Если в состав молекулы входят остатки различных кислот (что обычно и наблюдается в нативных (природных) жирах), то необходимо включить названия всех кислот, присутствующих в молекуле: 1-стеарил-2-олеил-3-линолеил-глицерин, где цифрами обозначается положение остатков кислот в молекуле глицерина (у первого, второго или третьего атома углерода) [8].

В специальной литературе жирные кислоты часто изображают в виде зигзагообразной вытянутой линии, отражающей жёсткость валентного угла атомов углерода в  $111^\circ$  для простой связи (что соответствует  $sp^3$ -гибридизации атомов углерода, образующих только  $\sigma$ -связи) и в  $123^\circ$  для двойной связи (что соответствует  $sp^2$ -гибридизации атомов углерода, образующих, кроме  $\sigma$ -связей, одну  $\pi$ -связь). Однако такая конформация является условной и справедлива только для случая, когда жирная кислота находится в кристаллическом состоянии. В жидком состоянии углеродная цепь кислотного остатка может образовывать бесчисленное количество конформаций из-за возможности свободного вращения атомов относительно простой связи, вплоть до клубка, в котором имеются линейные участки различной длины в зависимости от числа двойных связей. Клубки могут слипаться между собой, образуя так называемые мицеллы.

Известно также, что при наличии двойной связи вращение  $sp^2$ -гибридных углеродных атомов относительно друг друга ограничено, что обеспечивает существование ненасыщенных жирных кислот в виде геометрических изомеров (рис. 2.1), причём природные ненасыщенные жирные кислоты имеют *цис*-конфигурацию и крайне редко *транс*-конфигурацию. Считают, что *цис*-конфигурация кислоты с несколькими двойными связями придает углеводородной цепи изогнутый и укороченный вид. По этой причине молекулы этих кислот занимают больший объём, а при образовании кристаллов упаковываются не так плотно, как *транс*-изомеры. Вследствие этого *цис*-изомеры имеют более низкую температуру плавления. *Цис*-конфигурация делает ненасыщенную кислоту менее стабильной [6, 7].



**Рис. 2.1. Конфигурация 18-углеродных насыщенных и мононенасыщенных жирных кислот в *цис*- и *транс*-конфигурации**

В растительных маслах, подвергавшихся химической обработке, число остатков кислот, имеющих *транс*-конфигурацию двойных связей, увеличивается.

Перечень важнейших алифатических кислот, выделенных из нативных растительных масел, приведён в табл. 2.1.

Разные сорта масличной культуры одного вида могут давать масла различных типов. Так, низкоолеиновое и высокоолеиновое подсолнечное масло отличаются различным содержанием олеиновой кислоты, поэтому относятся к полувывсыхающим и невысыхающим маслам соответственно.

Содержание специфических кислот также сильно зависит от сорта культуры. Традиционным отличием рапсового масла считается наличие в его молекулах кислотных остатков эруковой кислоты. Однако в настоящее время наряду с высокоэруковыми сортами рапса широкое распространение получили и низкоэруковые, содержащие минорные количества этой кислоты.

Определяется количество различных кислот в триацилглицеринах хроматографическим методом [9].

### 2.1. Кислоты, выделенные из растительных масел

Число атомов углерода	Формула и название кислоты по тривиальной и систематической номенклатуре
<b>1. Предельные кислоты</b>	
C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH Капроновая
C <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH Каприловая
C <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH Каприновая
C <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH Лауриновая
C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH Миристиновая
C <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH Пальмитиновая
C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH Стеариновая
C <sub>20</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH Арахидиновая
C <sub>22</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH Бегеновая
C <sub>24</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COOH Лигноцириновая
<b>2. Непредельные кислоты с одной двойной связью</b>	
C <sub>10</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH Каприноолеиновая
C <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH Лауроолеиновая
C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH Миристоолеиновая
C <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH Пальмитолеиновая
C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH Олеиновая
C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH Петрозелиновая
C <sub>22</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH Эруковая
<b>3. Непредельные кислоты с двумя и более двойными связями</b>	
C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH Линолевая
C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH Линоленовая
C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH Элеостеариновая
<b>4. Гидроксикислоты</b>	
C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> (OH) CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH Рицинолевая

Содержание высших предельных и непредельных алифатических кислот в невысыхающих маслах представлено в табл. 2.2 – 2.4 [9].

### 2.2. Содержание кислот в невысыхающих маслах

Наименование кислоты	Содержание кислоты в масле, % (мас.)						
	Касторовое	Подсолнечное	Рапсовое		Облепиховое из		
			низкоолеиновое	высокоолеиновое	сока	жмыха	семян
Пальмитиновая	–	4,2 – 4,6	4,0 – 7,0	1,0 – 4,0	29,0 – 35,0	30,0 – 38,0	10,0 – 11,0
Пальмитолеиновая	–	–	до 0,4	0,1 – 0,3	42,0 – 53,0	15,0 – 20,0	5,9
Стеариновая	3,0	4,1 – 4,8	1,0 – 2,0	1,0 – 2,0	0,8 – 0,9	0,6 – 1,8	1,5
Олеиновая	3,0 – 9,0	61,0 – 70,0	55,0 – 70,0	13,0 – 38,0	9,7 – 13,7	39,0 – 46,0	26,6
Линолевая	3,0 – 5,0	22,0 – 28,0	18,0 – 24,0	13,0 – 17,0	0,7 – 12,2	1,2 – 2,7	34,1
Линоленовая	–	–	7,0 – 12,0	7,0 – 9,0	0,2 – 1,1	–	21,2
Эйкозеновая	–	до 0,5	0 – 2,0	8,0 – 17,0	–	1,2 – 2,0	–
Эруковая	–	–	0 – 5,0	20,0 – 50,0	–	–	–
Рицинолевая	80,0 – 90,0	–	–	–	–	–	–
Прочие кислоты	–	4,2 – 4,6	4,0 – 7,0	1,0 – 4,0	29,0 – 35,0	30,0 – 38,0	10,0 – 11,0

### 2.3. Содержание кислот в невысыхающих маслах

Наименование кислоты	Содержание кислоты в масле, % (мас.)				
	Масло какао	Кокосовое	Миндальное	Пальмовое	Пальмоядровое
Капроновая Каприловая	–	10,0 – 22,0	–	–	8,0 – 13,0
Лауриновая	–	45,0 – 51,0	–	–	50,0 – 55,0
Миристиновая	–	16,5 – 20,0	–	–	14,0 – 18,0
Пальмитиновая	23,0 – 25,0	4,3 – 7,5	1,5 – 5,4	39,0 – 47,0	7,0 – 9,0
Стеариновая	31,0 – 34,0	0,8 – 5,0	–	8,0 – 10,0	1,0 – 7,0
Олеиновая	39,0 – 43,0	2,0 – 10,3	80,0 – 83,7	32,0 – 37,0	10,0 – 19,0
Линолевая	2,0	1,0	14,0 – 16,0	5,0 – 18,0	45,0 – 48,0

## 2.4. Содержание кислот в невысыхающих маслах

Наименование кислоты	Содержание кислоты в масле, % (мас.)						
	Арахисовое	Горчиное	Кориандровое	Оливковое	Сурепное	Абрикосовое	Буковое
Миристиновая	–	–	–	–	–	5,3	–
Пальмитиновая	6,0 – 18,0	0,7 – 6,0	3,0 – 9,7	7,5 – 20,0	2,0 – 12,9	2,0 – 4,5	4,0 – 9,0
Пальмитолеиновая	–	–	до 1,2	0,3 – 3,5	–	–	–
Стеариновая	2,0 – 7,0	0,5 – 2,1	0,2 – 2,0	0,5 – 3,5	1,0 – 2,0	1,0 – 1,2	3,5
Олеиновая	51,0 – 80,0	12,0 – 31,0	66,8 – 85,0	56,0 – 83,0	14,0 – 32,0	39,0 – 70,0	78,7
Петрозелиновая	–	–	38,5 – 53,0	–	–	–	–
Линолевая	13,0 – 38,0	14,0 – 24,0	7,0 – 26,5	3,3 – 20,0	15,0 – 24,0	13,0 – 38,0	9,2
Линоленовая	–	1,0 – 18,0	–	0,4 – 1,5	2,0 – 12,9	–	0,4
Арахидиновая	2,0 – 5,0	–	–	0,2 – 1,6	–	–	–
Эйкозеновая	–	7,0 – 14,4	до 1,2	0,2 – 0,5	6,1 – 12,9	–	–
Бегеновая	1,5 – 4,0	–	–	–	–	–	–
Лигноцериновая	1,5 – 4,0	–	–	–	–	–	–

Содержание высших предельных и непредельных алифатических кислот в полувысыхающих маслах представлено в табл. 2.5 – 2.6 [9].

## 2.5. Содержание кислот в полувысыхающих маслах

Наименование кислоты	Содержание кислоты в масле, % (мас.)		
	Кедровое	Ореховое	Рыжиковое
Пальмитиновая	10,0 – 16,0	10,0	6,5 – 9,0
Стеариновая	–	7,0	
Олеиновая	36,0	9,0 – 15,0	27,0
Линолевая	36,0 – 38,0	58,0 – 78,0	14,0 – 45,0
Линоленовая	18,0 – 28,0	3,0 – 15,0	20,0 – 38,0



## 2.6. Содержание кислот в полувьсыхающих маслах

Наименование кислоты	Содержание кислоты в масле, % (мас.)						
	Подсолнечное	Кунжутное	Кукурузное	Маковое	Сафлоровое	Соевое	Хлопковое
Миристиновая	–	0,1 – 2,0	0,1 – 2,0	0,1 – 2,0	0,1 – 2,0	0,1 – 2,0	0,1 – 2,0
Пальмитиновая	3,5 – 11,7	7,0 – 11,7	5,0 – 8,0	4,0 – 11,0	2,1 – 8,4	7,0 – 12,1	12,8 – 28,0
Стеариновая	–	3,6 – 7,1	до 6,2	1,2 – 4,2	1,5 – 11,2	2,0 – 5,0	0,9 – 3,3
Олеиновая	25,0 – 35,0	35,0 – 49,4	23,0 – 49,0	11,4 – 30,0	7,0 – 12,2	20,0 – 30,0	13,9 – 35,0
Линолевая	55,0 – 72,0	37,0 – 48,4	48,0 – 56,0	62,2 – 73,0	57,0 – 85,0	44,0 – 60,0	34,0 – 57,2
Линоленовая	0,3 – 0,8	0,4	0,5 – 0,8	–	0,1 – 3,0	5,0 – 9,0	0,1
Арахидиновая		0,1 – 2,0	0,1 – 2,0	0,1 – 2,0	0,1 – 2,0	0,1 – 2,0	0,1 – 2,0
Прочие кислоты	0,6 – 0,8	0,5	до 3,0	0,8 – 1,6	4,0 – 6,0	до 2,0	1,0 – 3,0

Содержание высших алифатических кислот в высыхающих маслах представлено в табл. 2.7 [9].

## 2.7. Содержание высших кислот в высыхающих маслах

Наименование кислоты	Содержание кислоты в масле, % (мас.)				
	Конопляное	Льняное	Лаллеманцевое	Перилловое	Тунговое
Миристиновая	0,1 – 2,0	–	–	–	–
Пальмитиновая	5,8 – 9,9	9,0 – 11,0	6,5	6,0 – 12,0	3,7
Стеариновая	1,7 – 5,6				1,2
Олеиновая	6,0 – 17,0	13,0 – 29,0	7,0 – 8,0	14,0 – 23,0	10,0 – 15,0
Линолевая	46,0 – 70,0	15,0 – 30,0	22,0 – 38,0	12,0 – 18,0	8,0 – 15,0
Линоленовая	14,0 – 28,0	44,0	45,0 – 57,0	65,0 – 70,0	–
Арахидиновая	0,1 – 2,0	–	–	–	–
Элеостеариновая	–	–	–	–	70,0 – 80,0

При анализе состава триацилглицеринов количество высших жирных кислот можно определить по реакции омыления (гидролиз триацилглицеринов до глицерина и солей кислот), оно характеризуется числом омыления, степень ненасыщенности кислот – йодным и родановым числами (табл. 2.8).

## 2.8. Некоторые характеристики растительных масел

Масло	Числа					
	омыления	йодное	родановое	Генера	Рейхарта-Мейсля	Поленске
Абрикосовое	188 – 198	96 – 109	–	95 – 96	0,1	0,3
Арахисовое	188 – 197	83 – 105	70 – 72	94 – 96	0,4 – 1,6	0,3
Буковое	191 – 196	104 – 111	–	95	до 0,1	–
Горчичное	170 – 183	92 – 123	80 – 86	94 – 96	0,3 – 0,9	–
Какао (бобы)	192 – 196	34 – 38	32 – 35	95 – 96	0,1 – 0,4	0,5 – 1,0
Касторовое	176 – 187	81 – 90	81,6	96,1	0,2 – 0,3	–
Кедровое	184 – 194	148 – 173	81	92 – 96	до 3,8	–
Кокосовое	246 – 268	8 – 10	8,2 – 9,6	86 – 92	4 – 7	8,5 – 11
Конопляное	190 – 194	140 – 143	–	92 – 93	2,0	–
Кориандровое	190	94 – 100	–	–	–	–
Кукурузное	188 – 193	117 – 123	77 – 78	92 – 96	0,3 – 2,5	–
Кунжутное	187 – 197	103 – 117	75 – 77	95 – 96	0,1 – 0,5	0,2 – 0,6
Льняное	184 – 195	174 – 183	–	95	0,5	до 0,5
Маковое	189 – 198	131 – 143	78,7	95 – 96	–	–
Миндальное	189 – 195	92 – 102	82 – 85	96 – 97	0,2 – 0,5	0,2 – 1,0
Облепиховое	193 – 200	128 – 132	–	–	0,2 – 0,5	–
Оливковое	185 – 196	80 – 85	76,5	95 – 96	0,1 – 0,8	–
Ореховое	188 – 197	143 – 162	–	95,4	до 3,2	1,6
Пальмовое	196 – 210	51 – 57	–	94 – 98	0,4 – 1,9	0,4 – 0,6
Пальмоядровое	240 – 257	12 – 16	11,5 – 15	89 – 93	4,7	8,5 – 11
Перилловое	187 – 197	180 – 196	–	95 – 96	–	–
Персиковое	189 – 195	92 – 110	–	94	до 0,1	0,3 – 0,8
Подсолнечное*	186 – 194	119 – 145	74 – 83	95	0,3 – 1,0	0,3 – 1,8
Рапсовое**	172 – 175	94 – 106	77,8	94 – 96	0,1–0,8	–
Рыжиковое	181 – 193	132 – 155	90 – 100	94 – 95	–	–
Сафлоровое	187 – 194	138 – 150	–	94 – 96	0,2 – 1,6	0,6
Сливовое	188 – 198	91 – 101	–	96 – 97	0,8	0,7
Соевое	188 – 195	124 – 133	83,7	94 – 96	–	–
Сурепное	173 – 181	105 – 122	–	–	–	–
Тунговое	188 – 197	154 – 176	78 – 87	95 – 97	0,4 – 0,7	–
Хлопковое	194 – 196	103 – 116	62 – 67	95 – 96	0,2 – 1,0	0,2 – 0,7

*Примечание:* \* – низкоолеиновое; \*\* – высокоэруковое

Разница в соотношении кислот приводит к различиям в строении триацилглицеринов соответствующих масел и объясняет различие их свойств.

Так, присутствие в полувысыхающих маслах, к которым следует отнести и низкоолеиновое подсолнечное масло, значительных количеств триацилглицеринов кислот, в молекулах которых содержится 2 или 3 двойные связи, объясняет большую реакционную способность этих масел, в частности в реакциях окисления и полимеризации. Благодаря присутствию реакционноспособных  $\pi$ -связей, эти масла легко окисляются, особенно в присутствии ионов металлов и легко полимеризуются, образуя полимеры большой молекулярной массы, что приводит к увеличению вязкости и изменению консистенции масла в процессе хранения, особенно в металлических резервуарах без специального покрытия. Кислородсодержащие соединения, образующиеся при окислении, химически ещё более реакционноспособны, более агрессивны по отношению к металлам и другим материалам (резина, пластик и т.д.).

### 2.1.2. Сопутствующие вещества в растительных маслах

Содержание сопутствующих веществ также отличается в зависимости от типа масла, способа его извлечения и способа очистки. Как правило, содержание сопутствующих веществ выше в маслах, извлекаемых экстракционным способом, чем прессовым, так как липиды и другие сопутствующие соединения хорошо растворимы в органических растворителях, применяемых для экстракции. В процессе очистки масла содержание сопутствующих веществ уменьшается [6, 7].

**Свободные жирные кислоты** могут содержаться в растительном сырье (семена незрелых растений или семена, самозревающие при хранении во влажном состоянии) или образовываться как в процессе выделения масла в результате частичного гидролиза триацилглицеринов (высшие жирные кислоты), так и при окислении под действием света или при длительном хранении (низкомолекулярные жирные кислоты: масляная, каприновая, капроновая, каприловая, ацетоуксусная, уксусная). Суммарное содержание свободных кислот в нерафинированных маслах может достигать 1–2% по массе, оно определяет их кислотность и характеризуется кислотным числом. Наличие свободных низкомолекулярных жирных кислот, растворимых в воде и испаряющихся при нагревании, характеризуется числом Рейхарта – Мейсля; наличие кислот, не растворяющихся в воде, но способных испаряться при нагревании – числом Поленске. Оба этих числа определяются объемом мл 0,1 н. раствора КОН, расходуемого на нейтрализацию 5 г растительного масла в определенных условиях. Содержание нерастворимых кислот и неомыляемых компонентов характеризуется числом Генера (содержание их в % в 100 г растительного масла) [9].

Зная значение соответствующих чисел, можно сделать предположения о жирнокислотном составе триацилглицеринов какого-либо масла. Так, например, число омыления кокосового масла одно из самых больших, а рапсового масла – одно из самых маленьких; следовательно, при омылении одной и той же массы масла гидролиз триацилглицеринов кокосового масла даст большее количество кислот, чем гидролиз триацилглицеринов рапсового масла. Значит, в состав триацилглицеринов кокосового масла входит значительное количество низкомолекулярных кислот (действительно, это капроновая (6:0), каприловая (8:0) и каприновая (10:0) кислоты), а в состав триацилглицеринов рапсового масла – наоборот, входят кислоты с большой молекулярной массой (например, эруковая (22:1)).

Масла, обладающие самыми высокими числами Рейхарта – Мейсля, содержат самое большое количество низкомолекулярных водорастворимых кислот, что повышает коррозионную агрессивность таких масел.

**Фосфолипиды** – сложные эфиры фосфорной кислоты. В состав растительных жиров входят глицерофосфолипиды – сложные эфиры глицерина, жирных кислот и фосфорной кислоты [10]. Остаток фосфорной кислоты фосфорилирован каким-либо азотсодержащим органическим соединением: это может быть холин (в лецитинах), серин (в фосфатидилсеринах), этаноламин (в фосфатидилэтанолaminaх) и др. Состав жирных кислот фосфолипидов и триацилглицеринов, выделенных из одного жирового сырья, не идентичен.

В таблице 2.9 представлено содержание фосфолипидов в нерафинированных маслах, полученных прессовым и экстракционным способом. Данные для экстракционных масел представлены в скобках. Содержание фосфолипидов в рафинированных маслах значительно ниже [6, 7, 9].

### 2.9. Содержание фосфолипидов в растительных маслах

Компоненты	Масла					
	подсолнечно е	рапсовое	соевое	хлопковое	касторовое	льняное
фосфолипиды, % (мас.), всего	0,4 – 0,8 (0,7 – 1,3)	0,3 – 0,9 (0,5 – 1,2)	– (1,5 – 4,5)	0,3 – 1,6 (1,0 – 2,8)	0,29 –	0,6 – 0,9 (0,9 – 1,3)
Содержание отдельных их классов, в % от общего содержания						
фосфатидилинозиты	12 – 20	2 – 12	7 – 30	17 – 27	19	19 – 31
фосфатидилсерины	13 – 17	15 – 24	0 – 16	2 – 5	14	13 – 29
фосфатидилхолины	16 – 21	24 – 40	18 – 41	21 – 56	18	19 – 40
фосфатидилэтанолamiны	15 – 23	10 – 23	13 – 32	13 – 30	16	12 – 24
фосфатидные кислоты	5 – 12	3 – 19	5 – 13	0 – 16	1	2 – 10
полифосфатидные к-ты	6 – 14	0 – 15	0 – 14	–	–	
прочие фосфатиды	10 – 17	2 – 10	12 – 13	5 – 15	–	2 – 5

Фосфолипиды в растительных маслах представлены фосфатидилхолинами (лецитинами), в меньшем количестве – фосфатидилинозитами, фосфатидилсеринами, фосфатидилэтаноламинами и сфингомиелинами. Фосфолипиды участвуют в биологическом окислении масел в организме и представляют большую пищевую ценность. В маслах они образуют коллоидные растворы, из которых при поглощении воды коагулируют с образованием осадков (фузов), в которых происходят гидролитические процессы, приводящие к потере масел и затруднениям при переработке. Под действием кислорода воздуха фосфолипиды легко окисляются с образованием соединений, ухудшающих качество масел. Поэтому растительные масла, не идущие непосредственно в пищу или подвергающиеся дальнейшей переработке, очищают от фосфолипидов. Выделенные фосфолипиды, учитывая их биологическую и пищевую ценность, используют для производства фосфолипидных концентратов, которые добавляют в пищевые продукты и корма для животных.

**Воски** представляют собой сложные эфиры высших одноатомных спиртов и высших жирных кислот. Кроме того, природные воски содержат свободные спирты с чётным числом атомов углерода, высшие жирные кислоты, а также алканы с нечётным числом атомов углерода [10].

В состав восков входят как обычные жирные кислоты, так и специфические: карнаубовая  $C_{23}H_{47}COOH$ , церотиновая  $C_{26}H_{53}COOH$ . Наиболее часто в составе восков встречаются спирты: стеариновый  $C_{18}H_{37}OH$ , цетиловый  $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$ , мирициловый  $C_{31}H_{63}OH$ . В отличие от триацилглицеринов воски более устойчивы к действию света, окислителей, нагреванию; хуже гидролизуются. Универсальным свойством восков является их высокая пластичность в нагретом состоянии при температурах, значительно ниже температур плавления.

Воски и воскообразные вещества в маслах образуют эмульсии, что отрицательно сказывается на их низкотемпературных свойствах. Для их удаления масло охлаждают до  $8 - 12\text{ }^\circ\text{C}$ , осадок отфильтровывают (способ «вымораживания»).

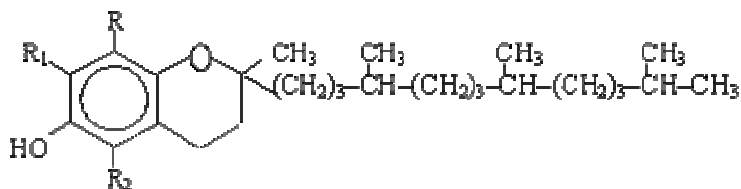
**Углеводороды.** Содержание углеводородов в растительных маслах невелико и для подавляющего большинства масел составляет всего  $0,0004 - 0,04\%$  (или  $0,4 - 40\text{ мг}$  в  $100\text{ г}$ ).

Это насыщенные и ненасыщенные соединения нормального строения (до  $35\%$  массы), а также разветвлённой или циклической структуры (более  $65\%$ ). Большинство углеводородов относится к терпенам. Терпены, содержащие углеводородную цепь из  $10 - 11$  сопряжённых двойных связей углерод–углерод имеют оранжевую или красную окраску и окрашивают масла. Наличие в маслах углеводородов (как и восков) приводит к увеличению температуры помутнения масла.

**Витамины** синтезируются только растениями, в которых наряду с витаминами содержатся и провитамины – вещества, превращающиеся в витамины в животном организме.

Витамины можно подразделить на две группы – водорастворимые и жирорастворимые. В растительных маслах встречаются только жирорастворимые витамины, так называемые липовитамины – А, D, Е и К. Провитамины группы А разлагаются при действии кислорода, склонны к *цис-транс*-изомеризации. Витамины группы D чувствительны к действию света и кислорода воздуха, особенно при нагревании. Витамины группы К неустойчивы к действию кислот, растворов щелочей, кислорода и УФ-света [10, 11, 12]. Присутствие этих витаминов в масле способствует протеканию в нём окислительных процессов, что может привести к ухудшению его свойств при хранении.

Растительные масла богаты токоферолами (табл. 2.10). Важнейшей химической особенностью токоферолов является их способность тормозить радикальные реакции (например, окисление). Общая формула токоферолов:



В зависимости от вида заместителей R в ароматическом кольце, различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -токоферолы. В  $\alpha$ -изомере все заместители представляют собой радикал метил –  $CH_3$ . В случае, если  $R_1$  – атом водорода, а остальные – метильные радикалы – это  $\beta$ -токоферол. У  $\gamma$ -изомера атом водорода находится в положении  $R_2$ , а у  $\delta$ -токоферола наблюдается только один метильный радикал в положении R.

В растительных маслах токоферолы являются природными антиокислителями. Наибольшим антиокислительным действием обладают  $\gamma$ - и  $\delta$ -токоферолы, наименьшим –  $\alpha$ -токоферолы. Вероятно, именно высокое содержание в сыром (неочищенном, подвергнутом только фильтрации) соевом масле  $\gamma$ -токоферола объясняется его применение как ингибитора окисления при хранении смесей масел. Рафинирование снижает количество токоферола в масле и ухудшает его антиокислительные свойства.

В таблице представлено содержание токоферолов в нерафинированных маслах, их содержание в рафинированных маслах значительно ниже [6, 7].

Витамин А встречается в растительных маслах в виде провитаминов ( $\beta$ -каротин); содержится преимущественно в облепиховом, абрикосовом, персиковом и других маслах. Витамин D содержится главным образом в соевом и кунжутном маслах, витамин К ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ) – в конопляном, подсолнечном, льняном и сурепном маслах.

## 2.10. Содержание токоферолов в растительных маслах

Компоненты	Масла					
	подсолнечное	рапсовое	соевое	хлопковое	кукурузное	кокосовое
содержание токоферолов, мг/100г, всего	40,0 – 70,0	40,0 – 55,0	90,0 – 280,0	80,0 – 100,0	100,0 – 200,0	3,0 – 9,0
Если количество всех токоферолов в масле принять за 100%, то содержание отдельных их классов, в % от общего содержания составит						
α-токоферол	92,0	27,0	13,5	58,0	11,0	–
β-токоферол	–	73,0	59,0	42,0	89,0	–
γ-токоферол	8,0	–	27,5	–	–	–

Основную массу **белковых веществ**, переходящих в растительные масла из семян, составляют альбумины и глобулины. Поскольку наличие белков ухудшает товарный вид масел и увеличивает его потери при очистке и хранении, белковые примеси (вместе с фосфолипидами) удаляют при гидратации масла, а также под действием щелочей или минеральных кислот. Углеводы, моно-, ди- и олигосахариды, декстрины, крахмал, клетчатка и гемицеллюлоза, содержащиеся в растительных маслах в количестве 0,02 – 0,5%, образуют стабильные эмульсии, способствуют потемнению масла при термической обработке, придают маслам неприятный вкус и запах [6, 7].

**Красящие вещества.** Все триацилглицерины, составляющие основу природных растительных масел и животных жиров, бесцветны. Окраска масел и жиров обусловлена наличием в них примесей окрашенных веществ, называемых пигментами.

Наиболее важными пигментами являются каротиноиды, придающие маслам жёлтую или оранжевую окраску, и хлорофиллы, обуславливающие зелёный цвет масел [6, 7].

**Каротиноиды.** Эта группа веществ принадлежит к углеводородам терпенового ряда. Каротиноиды включают в себя свыше 150 пигментов. Они содержатся в зелёных, жёлтых частях растений и во многих масличных семенах. Окраска каротиноидов от жёлтой до красной с различными оттенками обусловлена наличием полиеновой углеводородной цепи, содержащей 9 – 13 сопряжённых двойных связей.

В рапсовом, подсолнечном и льняном маслах содержание каротиноидов не превышает 0,007% [6, 7].

**Хлорофиллы.** Это пигменты, обуславливающие зелёную окраску растений. Содержание их в листьях составляет 0,6 – 1,2%. Примеси хлорофиллов в количестве  $10^{-4}$  –  $10^{-2}$ % окрашивают в зелёный цвет такие растительные масла, как виноградное, конопляное, рапсовое, соевое, оливковое.

В хлорофиллах имеются также сложноэфирные группировки, содержащие остатки метилового спирта и фитола. В зелёный цвет окрашены не только сами хлорофиллы, но и все описанные их производные. Зелёный цвет масел маскируется красными пигментами (например, β-каротином).

Жёлтый (оранжевый) цвет каротиноидов и зелёный хлорофиллов представляют собой дополнительные или взаимно нейтрализующие друг друга цвета. Поэтому изменение соотношений между указанными пигментами в результате обработки масел может приводить к изменению их окраски. Наличие хлорофиллов практически не сказывается на эксплуатационных свойствах растительных масел и имеет только декоративный эффект.

В составе молекул каротиноидов присутствуют кратные связи, они могут вступать в реакции полимеризации и окисления, что приведёт к изменению физико-химических свойств растительных масел при хранении [6, 7].

### Контрольные вопросы и задания

1. По каким признакам принято классифицировать растительные масла?
2. Внимательно рассмотрите этикетки на различных пищевых растительных маслах. Проведите классификацию нескольких сортов масел по вышеперечисленным признакам.
3. Назовите по систематической номенклатуре триацилглицерины, в состав молекул которых входят: а) три молекулы стеариновой кислоты; б) три молекулы линоленовой кислоты; в) две молекулы олеиновой кислоты (в положениях 1 и 2) и молекула лигноцериновой кислоты; г) по одной молекуле пальмитиновой, олеиновой и петрозелиновой кислоты (в положениях 1, 2, 3 соответственно); д) две молекулы рицинолевой кислоты (в положениях 1 и 2) и молекула олеиновой кислоты. Для какого масла характерны триацилглицерины последнего типа?

## 2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Плотность растительных масел составляет 900 – 980 кг/м<sup>3</sup>, показатель преломления 1,44 – 1,48. Масла способны растворять газы, сорбировать летучие вещества и эфирные масла. Важным свойством масел является растворимость в органических растворителях (гексане, бензине, бензоле, дихлорэтаноле, тетрахлорметане, ацетоне, диэтиловом эфире). Это связано с небольшой полярностью триацилглицеринов и наличием в их молекуле длинного углеводородного радикала, что увеличивает силы взаимодействия между триацилглицерином и неполярными растворителями. Этанол и метанол при комнатной температуре растворяют масла ограниченно; при нагревании растворимость возрастает. В воде масла практически не растворяются.

Некоторые физические свойства растительных масел приведены в табл. 2.11 [6, 7, 9].

### 2.11. Физические свойства растительных масел

Масло	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С	
		застывания	плавления
Абрикосовое	919 (15 °С)	-20	от -16 до -20
Арахисовое	910 – 960 (25 °С)	от -3 до -5	
Буковое	921(15 °С)	-17	
Горчичное	918 (15 °С)	-15	
Какао (бобы)	960 (15 °С)	от +21,5 до +27	от +33 до +35
Касторовое	962 (25 °С)	от -10 до -18	
Кедровое	929 (15 °С)	-20	
Кокосовое	925 (15 °С)	от +19 до +26	от +24 до +27
Конопляное	929 (15 °С)	-27	
Кориандровое	926 (15 °С)	-4	
Кукурузное	924 (15 °С)	от -10 до -15	
Кунжутное	922 (15 °С)	-2	
Льняное	935 (15 °С)	от -18 до -27	
Маковое	933 (15 °С)	от -15 до -20	+2
Миндальное	917 (15 °С)	от -10 до -21	
Облепиховое	926 (15 °С)	-20	
Оливковое	917 (15 °С)	от -2 до -6	
Ореховое	925 (15 °С)	-27	
Пальмовое	923 (15 °С)	от +31 до +41	от +27 до +30
Пальмоядровое	930 (15 °С)	от +19 до +24	от +25 до +30
Перилловое	931 (15 °С)	-	
Персиковое	920 (15 °С)	от -20 до -238	
Подсолнечное*	924 (15 °С)	от -16 до -19	
Рапсовое**	914 (15 °С)	от -4 до -10	
Рыжиковое	925 (20 °С)	от -15 до -18	
Сафлоровое	925 (20 °С)	от -13 до -20	-5
Сливовое	918 (15 °С)	от -5 до -17	
Соевое	928 (15 °С)	от -8 до -18	от -7 до -8
Сурепное	918 (20 °С)	-8	
Тунговое	940 (20 °С)	от -17 до -21	
Хлопковое	920 (20 °С)	от -1 до -6	ниже 10 – белый осадок
Чистые однокислотные триацилглицерины			
Трилаурин	880,4	-	46,4
Тримиристин	871,8	-	57,0
Трипальмитин	865,7	-	65,5
Тристеарин	862,1	-	71,5
Триолеин	915,0	-	4,9
Триинолеин	-	-	-12,9
Трииноленин	-	-	-23,0

*Примечание:* \* – низкоолеиновое; \*\* – высокоэруковое

Температура, при которой расплав вещества находится в равновесии с твёрдой фазой, называется температурой плавления. Независимо от того, осуществляют ли подвод теплоты при плавлении твёрдого вещества или отвод теплоты при охлаждении расплава, равновесие между твёрдой и жидкой фазами должно возникать при одной и той же температуре, т.е. температуры плавления и застывания индивидуального соединения должны быть одинаковыми. Однако определяемая экспериментально температура застывания жиров оказывается несколько ниже температуры плавления. Это объясняется нарушением термодинамического равновесия между жидкой и твёрдой фазами из-за переохлаждения эфиров и наличием нескольких компонентов в масле, а также нескольких кристаллических модификаций. Смеси индивидуальных

ацилглицеринов либо образуют твёрдые растворы, либо дают эвтектики. Эвтектическая смесь имеет температуру плавления более низкую, чем исходные компоненты.

Температура плавления одноокислотных триацилглицеринов растёт с увеличением числа углеродных атомов в радикале и уменьшением в нём количества изолированных двойных связей. Наилучшие низкотемпературные свойства (наибольшую подвижность при низких температурах) будут проявлять высыхающие масла, в составе которых наиболее высока доля эфиров линоленовой кислоты. Но эти же масла легче вступают в реакции окисления и полимеризации, что негативно скажется на эксплуатационных свойствах таких топлив (образование нагаров, лаков в двигателе; осадков и коррозионно-агрессивных примесей при хранении) [6, 7].

Температура застывания жирных кислот, выделенных из исследуемого жира, называется титром жира.

Для жиров и многих продуктов их переработки титр является важным показателем, характеризующим жирнокислотный состав вещества. Например, превращение ненасыщенных кислот в насыщенные или цис-изомеров в транс-изомеры в процессе гидрогенизации (реакции присоединения водорода по кратным связям) сопровождается значительным повышением титра жира.

Плотность одноокислотных триацилглицеринов уменьшается с ростом длины цепи радикала и увеличивается с ростом числа изолированных двойных связей. Для изомеров с сопряжёнными двойными связями плотность выше, чем с изолированными. Наличие гидроксильных групп (и водородных связей между ними) в жирно-кислотном остатке приводит к увеличению плотности (касторовое масло). Зависимость плотности масел от температуры [13] представлена в табл. 2.12.

## 2.12. Зависимость плотности [кг/м<sup>3</sup>] растительных масел от температуры

Масло	Температура, °С							
	10	15	20	30	40	45	50	60
Подсолнечное:								
– нерафинированное	923	920	916	910	903	–	–	–
– рафинированное	924	–	926	923	918	915	–	–
Хлопковое	928	–	921	914	908	–	–	–
Соевое:								
– нерафинированное	927	922	920	913	907	–	–	–
– рафинированное	926	–	919	912	905	–	–	–
Кокосовое	–	925	–	912	905	904	900	–
Кукурузное	926	924	920	913	906	–	–	–
Пальмовое	–	921	–	–	913	910	907	–
Пальмовый стеарин	–	–	–	–	–	915	901	885
Рапсовое	–	911	907	–	–	–	–	–

В соответствии с общей для большинства органических соединений закономерностью, плотность растительных масел с увеличением температуры уменьшается.

Зависимость кинематической вязкости растительных масел представлена в табл. 2.13. Вязкость одноокислотных триацилглицеринов значительно выше, чем у соответствующих им кислот. Для соединений с меньшей молекулярной массой или с большим числом двойных углерод–углеродных связей она меньше. При нагревании триацилглицеринов их вязкость уменьшается, что соответствует общим закономерностям, установленным для органических соединений.

Динамическая вязкость подавляющего большинства жидких растительных масел составляет 50 – 80 мПа·с (при 20 °С). Очень высокая вязкость касторового (97,6 мПа·с при 50 °С) и тунгового масел обусловлена в первом случае ассоциацией молекул за счёт водородных связей гидроксильной группы, во втором – быстрой полимеризацией сопряжённых полиеновых ацильных групп [13].

С помощью таких характеристик, как теплоёмкость, температурно- и теплопроводность, оценивается такой эксплуатационный показатель топлив, как охлаждающие свойства (табл. 2.14 и 2.16). Чем выше теплоёмкость и теплопроводность соединения, тем лучше его охлаждающие свойства [13].

### 2.13. Зависимость кинематической вязкости [мм<sup>2</sup>/с] растительных масел от температуры

Масло	Температура, °С					
	20	30	40	60	80	100
Подсолнечное						
– форпрессовое:						
нерафинированное	60,3	38,5	27,6	15,4	9,64	6,62
рафинированное	58,4	38,9	28,2	20,6	9,3	–
– экстракционное						
нерафинированное	59,1	39,2	27,4	20,5	9,5	–
Хлопковое						
– форпрессовое:						
нерафинированное	70,1	44,4	31,7	–	–	–
рафинированное	67,3	43,2	31,1	–	–	–
– экстракционное:						
нерафинированное	73,3	45,3	32,1	–	–	–
рафинированное	67,5	43,3	30,9	–	–	–
Соевое						
– форпрессовое:						
нерафинированное	59,7	38,5	27,5	–	–	–
рафинированное	60,8	39,6	28,3	–	–	–
– экстракционное:						
нерафинированное	57,4	38,3	27,5	–	–	–
рафинированное	59,9	39,3	28,0	–	–	–
Арахисовое	75,9	–	–	–	–	–
Кокосовое	–	–	25,1	13,0	7,75	5,14
Косточковое	72	–	–	–	–	–
Кукурузное	72,3	45,9	30,5	–	–	–
Оливковое	84	52	36	17	8	–
Пальмовое	–	–	38,5	19,5	11,4	7,47
Пальмовый стеарин	–	–	–	19,5	11,4	7,47
Рапсовое	92,8	–	–	–	–	–

### 2.14. Зависимость удельной теплоёмкости [кДж/(кг·К)] растительных масел от температуры

Масло	Температура, °С					
	–10	0	10	20	30	50
Подсолнечное	1,84	1,87	1,90	1,92	1,95	2,01
нерафинированное						
рафинированное	–	–	1,73	1,78	1,82	1,90
Хлопковое	1,6	1,65	1,7	1,74	1,78	1,88
нерафинированное						
рафинированное	–	–	1,7	1,73	1,77	1,86
Соевое	1,72	1,76	1,79	1,82	1,84	1,9
Косточковое	1,54	1,57	1,6	1,65	1,66	1,72
Кукурузное	1,63	1,66	1,69	1,73	1,74	1,8
Оливковое	–	–	1,98	–	–	–
Рапсовое	–	–	2,0	2,01	2,01	–



## 2.15. Зависимость температуропроводности [ $\alpha \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{с}$ ] растительных масел от температуры

Масло	Температура, °С			
	10	20	30	40
Подсолнечное	9,66	9,44	9,16	8,94
Хлопковое	11,38	11,19	10,97	10,77
Соевое	10,66	10,55	10,27	10,08
Кокосовое	3,54	2,14	4,27	7,92
Косточковое	12,08	11,41	10,91	10,61
Кукурузное	11,05	10,86	10,75	10,69

## 2.16. Зависимость теплопроводности [Вт/(м·К)] растительных масел от температуры

Масла	Температура, °С				
	10	20	30	40	50
Подсолнечное нерафинированное	0,168	0,166	0,162	0,160	0,159
Подсолнечное рафинированное	0,169	0,167	0,165	0,163	0,162
Хлопковое нерафинированное	0,188	6	4	2	0,178
Хлопковое рафинированное	0,169	7	6	4	2
Соевое	0,179	6	4	2	0,169
Кокосовое	0,177	0,187	0,190	0,183	
Косточковое	0,170	0,168	5	3	1
Кукурузное	0,176	0,173	0,171	0,170	0,168
Оливковое			0,174		

### Контрольные вопросы и задания

1. Какое из соединений будет лучше растворяться в воде: сложный эфир глицерина уксусной кислоты или стеариновой?
2. Как изменяется плотность растительных масел в зависимости от температуры?
3. Плотность какого из соединений будет выше:
  - а) трикаприлглицерин или триолеилглицерин;
  - б) триинолеилглицерин или триолеилглицерин.
4. Вязкость какого из соединений будет выше:
  - а) трипальмитилглицерин или триинолеилглицерин;
  - б) тририцинолеилглицерин или триолеилглицерин.
5. Температура плавления какого из соединений будет выше:
  - а) трипальмитилглицерин или триинолеилглицерин;
  - б) тририцинолеилглицерин или тристеарилглицерин.

## 2.3. КОЛЛОИДНАЯ СТРУКТУРА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

В процессах добывания и переработки масел постоянно приходится сталкиваться с образованием и разрушением высокодисперсных систем, свойства которых часто и определяют выбор технологии.

Дисперсной называют гетерогенную систему, в которой в одной фазе (дисперсионной среде) находятся мелкие частицы другой фазы (дисперсной фазы). Для грубодисперсной системы размер частиц дисперсной фазы от 1 мкм и выше. Такие частицы видны в обычный микроскоп. Для коллоидно-дисперсных систем размер частиц от 1 нм до 1 мкм. Такие частицы видны только в ультра- и электронные микроскопы, при фильтрации они легко проходят через бумажные и стеклянные фильтры [14].

Дисперсные системы обладают высокой удельной площадью поверхности (т.е. площадью раздела фаз, приходящейся на единицу массы или объема дисперсной фазы) и являются устойчивыми в присутствии поверхностно-активных веществ.

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называют вещества, которые при растворении или диспергировании в жидкости способны адсорбироваться (концентрироваться) на поверхностях раздела фаз и понижать вследствие этого их поверхностное натяжение. Такие соединения, как правило, в составе молекулы имеют полярную гидрофильную и неполярную гидрофобную группы.

Как уже упоминалось выше, в жидком состоянии углеродная цепь кислотного остатка триацилглицерина может образовывать мицеллы. В них отрицательно заряженные карбонильные группы обращены к водной фазе, а неполярные

углеводородные цепи спрятаны внутри мицеллярной структуры. Такие мицеллы имеют суммарный отрицательный заряд и в растворе остаются эмульгированными благодаря взаимному отталкиванию [14].

Растительные масла можно отнести к олеодисперсным коллоидным системам, дисперсионной средой в которой являются молекулы триацилглицеринов, а дисперсной фазой – полярные сопутствующие вещества, в первую очередь, фосфолипиды, которые можно отнести к поверхностно-активным веществам. Молекулы фосфолипидов состоят из двух частей с различной полярностью. Одна часть (головка молекулы) обычно состоит из глицерина, остатков карбоксильных групп жирных кислот, аминспирта, фосфатной группы или других полярных групп и является гидрофильной. Другая часть молекулы – её хвост – является неполярной, гидрофобной и состоит из алифатических цепей жирных кислот или спирта сфингозина [11, 12].

Несмотря на различие в составе, все фосфолипиды имеют довольно близкие размеры молекул (длина около 3 нм, диаметр около 0,5 нм) и сходные физические и химические свойства. Полярные группировки фосфолипидов могут связываться с полярными группами молекул белков, углеводов и с диполями воды.

В растительных маслах фосфолипиды могут присутствовать как в виде отдельных (индивидуальных) молекул, так и в виде групп ассоциированных молекул – мицелл.

Мицеллы фосфолипидов в жире представляют собой коллоидные частицы, в которых молекулы ориентированы полярными головками внутрь частицы, образуя её ядро, а липофильные хвосты фосфолипидов направлены в сторону жира, создавая внешний слой мицеллы. При этом возникают сложные взаимодействия, определяющиеся, в основном, ван-дер-ваальсовыми силами, между триацилглицеринами и мицеллярными структурами фосфолипидов [6, 7].

При добавлении в жир воды её молекулы проникают внутрь мицелл, гидратируют полярные головки молекул фосфолипидов и тем самым разрушают мицеллу.

Гидратированные молекулы фосфолипидов переходят в водный раствор, ассоциируются в новые мицеллы, в которых молекулы фосфолипидов ориентированы гидрофильными головками наружу, а липофильными хвостами внутрь. Толщина двухслойных мицелл около 7 нм.

Способность фосфолипидов присоединять воду и выделяться из жиров в осадок используется для очистки жиров в процессе гидратации. Коллоидная структура масла и способность молекул фосфолипидов проявлять поверхностно-активные свойства могут осложнять процессы переработки масел.

### **Контрольные вопросы**

1. Сформулируйте определение дисперсной системы.
2. В чём отличие дисперсионной среды от дисперсной фазы?
3. Какие вещества относят к поверхностно-активным?
4. Какие сопутствующие вещества в растительных маслах, кроме фосфолипидов, могут проявлять поверхностно-активные свойства?
5. Какие силы межмолекулярного взаимодействия, кроме сил Ван-дер-Вальса, Вы знаете?

### **2.4. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА**

Необходимо отметить, что по своим физико-химическим характеристикам растительные масла заметно отличаются от товарного нефтяного дизельного топлива. В таблице 2.16 приведены некоторые физико-химические характеристики рапсового масла по сравнению с товарным летним дизельным топливом, значения тех же характеристик для зимнего топлива (если они отличаются) указаны в скобках.

В качестве альтернативных топлив для двигателей внутреннего сгорания, естественно, целесообразно применять жидкие, а не твёрдые растительные масла. Таким образом, в составе триацилглицеринов будут преобладать остатки непредельных алифатических кислот, о чём свидетельствует очень высокое (по сравнению с нефтяным дизельным топливом) йодное число.

Очень высокие йодные числа масел означают присутствие значительных количеств эфиров линоленовой кислоты, что способствует протеканию реакций полимеризации и может привести к изменениям в структуре масла во время хранения, т.е. предпочтение должно быть отдано маслам, главными кислотами для которых являются олеиновая и линолевая.

Применение масел в качестве альтернативы нефтяному дизельному топливу имеет целый ряд преимуществ. Так, растительные масла обладают исключительно низким содержанием серы и ароматических соединений, что означает практически полное отсутствие в выхлопных газах оксидов серы и канцерогенных полициклических ароматических углеводородов, в выбросах содержится меньшее количество несгоревших углеводородов (наличие 6 атомов кислорода в молекуле улучшает полноту сгорания топлива); оно относительно безвредно для окружающей среды, так как при разливе на почву подвергается быстрому биологическому разложению, как и любой другой компонент растительного сырья.

## 2.16. Физико-химические показатели растительных масел и дизельного топлива

Наименование показателя	Дизельное топливо летнее (зимнее) ГОСТ 305-82	Растительные масла
Цетановое число	не ниже 45	35 – 40
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	не более 860 (840)	900 – 960
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	3,0 – 6,0 (1,8 – 5,0)	58 – 92
Фракционный состав, °С		
Температура начала кипения 50%	н/н, 160 – 170	около 300
96%	не выше 280	перегоняется с разложением
	не выше 360 (340)	
Температура застывания, °С	не выше –10 (–35)	от –30 до –1
Температура помутнения, °С	не выше –5 (–25)	от –15 до –22*
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	не ниже 40 (35)	не ниже 180
Теплотворная способность, кДж/кг	н/н, около 43 000	37 000 – 40 900
Массовая доля серы, %	не более 0,2	до 0,0008
Массовая доля меркаптановой серы, %	не более 0,01	отсутствует
Содержание сероводорода, %	отсутствует	отсутствует
Испытание на медной пластине	выдерживает	выдерживает
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствуют	отсутствуют
Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	не более 5	50 – 90
Йодное число, г йода/100 г	не более 6	80 – 180 (8 – 15**)
Коксуемость, %	не более 0,3	не более 0,35
Зольность, %	не более 0,01	не более 0,03
Содержание мехпримесей	отсутствует	отсутствует
Содержание воды, %	отсутствует	отсутствует

*Примечание:* \* – для рапсового и подсолнечного масел; \*\* – для твёрдых масел, н/н – не нормируется

Цетановое число растительных масел заметно ниже. Кроме того, растительные масла заметно отличаются от дизельного топлива по фракционному составу. Температура начала кипения масел очень высока (около 280 – 300 °С), разогнать его на отдельные фракции не представляется возможным при атмосферном давлении из-за разложения. При низкой нагрузке дизеля (в том числе на холостом ходу) температура поршня снижается. Растительное масло, имеющее повышенную температуру кипения и осевшее на охладившемся поршне, уже не испаряется и не воспламеняется при смешивании с воздухом. Несгоревшее топливо поршневыми кольцами перемещается вниз, попадает в картер, смешивается со смазочным маслом. В результате моторное масло разбавляется попадающим в него растительным маслом, что может привести к выходу дизеля из строя. При использовании в качестве топлива рапсового масла его попадание в смазочное масло приводит к образованию в картере резинообразной субстанции. В связи с этим заменять масло в двигателях, работающих на рапсовом топливе, приходится чаще.

Вязкость масла на порядок выше, чем у нефтяного топлива, а эта характеристика определяет качество распыления и сгорания топлива. Вязкость масла может быть понижена нагреванием или разжижением путём добавления дизельного топлива. Растительное масло, будучи более вязкотекучим, чем дизельное топливо, при использовании в качестве топлива должно быть достаточно тёплым. При низких температурах оно требует подогрева.

Даже при работе на смеси растительного масла и товарного нефтяного дизтоплива не удаётся избежать негативных последствий для двигателя. Причиной этих явлений, вероятно, является термодеструкция растительных масел, обусловленная строением его компонентов [15].

Растительное масло не может длительно использоваться в обычных дизелях с непосредственным впрыском, так как оно полностью не сгорает. Результатом этого являются продукты коксования, откладывающиеся на форсунках, поршнях и поршневых кольцах. В предкамерном и вихрекамерном двигателях длительное использование растительного масла возможно, так как в этом случае оно дополнительно подогревается перед воспламенением, что способствует лучшему смешиванию с воздухом и более полному сгоранию.

У растительных масел теплота сгорания несколько ниже, чем у дизельного топлива. Расход его в большой степени зависит от характеристик двигателя. В современных предкамерных двигателях он особенно велик.

В специально доработанных двигателях потребление масла такое же, как и дизельного топлива. Если рассматривать двигатели, специально сконструированные для работы на растительных маслах, то у них расход значительно ниже, чем дизельного топлива у современных двигателей сравнимой мощности.

В таблице 2.17 представлены высшие и низшие теплоты сгорания некоторых растительных масел, рассчитанных по формуле Менделеева.

**2.17. Теплота сгорания растительных масел [МДж/кг]**

Масло	рапсовое	подсолнечное	соевое	арахисовое	кукурузное	хлопковое
$Q_v$	40,2	39,65	39,6	40,9	39,4	39,7
$Q_n$	37,5	37,05	37,0	38,1		

В Харьковском политехническом институте проводилось определение эффективности применения на дизеле с полуразделённой камерой типа ЦНИДИ в качестве топлива рапсового масла и его бинарных смесей с нефтяным дизтопливом [16].

Объектом испытания был дизельный двигатель СМД-17Н (4ЧН12/14), устанавливаемый на сельскохозяйственный гусеничный трактор ДТ-75Н, лесохозяйственные тракторы ТЛТ-100 и другие транспортные средства.

Испытуемые топлива: традиционное нефтяное – дизельное и альтернативное – рапсовое масло рафинированное и его бинарные смеси с дизельным топливом, содержащие 25 и 50% рапсового масла. Определялись эффективные показатели дизеля при его работе по нагрузочным характеристикам с частотами вращения коленчатого вала  $n = 1600 \text{ мин}^{-1}$  и  $n = 1800 \text{ мин}^{-1}$ , а также на режиме максимального крутящего момента ( $n = 1400 \text{ мин}^{-1}$ ,  $M_{кр \text{ max}} = 440 \text{ Н}\cdot\text{м}$ ).

Удельный эффективный расход топлива на каждом из режимов растёт по мере перехода от дизтоплива к маслу, что связано с монотонным уменьшением низшей теплоты сгорания используемого бинарного топлива и некоторым снижением эффективности процесса сгорания. По мере перехода на каждом из скоростных режимов от дизтоплива к маслу возрастает массовая цикловая подача топлива, хотя объёмная цикловая подача (кроме режима 1600 оборотов/мин для чистых дизтоплива и масла) на каждом из режимов остаётся практически постоянной. Выяснено, что эффективный КПД на каждом из режимов (кроме указанных выше) мало изменяется, коэффициент избытка воздуха практически одинаков, температура выхлопных газов почти постоянна. Доказано, что при работе на растительном масле отмечается закоксовывание отверстий распылителей форсунок.

Недостатки, выявленные при использовании растительных масел в качестве моторных топлив, предопределили поиски путей его переработки для получения биодизельного топлива, характеристики которого приближены к характеристикам традиционного нефтяного топлива.

### Контрольные вопросы и задания

1. Для растительных масел характерна высокая температура начала кипения, перегонка триацилглицеринов при атмосферном давлении сопровождается процессами разложения. Скажется ли это на работе дизельного двигателя, если заправить его растительным маслом, без внесения каких-либо конструктивных изменений?

2. Почему нецелесообразно использовать в дизельных двигателях такие высоковязкие жидкости, как растительные масла?

3. Высокие значения вязкости, йодного числа, кислотности растительных масел и меньшая, чем у нефтяных топлив, теплотворная способность повлияют только на эксплуатационные характеристики их как топлив или скажутся и на экологических характеристиках?

### 3. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Для триацилглицеринов возможно протекание химических реакций как с участием кратных связей углеводородного радикала, так и по сложноэфирной группе.

Важным свойством непредельных углеводородных радикалов триацилглицеринов является способность присоединять водород по ненасыщенным связям в присутствии катализаторов (платиновых, палладиевых и др.), с образованием триацилглицеринов предельных алифатических кислот. Эта реакция используется для получения маргарина и кулинарного жира. Для производства жидкого топлива реакция непригодна, так как триацилглицерины предельных кислот имеют высокие температуры плавления и при 20 °С представляют собой твёрдые вещества.

Растительные масла окисляются кислородом воздуха с образованием перекисных соединений, оксикислот и других продуктов. Под действием высоких температур (250 – 300 °С) происходит их термический распад с образованием акролеина и других продуктов непредельного строения.

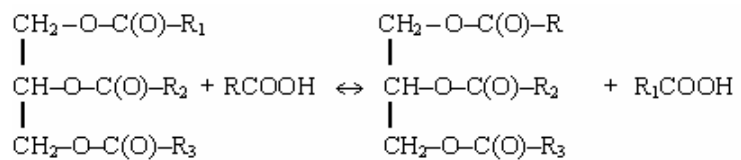
Сложные эфиры могут гидролизироваться по сложноэфирным связям с образованием глицерина и жирных кислот. Процесс ускоряется при повышенных температурах и давлениях (безреактивное расщепление), а в организме под действием фермента липазы. При действии водных растворов щелочей в результате гидролиза образуется глицерин (при избытке щёлочи – глицерат натрия) и соли высших алифатических кислот (мыла) [8, 17]. Однако ни глицерин, ни карбоновые кислоты, ни тем более мыла в чистом виде не представляют интереса как альтернативные топлива: глицерин из-за своей высокой вязкости, карбоновые кислоты – из-за высокой коррозионной агрессивности, натриевые мыла представляют собой твёрдые вещества, калиевые – густые вязкие жидкости.

Ещё одним важным свойством сложноэфирной группы является её способность вступать в реакции обмена кислотными или спиртовыми группами, эти реакции в общем виде называют реакциями переэтерификации, поскольку в результате из исходных сложных эфиров получают соединения того же класса – сложные эфиры, но имеющие другое строение.

К реакциям переэтерификации относят реакции *алкоголиза, ацидолиза и, собственно, переэтерификации*. Указанные реакции протекают только в присутствии катализаторов – сильных минеральных кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl) и кислот Льюиса (BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ZnO, PbO) [6, 7]. Реакции алкоголиза и переэтерификации ещё более эффективно ускоряются сильными основаниями, такими, как CH<sub>3</sub>ONa, KOH.

#### 3.1. РЕАКЦИЯ АЦИДОЛИЗА

Если в реакцию вступают сложный эфир и кислота, то в результате получается новый эфир, содержащий остатки вступившей в реакцию кислоты и спирт исходного эфира; т.е. происходит обмен ацильными радикалами между триацилглицеринами и кислотой – реакция *ацидолиза*.



Скорость ацидолиза и положение равновесия этой реакции зависят от соотношения активностей кислот, находящихся в триацилглицеринах и действующих на триацилглицерины. Ацидолиз усиливается и углубляется при увеличении активности действующих на триацилглицерины кислот. Так, нагревая триацилглицерины высокомолекулярных жирных кислот с уксусной или масляной кислотами, можно в них часть высокомолекулярных кислот заменить вышеуказанными низкомолекулярными кислотами. Количество введённых низкомолекулярных кислот зависит от их активности и относительного количества.

Если взять для проведения реакции ацидолиза высшие алифатические кислоты (большой молекулярной массы), то в этом случае мы получаем продукт, являющийся аналогом растительного масла. Если для реакции использовать кислоты небольшой молекулярной массы, например уксусную кислоту, то полученный триацетат глицерина будет иметь довольно высокую температуру кипения (258 – 260 °С), что соответствует средней части фракционного состава товарного нефтяного топлива (160 – 360 °С), но, из-за высокой доли кислорода в этом соединении его теплота сгорания будет невысокой.

Так, формула триацетилглицерина: C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>.

Тогда по формуле Менделеева:

– низшая теплота сгорания триацилглицерина, МДж/кг

$$Q_n = 34,013 \cdot 0,495 + 125,6 \cdot 0,065 - 10,9 \cdot 0,44 - 2,512 \cdot 9 \cdot 0,1205 = 18,72 \text{ МДж/кг};$$

– высшая теплота сгорания триацилглицерина, МДж/кг

$$Q_v = 34,013 \cdot 0,495 + 125,6 \cdot 0,065 - 10,9 \cdot 0,44 = 20,198 \text{ МДж/кг}.$$

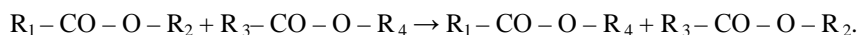
Для сравнения, низшая теплота сгорания нефтяного дизельного топлива примерно 42,5 МДж/кг, высшая – около 45,9 МДж/кг.

Таким образом, использование продуктов ацидолиза в качестве биодизельного топлива нецелесообразно.

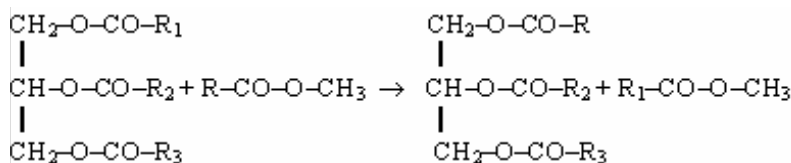
### 3.2. РЕАКЦИЯ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

**Переэтерификацией** называется реакция обмена ацилами при взаимодействии молекул двух разных сложных эфиров.

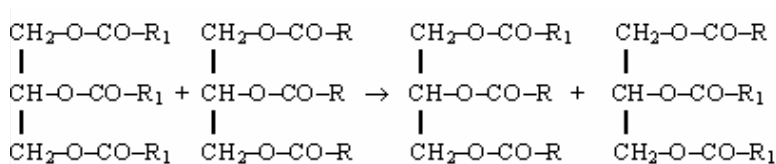
Различают два вида переэтерификации – меж- и внутримолекулярную. Межмолекулярная переэтерификация может протекать по внешне различным схемам в зависимости от состава спиртов сложных эфиров. Общая схема процесса переэтерификации сложных эфиров, отличающихся составом их жирных кислот, представлена формулой



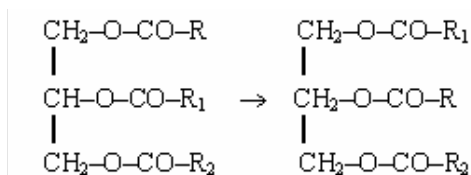
Переэтерификация данного типа возможна между молекулами сложных эфиров многоатомного спирта (глицерина) и одноатомного (метанола) по схеме:



Между молекулами триацилглицеринов разного состава она протекает следующим образом:



Внутримолекулярная переэтерификация заключается в перемещении ацилов в молекуле сложного эфира многоатомного спирта, например в молекуле триацилглицеринов.



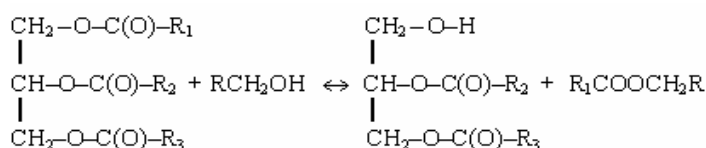
Без катализаторов переэтерификация протекает с заметной скоростью лишь при температуре 250 °С и выше. Она обычно сопровождается большим или меньшим термическим распадом эфиров. Катализаторы ускоряют переэтерификацию и позволяют вести её при более низкой температуре, снижая или даже предотвращая термический распад эфиров. В качестве катализаторов применяют серную кислоту, сульфокислоты, щёлочи, алкоголяты, некоторые металлы, как цинк, олово, их мыла. При применении указанных металлов переэтерификация с довольно большой скоростью протекает при температуре 210 – 230 °С.

Наиболее сильно действуют алкоголяты щелочных металлов, применяемые в количестве 0,1 – 0,25% от массы предварительно высушенных эфиров. В присутствии алкоголятов щелочных металлов, в особенности с ведением переэтерификации в растворителях, в ряде случаев она может протекать с большой скоростью и при температуре около 0 °С [6, 7].

Как показывают исследования, в ряде жиров растительного происхождения распределение жирных кислот в триацилглицеринах 100%-ного распределения не наблюдается. Поэтому при сильном нагревании таких жиров, особенно в присутствии каталитически действующих веществ, должна происходить переэтерификация их триацилглицеринов, благодаря которой распределение жирных кислот в триацилглицеринах должно соответствовать статистическому. Обычно в результате этого резко изменяется содержание в жире тринасыщенных глицеридов.

Таким образом, очевидно, что обмен кислотными остатками между молекулами триацилглицеринов приводит к возникновению молекул, строение которых аналогично строению триацилглицеринов растительных масел и использовать эту реакцию для получения биодизельного топлива нецелесообразно.

### 3.3. РЕАКЦИЯ АЛКОГОЛИЗА

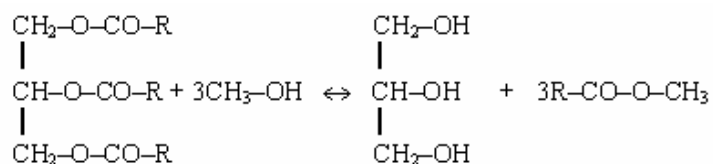


К реакциям **алкоголиза** относят реакции между сложным эфиром и спиртом, в результате которой образуются новые сложные эфиры, в состав которых входит спирт и остаток кислоты исходного эфира – происходит переход ацильных

радикалов эфира к молекуле спирта. Различают, в зависимости от используемого спирта, реакции метанолиза, глицеролиза и т.п.

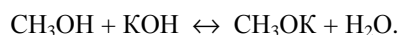
Триацилглицерины при нагревании с нейтральным метиловым или этиловым спиртами даже при кипячении почти не изменяются. Но если к маслу, нагретому примерно до 80 °С, при хорошем перемешивании прилить метиловый спирт, в котором растворено немного гидроксида калия (примерно 0,9 н. раствор), то через несколько минут из образовавшегося раствора глицерин выделяется в виде отдельной фазы. Анализы показывают, что в спиртовом растворе над слоем глицерина оказываются метиловые эфиры жирных кислот исходного масла с небольшим количеством моно-, ди- и триацилглицеринов.

Результаты протекающей при этом реакции можно представить суммарным уравнением



Как видно, при этой реакции из триацилглицеринов жирных кислот образуются метиловые эфиры этих кислот. В общем алкоголиз аналогичен гидролизу жиров. Различие заключается в том, что вместо воды действующим агентом является спирт.

Алкоголиз осуществляется при наличии катализатора. Без катализатора он протекает крайне медленно даже при температуре 250 °С. В описанном выше примере катализатором является алкогольат калия, образующийся в спиртовом растворе по равновесной реакции



Поэтому для алкоголиза масла с метиловым спиртом можно пользоваться вместо едкой щёлочи спиртовым раствором алкогольата калия или натрия [6, 7].

Технически интересным видом алкоголиза является реакция, протекающая при нагревании триацилглицеринов с глицерином, чаще всего в интервале 170 – 250 °С, под нормальным атмосферным давлением или при разрежении, в присутствии алкогольатов или окислов свинца, цинка, магния, марганца, а иногда и некоторых других веществ. Этот случай алкоголиза называют глицеролизом. В результате образуются ди- и моноацилглицерины.

Реакции алкоголиза природных растительных масел приводят к образованию кроме глицерина сложных метиловых эфиров высших алифатических кислот, имеющих меньшую молекулярную массу (по сравнению с триацилглицеринами), а значит, и меньшую вязкость и температуру кипения. Именно продукты реакции алкоголиза в настоящее время находят техническое применение, например, для получения биодизельного топлива.

В случае использования смеси масел получение продукта по реакции алкоголиза может осложняться протеканием параллельной реакции переэтерификации – обмена кислотными остатками между триацилглицеринами различного состава [18].

Переэтерификация происходит одновременно с реакцией алкоголиза и мешает протеканию последней. Одновременно с реакцией алкоголиза, когда в реакционной массе накапливаются моно- и диацилглицерины, становится возможным протекание ещё одной побочной реакции – диспропорционирования.

В результате реакций алкоголиза и диспропорционирования образуется свободный глицерин. Однако реакция глицеролиза в этих условиях протекать не может, так как требует более жёстких условий (высокая температура).

Существующие методы получения метиловых эфиров растительных масел сводятся к использованию трёх основных способов, различающихся природой катализаторов (поскольку каталитические реакции более эффективные, чем некаталитические):

- метанолиз триацилглицеринов растительных масел в присутствии гомогенного катализатора щелочного типа;
- метанолиз триацилглицеринов растительных масел в присутствии гомогенного катализатора кислотного типа;
- метанолиз триацилглицеринов растительных масел в присутствии гетерогенного катализатора.

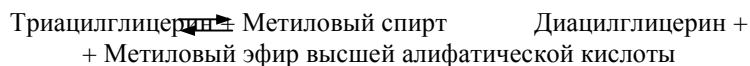
В случаях катализа щёлочью, реакция метанолиза протекает значительно быстрее, чем при катализе кислотой. Однако, если исходное растительное масло содержит значительное количество свободных жирных кислот и воду, то кислотный катализ реакции метанолиза является более действенным. Метилаты натрия и калия являются более эффективными по сравнению с гидроксидами. Концентрации щёлочи в катализаторе достигает 2,0% (мас.), что позволяет достигать величин конверсии растительных масел в эфиры на уровне 94 – 98%. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора не приводит к увеличению выхода целевых продуктов, но ведёт к дополнительным затратам на удаление катализатора из продуктов реакции по завершении процесса. В настоящее время практически всё биодизельное топливо получают с помощью гомогенного катализа. Использование гомогенных катализаторов позволяет провести реакцию метанолиза липидного сырья (сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот) со спиртом в мягких условиях. Частично по причине коррозионной безопасности, частично по кинетическим параметрам, наиболее предпочтительным из гомогенных систем является выбор щелочных катализаторов. Этот вид катализатора в настоящее время является самым распространённым. При катализе щёлочью реакции метанолиза глицериды и спирт должны быть существенно обезвожены, так как вода способствует протеканию реакции омыления, которая приводит к получению мыла, что снижает выход эфиров и ухудшает разделение эфиров, глицерина и воды. Влажность может быть понижена путём использования силикагеля. Хотя реакция омыления также протекает одновременно наряду с переэтерификацией, но образование мыла не является существенной проблемой при содержании воды менее 1%. Наиболее важные параметры, влияющие на процесс получения

биодизельного топлива путём метанолиза: температура реакции, молярное соотношение спирта и масла, концентрация катализатора, продолжительность реакции, присутствие влаги и свободных жирных кислот. Эти факторы находятся в стадии непрерывного изучения, накапливается статистика, ведётся анализ результатов полученных данных, но они пока далеки от нахождения оптимальных значений [19, 20].

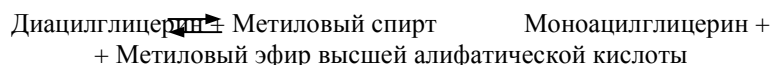
Все исследования и промышленное получение биодизельного топлива в различных странах ведут в аппаратах ёмкостного типа («бочках»), в которых перемешивание осуществляется только за счёт использования механического перемешивания.

Схему реакции метанолиза можно представить в общем виде:

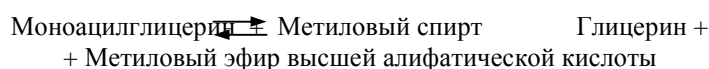
*Стадия 1.*



*Стадия 2.*



*Стадия 3.*



Исследуемая реакция метанолиза носит обратимый характер, в данном процессе невозможно достичь 100%-ного превращения. В конечной реакционной смеси всегда будут присутствовать непрореагировавшие моно-, ди- и триацилглицерины. Эта проблема имеет специфическое значение из-за строгих норм относительно чистоты коммерческого биодизеля. Например, стандарт DIN EN 14214 для биодизельного топлива допускает содержание глицерина в конечном продукте до 0,25% (мас.), три- и диацилглицеринов до 0,2% (мас.), моноацилглицеринов до 0,8% (мас.), что подразумевает выход метиловых эфиров высших алифатических карбоновых кислот не ниже 98,5%. Одним из направлений увеличения выхода эфиров является проведение процесса в две стадии [21].

В процессе алкоголиза масла жарки в две стадии [21], глицерин, полученный на первой стадии, был отделён. Смесь, поданная на вторую стадию, содержала метиловые эфиры и моно-, ди- и триацилглицерины. Процесс продолжался после добавления дополнительных количеств метанола и катализатора. На второй стадии происходит увеличение выхода метиловых эфиров. Кривые кинетики процесса на первой и второй стадиях аналогичны. Фактически наблюдалось резкое увеличение выхода эфиров в первые минуты, и впоследствии кривые становятся асимптотическими со временем. Физико-химические характеристики и эксплуатационные свойства биотоплива, полученного двухстадийным метанолизом, практически не отличались от тех, что были присущи биотопливу, полученному в одну стадию.

При получении биодизельного топлива на начальном этапе (при концентрации метиловых эфиров ниже 70%) реакция метанолиза является гетерогенной с ограниченной массопередачей, поэтому механическое перемешивание оказывается малоэффективным. Выше этой концентрации эфиров смесь компонентов реакции формирует единственную фазу. Одним из способов решения проблемы несмешиваемости компонентов реакции является введение соразтворителя [22]. Часто в качестве соразтворителя используют тетрагидрофуран (ТГФ), который по температуре кипения близок к метанолу и может быть отделён перегонкой в одну ступень в одном аппарате. Опыты проводились при комнатной температуре 23 °С и атмосферном давлении с количеством катализатора КОН 1% (мас.) и без специального перемешивания, кроме начального слабого смешивания. Однофазная реакция с соразтворителем ТГФ очень быстрая и за 5 минут приближается к равновесию. Третья стадия реакции метанолиза протекает очень медленно, в продукте реакции присутствует повышенное количество непрореагировавших моноглицеридов. Устранить это возможно за счёт увеличения концентрации метанола в реакционной смеси или проведения процесса в две ступени (рис. 3.1).



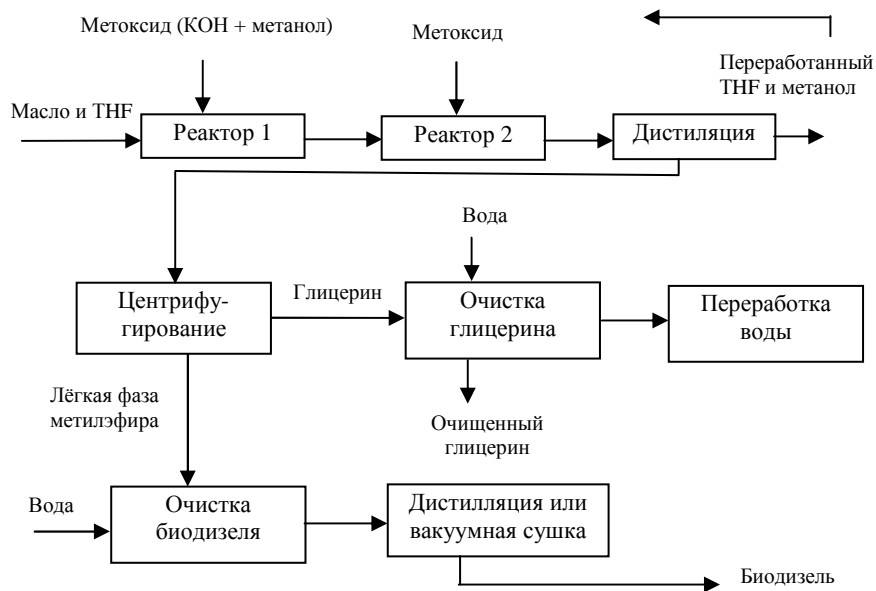


Рис. 3.1. Схема производства биотоплива с соразвителем

По данной схеме принципиально можно организовать непрерывный процесс. Реакция метанолиза проводится в две ступени последовательно в трубчатых реакторах, в которых достаточно 10 минут времени пребывания реагентов. После выхода из реакторов метанол и ТГФ вместе отгоняются, конденсируются и возвращаются в реакторы. Глицериновую и эфирную фазы отделяют центрифугированием, промывают, промывную воду отделяют центрифугированием, продукты сушат и получают биодизельное топливо и глицерин. В реакторах не нужны мешалки и нагрев. Оптимальное отношение объёма масла к ТГФ 1:0,5. В случае присутствия в реакционной массе воды ТГФ образует азеотропы и для их разделения потребуется более сложная экстрактивная дистилляция [22]. Этот подход требует дополнительных затрат на оборудование и энергию для последующего разделения (например, удаление ТГФ). Кроме того, нежелательные вещества, которые присутствуют в компонентах реакции, могут из-за изменения условий растворения попасть в продукт – биотопливо.

Высокая стоимость растительного масла заставляет использовать сырьё для промышленности меньшей стоимости (например, прогорклые или фритюрные масла), но в них высоко содержание воды и/или свободных жирных кислот. В этом случае для реакции требуется более высокая концентрация катализатора. Это создаёт трудности при отделении глицерина и промывной воды. Кроме того, необходимы дополнительные процессы очистки промывной воды, чтобы удалить непрореагировавшие метанол и катализатор, что является энергоёмкой операцией. Эти проблемы принципиально могут быть преодолены с помощью гетерогенных, в том числе ферментативных иммобилизованных катализаторов и применения мембранных реакторов в производстве биодизеля [22].

Производство биодизеля, катализированное ферментами, было предложено для преодоления недостатков, присущих кислотным и щелочным катализаторам. Главное препятствие, с которым столкнулись при использовании фермента липазы – это его стоимость. Поэтому экономически важно многократное использование липазы, которое возможно в случае иммобилизованной формы липазы. В процессе многократного использования иммобилизованной липазы при получении биодизеля из подсолнечного масла улучшается стабильность и активность катализатора [22].

Обычные методы иммобилизации включают размещение фермента на твёрдые подложки и закрепление в пределах матрицы полимера или в гидрофильной пене полиуретана [22]. Если липаза иммобилизована, то она становится твёрдой фазой, при этом имеют место дополнительные преимущества: предотвращается загрязнение продукта катализатором и продлевается период полезной активной работы фермента. Увеличение температуры увеличивает скорость ферментно-катализируемой реакции, но до определённого предела; при температурах выше 45 °С липаза, имеющая белковую природу, денатурирует, что приводит к уменьшению количества активного фермента. Поскольку иммобилизация обеспечивает более твёрдую внешнюю основу для молекулы липазы, температурные оптимумы, как ожидается, увеличатся [22], что приведёт к более высокой скорости реакции.

Среди всех методов иммобилизации обычно выбирается физическая адсорбция из-за её простоты, отсутствия дорогих и ядовитых реагентов, способности сохранить активность и возможность регенерации [22].

С другой стороны, плохая адсорбция ферментов приводит к выщелачиванию их с поверхности подложки, что заставляет применять другие средства иммобилизации ферментов. Возможно достигнуть усиления связей между растворимым в воде ферментом и водонерастворимыми поверхностями, используя бифункциональные соединения небольшой молекулярной массы, типа глутарового альдегида [22]. Разработана процедура иммобилизации липазы в пределах гелевой матрицы [22].

Проанализировано применение в производстве биодизеля иммобилизованной липазы на магнитных наночастицах [22]. Эта система делает возможным проведение процесса с отделением продуктов, образующихся по реакции алкоголиза. Магнитный характер носителя позволяет обеспечить предпочтительное местоположение биокатализатора на поверхности раздела между двумя жидкими несмешивающимися фазами.

Для обеспечения тесного контакта иммобилизованного фермента с реакционной смесью необходимо осуществлять эффективное перемешивание в реакторе. Иммобилизованный фермент удерживается в реакторе за счёт установки фильтра на выходе. Такие реакторы не требуют больших затрат. Однако ещё один продукт реакции – глицерин смешивается с

метанолом. При этом образуется вторая жидкая фаза, которая не смешивается с растительным маслом, но эта вторая полярная органическая фаза извлекает метанол из липидной фазы, уменьшая концентрацию его в среде реакции, и это уменьшает степень превращения триацилглицеринов, снижая выход целевого продукта – биотоплива. Следовательно, степень превращения (и выход) можно увеличить, при условии удаления глицерина из реакционной смеси [22]. Для достижения этого предложены мембранные реакторы с иммобилизованной липазой, которые могут использовать плоские [22] или волокончатые [22] мембраны. В реакторах этого типа реакция и разделение могут происходить одновременно.

Более сложный и инновационный подход был предложен [22] с применением мембранного реактора, в котором ионный обмен осуществляется непосредственно мембраной. Это устройство позволяет провести почти полную этерификацию олеиновой кислоты с метанолом при комнатной температуре, перемещая равновесие реакции к формированию эфиров. Однако описанный процесс довольно сложен, и в соответствующей статье не даётся никакой информации о возможности использования для переработки сырья с высоким содержанием свободных жирных кислот.

Мембранная реакторная технология применяется в производстве биодизеля [22]: в микропористом неорганическом мембранном реакторе происходило селективное проникновение эфиров высших алифатических кислот, метанола, катализатора и глицерина в течение процесса метанолиза. Мембранный модуль состоит из пористой мембранной трубы, помещённой в кожух, образуя конфигурацию «труба в трубе». Метанолиз, как полагают, происходит на поверхности масляных капелек, суспендированных в метаноле [22]. По мере того, как в ходе реакции образуются метиловые эфиры высших карбоновых кислот, они диффундируют в фазу метанола. Несмешиваемость растительного масла с метанолом и смешиваемость компонентов биотоплива с метанолом позволяют осуществить лёгкое отделение продуктов от реагентов. Из-за положительного различия давления поперёк мембраны, фаза эфир /метанол/глицерин/ катализатор проходит через мембрану в проникающий поток. Масло и метанол не смешиваются и совокупность молекул масла, сформированных в капельки, диспергирована в спирте и представляет собой эмульсию. Масляные капельки не могут пройти через поры мембраны из-за их большого размера относительно размера пор мембраны.

Применяется новый полунепрерывный мембранный реактор для производства высококачественного биодизеля [22]. В установке насос циркуляции, мембранный модуль и теплообменная система составляют циркуляционный контур, в пределах которого реакция метанолиза происходит при управляемых температуре и давлении. Выбор мембран с соответствующим размером пор зависит от размера диспергированных масляных капелек в непрерывной фазе алкоголя. Средний размер капли для эмульсии – 44 мкм, с нижним и верхним пределами размера 12 и 400 мкм соответственно [22]. Выбрана мембрана с наибольшим размером пор 1,4 мкм, что почти на порядок меньше, чем самый низкий предел размера капли 12 мкм.

Важным является поддержание гетерогенного состояния в пределах реактора. Смешиваемость реагентов и разделения продуктов, полученных из мембранного реактора, оценивалась [22] с использованием октанол-водных коэффициентов разделения. В соответствии с этими данными можно ожидать, что диацилглицерины и триацилглицерины останутся в дисперсной фазе, тогда как моноацилглицерины и глицерин перейдут в подвижную метанольную фазу и могут проникнуть через мембрану. Но моноацилглицерины быстро превращаются в метиловые эфиры, поэтому, не смотря на то, что моноацилглицерины могут проникать через мембрану, в продукте они не обнаруживаются.

В опытах [22] масло канолы было успешно переэтерифицировано с использованием метанола и NaOH в мембранном реакторе. Все проверенные углеродистые мембраны с различными размерами пор (а именно: 0,05; 0,2; 0,5 и 1,4 мкм) сохраняли масло канолы в реакторе. Установлено, что самая низкая допустимая объёмная доля метанола 0,29 соответствует теоретическим расчётам. Разделение фаз проникающего потока произошло при комнатной температуре: богатая эфирами фаза практически не содержит глицерин, что упрощает очистку биодизеля, а полярная, богатая метанолом фаза, может рециркулировать в реакторе и позволить в перспективе осуществить непрерывное производство биодизеля.

Процессы, использующие гетерогенные (например, цеолитные) катализаторы, пока находятся в стадии проработки на лабораторном уровне (такие исследования проводили совместно ГНУ ВИИТиН и ГНУ ВИЭСХ), они требуют очень высоких температур (200 – 220 °С) и давлений (20 – 22 атм.), чтобы обеспечить эффективность метанолиза. Объёмная скорость течения масла через 1 литр гетерогенного катализатора в биореакторе не должна превышать 1 литра в час. Регенерация катализатора предполагает его прокалывание в муфеле на воздухе при 550 °С в течение 3 часов. Нагрев со скоростью не более 10 °С/мин. Охлаждать также желательно медленно, без доступа воздуха, чтобы не образовывались на поверхности катализатора карбонаты. После охлаждения катализатор помещается в биореактор или ёмкость для хранения и герметизируется. Это одно из перспективных направлений, а основной проблемой является поиск наиболее оптимального катализатора [22].

Японские учёные работают над созданием метода получения биодизельного топлива без катализатора [22]. Метанол по новому методу (при температуре около 400 °С и давлении до 200 МПа) переходит в так называемое «сверхкритическое состояние». Предполагается, что в этом случае скорость реакции этерификации должна увеличиться в несколько десятков раз при высоком выходе продукта. Объём лабораторного сосуда в исследованиях не превышал 5 мл. После загрузки рапсового масла и метанола сосуд погружали в оловянную баню, предварительно нагретую до 350 – 400 °С и выдерживали в течение 4 минут до наступления сверхкритических параметров метанола, после чего сосуд помещали в холодную баню для прекращения реакции. Полученные продукты реакции анализировали жидкостной хроматографией высокой разрешающей способности и подтвердили протекание реакции алкоголиза.

Сверхкритические жидкости имеют плотность, сопоставимую с плотностью жидкостей и коэффициентами диффузии, сопоставимые с таковыми для газов. Среди сверхкритических жидкостей – двуокись углерода, будучи дешёвой, невоспламеняющейся и нетоксичной – является очевидным выбором из органических растворителей [22]. Растворимость высших карбоновых кислот, обладающих длинной неполярной углеводородной цепью, при комнатной температуре в газообразном оксиде углерода (IV) незначительна, что позволяет отделить продукт от растворителя.

Синтез биодизеля в сверхкритических спиртах без катализатора – многообещающий метод, в перспективе способный заменить каталитический процесс алкоголиза [22]. Некаталитический способ производства биодизеля со сверхкритическим метанолом позволяет реализовать формально простой процесс и достичь высоких выходов продукта из-за одновременной

переэтерификации триацилглицеринов и этерификации жирных кислот [22]. Наблюдалось, что в докритическом состоянии метанола скорость реакции является очень низкой и постепенно увеличивается с повышением как давления, так и температуры. Увеличение температуры реакции, особенно в сверхкритических условиях, увеличивает степень превращения сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот. Кроме того, в данном процессе в отличие от процесса, катализированного щёлочью, присутствие воды положительно влияет на формирование метиловых эфиров. По сравнению с каталитическими процессами под атмосферным давлением, сверхкритический процесс с метанолом является некаталитическим, и поэтому очистка продуктов реакции (компонентов биотоплива) намного проще. Также в этом случае отмечается меньшее время реакции. Однако реакция требует температур 250 – 400 °С и давления 35 – 60 МПа [22].

Дальнейшая эволюция методов получения биодизельного топлива происходит в направлении комплексного воздействия различных факторов на сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот.

Изучен синтез биодизеля из касторового масла и льняного масла в сверхкритической двуокиси углерода с ферментами и в сверхкритических спиртах без катализатора [22]. Исследовано влияние таких параметров, как мольное отношение спирта к маслу, температура и загрузка фермента на кинетику алкоголиза. В процессе с ферментативным катализом с мольным отношением спирта к маслу до 5:1 отмечено увеличение превращения касторового масла до 45% (с метанолом) и до 35% (с этанолом) с увеличивающейся загрузкой фермента до 20% веса. Дальнейшее увеличение загрузки фермента не приводит к увеличению выхода метиловых эфиров карбоновых кислот. Это согласуется с результатами [22], которые показывают максимальную степень превращения для метанолиза подсолнечного масла для загрузок ферментов 30% веса и выше.

Оптимальное мольное отношение спирта к маслу 6:1 получено для алкоголиза масла ядра пальмы [22] в сверхкритическом оксиде углерода (IV) при 40 °С и  $73 \cdot 10^5$  Па.

Степень превращения касторового масла первоначально растёт с температурой и достигает максимума (45%). Дальнейшее увеличение температуры ведёт к уменьшению степени превращения, что может быть связано с дезактивацией фермента. Результаты опытов по алкоголизу касторового масла с метанолом и этанолом показывают оптимальную температуру 50 и 45 °С, с максимально возможной степенью превращения 45 и 38% соответственно.

Изучена кинетика некаталитической реакции получения биодизеля из касторового и льняного масел при сверхкритических условиях с метанолом и этанолом при температурах 200, 250, 300 и 350 °С [22]. Реакция алкоголиза также идёт в три стадии. Полная схема реакции может быть упрощённо представлена протекающей в одну стадию и порядок реакции и коэффициент скорости реакции может быть непосредственно получен из кинетической зависимости скорости реакции от концентрации масла [22]. Порядок реакций с метанолом и этанолом является почти первым и для касторового и льняного масел. Температурные зависимости соответствовали уравнению Аррениуса, что позволило определить энергии активации 35, 55, 46,5 и 70 кДж/моль для метилового эфира касторового масла, этилового эфира касторового масла метилового эфира льняного масла и этилового эфира льняного масла соответственно. Энергии активации 117, 128 и 29 кДж/моль были получены для первой, второй и третьей стадии реакции соответственно. Определённые [22] энергии активации реакции получения метиловых эфиров касторового и льняного масел 69 и 39 кДж/моль сопоставимы с энергией активации для одноступенчатого механизма реакции получения метиловых эфиров различных растительных масел.

Изучено влияние на некаталитическую реакцию мольного отношения метанола к касторовому и льняному маслам в докритическом (200 °С) и сверхкритическом (250 – 350 °С) состоянии метанола и этанола [22]. Мольное отношение спирта к маслу изменялось от 10:1 до 70:1 при четырёх различных температурах (время реакции 40 минут). Отмечено увеличение степени превращения с увеличением мольного отношения до 40:1.

Влияние температуры на протекание некаталитической реакции получения биодизеля было изучено [22] при мольном отношении 40:1. Степени превращения, полученные при 200 °С после 60 минут – 55 и 27%. Более высокие выходы метиловых эфиров рапсового масла 68 и 70% достигнуты при 200 – 230 °С соответственно за 60 минут. Степень превращения 60% была получена в случае метиловых эфиров различных растительных масел при 220 °С за 5 минут. Переэтерификация масла сои с метанолом [22] показала степень превращения только 11 и 20% при 220 и 235 °С. При 350 °С реакция идёт быстро с выходом метиловых эфиров 65% в течение 10 минут, для полного превращения требуется 40 минут для касторового и льняного масел.

При высоких температурах, которые характерны для процесса переэтерификации масла в сверхкритическом метаноле, возможно разложение образующихся продуктов – метиловых эфиров высших алифатических кислот. Хотя двухступенчатый метод [22], который состоит из гидролиза масел в докритической воде и последующей этерификацией в сверхкритическом метаноле, может предложить относительно умеренные условия реакции (температура 300 °С, давление от 7 до 20 МПа), они всё ещё выше, чем таковые для традиционного метода со щелочным катализатором. В таких жёстких условиях главной задачей становится термическая стабильность биодизельного топлива. Как известно, в состав растительных масел входят в основном непредельные высшие карбоновые кислоты, в углеводородных радикалах которых присутствует от 1 до 3 двойных связей, что увеличивает их реакционную способность в реакциях окисления и полимеризации. Протекание таких процессов может привести к увеличению вязкости, плотности и кислотного числа биотоплива, что ухудшает его эксплуатационные показатели. Кроме того, разработка биореакторов, работающих при очень высоких температурах и давлениях, пока экономически неоправданна.

Анализ современной ситуации в производстве биотоплива показывает необходимость разработки принципиально новых методов переработки растительного сырья в биотопливо. При этом эволюция этих методов свидетельствует о том, что самым эффективным должен оказаться метод, включающий целый комплекс воздействий на сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот. Только такой подход позволит, сохраняя высокий выход продуктов реакции (компонентов биотоплива), сократить продолжительность реакции настолько, что можно будет создать непрерывную технологию метанолиза.

Одной из таких технологий может стать воздействие на сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот вращающегося электромагнитного поля в присутствии ферромагнитных частиц. При этом воздействии образующийся вихревой слой ферромагнитных частиц обеспечивает такое эффективное перемешивание за счёт турбулизации потока, какое не может создать ни одна механическая мешалка. В рабочей камере индуктора возникают акустические волны, кавитация, которые также приводят к интенсификации массообменных процессов. Уровень механического и акустического воздействия на эфиры будет определяться параметрами налагаемого на реакционную массу вращающегося электромагнитного поля и степенью заполнения реактора ферромагнитными частицами, образующими вихревой слой.

В какие-то моменты ферромагнитные частицы случайно соприкасаются между собой с образованием замкнутой электрической цепи, в которой под воздействием вращающегося электромагнитного поля индуцируются сильные токи, инициирующие микродуги. Выделяющееся при этом тепло способствует дополнительной активации процессов и прямому переносу вещества (диффузии). Однако выделяющегося тепла может не хватить для создания оптимальных условий реакции метанолиза и тогда потребуются дополнительное тепловое воздействие [20, 23].

### **Контрольные вопросы и задания**

1. Возможно ли использование в качестве альтернативных топлив продуктов щелочного гидролиза растительных масел? А продуктов алкоголиза в присутствии щёлочи?
2. Реакция алкоголиза триацилглицеринов в присутствии щелочного катализатора протекает аналогично реакции их щелочного гидролиза. В чём заключается разница в строении продуктов гидролиза и алкоголиза?
3. Составьте уравнение ацидолиза трилинолеилглицерина каприновой кислотой. Можно ли использовать продукт реакции в качестве альтернативного топлива? Ответ обоснуйте.
4. В каком случае выше вероятность протекания побочной реакции переэтерификации: при получении биодизельного топлива из одного вида масла или из смеси масел?
5. Составьте уравнения возможных реакций внутримолекулярной переэтерификации 1-олеил-2-пальмитил-3-линолеилглицерина. Назовите образующиеся продукты.
6. Сравните состав продуктов этанолиза 1-пальмитил-2-эруцил-3-олеилглицерина и 1-эруцил-2-олеил-3-пальмитилглицерина.
7. В процессе получения биодизельного топлива по реакции алкоголиза применяется щелочной катализатор. Следует ли включить в технологический регламент производства стадии нейтрализации и промывки готового продукта, если они увеличивают время получения топлива и удорожают процесс? А если используется кислотный катализатор? Ответ обоснуйте.
8. В чём преимущества двухстадийной организации процесса алкоголиза растительных масел?
9. Для чего при переработке растительных масел по реакции алкоголиза используется сорбент?
10. Какие недостатки технологии алкоголиза масел в присутствии кислотных и щелочных катализаторов можно избежать, используя ферментативные иммобилизованные катализаторы?
11. Охарактеризуйте преимущества мембранной технологии переработки растительных масел по реакции алкоголиза.
12. Каковы перспективы использования для переработки растительных масел сверхкритических условий?

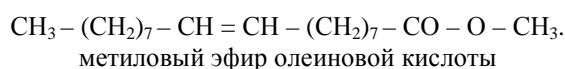
#### 4. ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ КАК КОМПОНЕНТЫ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА

Биодизельное топливо, представляющее собой смесь метиловых эфиров высших жирных кислот, входящих в состав растительных масел, может применяться на любых типах дизелей. Поскольку все дизели, как правило, оптимизированы по использованию дизельного топлива, то переходу на биодизель должна предшествовать дополнительная калибровка системы впрыска, улучшающая сгорание топлива.

Биодизель производится из любого растительного масла. При этом качество биодизеля зависит, прежде всего, от степени подготовки растительного масла к изготовлению биодизеля. Масло не должно содержать механических примесей, т.е. масло необходимо фильтровать. Для получения биодизеля, отвечающего требованиям европейских стандартов, растительное масло необходимо очищать ещё тщательнее, а биодизель промыть.

##### 4.1. СТРОЕНИЕ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

С химической точки зрения биодизель представляет собой смесь метиловых эфиров высших в основном непредельных, алифатических кислот.



Атомы углерода метильной спиртовой группы и углеводородного радикала за исключением тех, что связаны двойной связью, находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, валентный угол составляет  $109,5^\circ$ , длина связи углерод–углерод  $0,154$  нм, связи углерод–водород  $0,111$  нм. Атомы углерода карбонильной группы и атомы, связанные двойной связью, находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, валентный угол  $120^\circ$ , длина связи углерод–углерод  $0,134$  нм, длина связи углерод–водород  $0,110$  нм, длина связи углерод–карбонильный кислород  $0,120$  нм, длина связи углерод метильной группы–сложноэфирный кислород  $0,141$  нм. Энергия простой связи углерод–углерод составляет  $347 - 356$  кДж/моль, двойной связи –  $611 - 632$  кДж/моль, прочность простой связи несколько ниже в  $\alpha$ -положении (по соседству) к двойной связи; энергия более прочной  $\sigma$ -связи составляет  $347$  кДж/моль, менее прочной, но более реакционноспособной  $\pi$ -связи ниже,  $264$  кДж/моль [17].

Определение функциональных групп в молекулах удобно осуществлять методом молекулярной ИК-спектроскопии (колебательной спектроскопии). В данном пособии не будут излагаться основы метода колебательной ИК-спектроскопии. С ними можно ознакомиться практически в любом учебнике по аналитической химии.

На рисунках 4.1 – 4.4 представлены спектры рапсового и подсолнечного масел и метиловых эфиров этих масел, полученные по реакции метанолиза [24, 25].

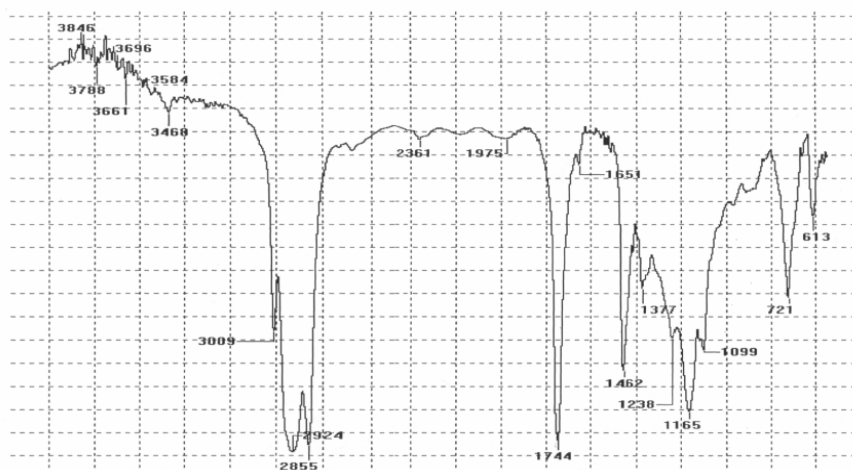
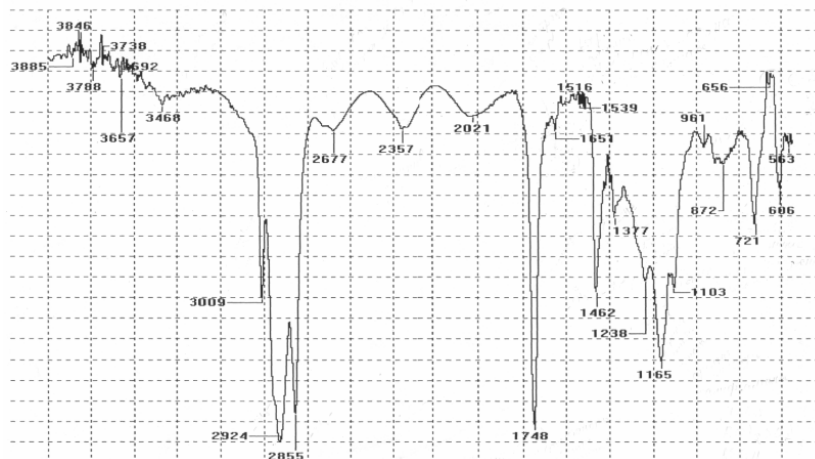


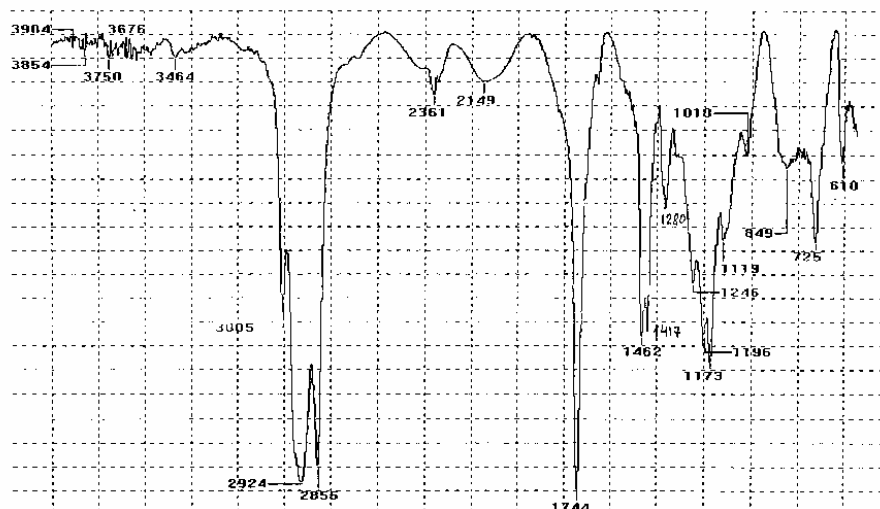
Рис. 4.1. ИК-спектр рапсового масла

ИК-спектры рапсового и подсолнечного масел практически идентичны, так как их составы довольно близки между собой, а функциональные группы, присутствующие в молекулах масел, абсолютно идентичны. Несколько различаются на этих спектрах частотные характеристики сигналов соответствующих углеродному скелету жирнокислотных фрагментов молекулы, что легко объяснимо имеющимися различиями в жирнокислотном составе масел.



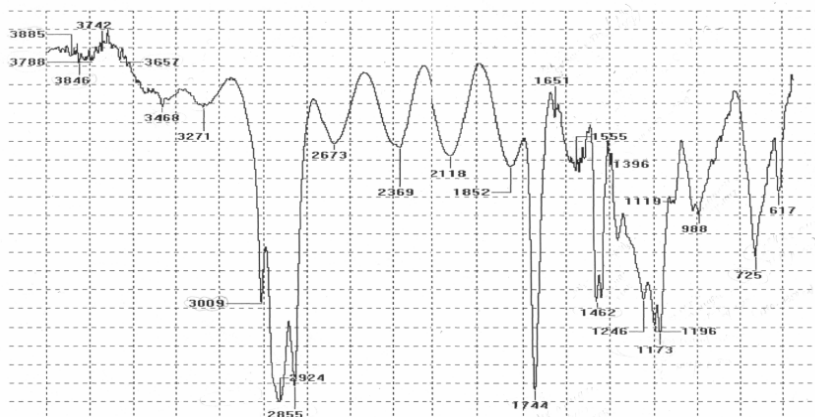
**Рис. 4.2. ИК-спектр подсолнечного масла**

Молекулы триацилглицеринов довольно велики, поэтому даже незначительные изменения жирнокислотного состава масла может вызвать сдвиг частотных характеристик полос.



**Рис. 4.3. ИК-спектр метилового эфира рапсового масла**

При переходе от спектров масел к спектрам соответствующих метиловых эфиров заметных изменений в структуре спектров не происходит.



**Рис. 4.4. ИК-спектр метилового эфира подсолнечного масла**

В изучаемых маслах и полученных эфирах присутствуют одни и те же функциональные группы, а значит одни и те же полосы, отвечающие характеристическим колебаниям этих групп. Пожалуй, единственным различием является отсутствие в спектрах метиловых эфиров полосы в области  $1377\text{ см}^{-1}$ , эта полоса относится к деформационным колебаниям связи C–H центрального атома глицеринового фрагмента.

Поскольку в молекулах метиловых эфиров глицериновый фрагмент отсутствует, закономерно отсутствие данной полосы в спектре. Формально эта полоса могла присутствовать в спектре эфиров так как данный фрагмент входит в состав диацилглицеринов, но из-за незначительных количеств диацилглицеринов в смеси, а также вследствие малой поляризуемости данной связи её обнаружение невозможно [25].

Для сложных эфиров прежде всего характерны полосы валентных колебаний карбонильной группы (связи C=O). К ним следует отнести сильную полосу при  $1744\text{ см}^{-1}$ . Для эфиров высших карбоновых кислот характерны также валентные колебания связи – C–O – в области  $1200 - 1170\text{ см}^{-1}$ . Этим колебаниям в спектре эфиров соответствует полоса  $1173\text{ см}^{-1}$ , а в маслах

вероятно  $1165\text{ см}^{-1}$ ; сдвиг полосы в спектрах масел можно объяснить наличием в молекуле триацилглицерина пространственных затруднений.

Для карбоновых кислот колебания карбонильной группы находятся в интервале  $1725 - 1700\text{ см}^{-1}$  (димеры кислот) или при  $1760\text{ см}^{-1}$  (мономеры кислот). Кроме того, для кислот характерны колебания свободной или связанной гидроксильной группы, лежащие в области  $3550 - 3500\text{ см}^{-1}$  (свободная группа),  $3300 - 2500\text{ см}^{-1}$  (широкая слабая полоса связанной гидроксильной группы),  $955 - 890\text{ см}^{-1}$  (любая гидроксильная группа). Поскольку характеристические полосы гидроксильной группы отсутствуют, можно с уверенностью отрицать наличие в маслах и биодизельном топливе свободных карбоновых кислот.

Полосы деформационных колебаний связей типа  $\text{CNR} = \text{CNR}'$  располагаются, как правило, для *транс*-изомеров в области  $1310 - 1290\text{ см}^{-1}$ , для *цис*-изомеров в области  $1420 - 1400\text{ см}^{-1}$ . Полосы валентных колебаний располагаются и для *транс*-изомеров и для *цис*-изомеров в области  $3040 - 3010\text{ см}^{-1}$ . Наличие в спектре эфиров полос при  $1417$  и  $3009\text{ см}^{-1}$  позволяют судить о наличии непредельных соединений преимущественно в *цис*-конфигурации. В спектрах масел достаточно чётко прослеживается только полоса при  $3009\text{ см}^{-1}$ .

Полосы колебаний  $2924$ ,  $2855$  и  $1462\text{ см}^{-1}$  следует отнести к асимметричным, симметричным и ножничным валентным колебаниям групп  $-\text{CH}_2-$  поскольку в исследуемых соединениях присутствуют фрагменты высших алифатических кислот, то в спектрах появляются колебания в области  $725 (721)\text{ см}^{-1}$ , соответствующие маятниковым колебаниям нескольких связанных групп  $-\text{CH}_2-$  к этим же колебаниям относится и полоса при  $1196\text{ см}^{-1}$  у эфиров и  $1165\text{ см}^{-1}$  у масел.

Присутствие очень слабых полос при  $3676$  и  $3464\text{ см}^{-1}$  может означать наличие в смеси небольших количеств моно- и диацилглицеринов (свободные гидроксильные группы в виде мономеров и димеров). Характерная для полиассоциированных гидроксильных групп широкая полоса в области  $3400 - 3200\text{ см}^{-1}$  в спектре отсутствует, что позволяет исключить присутствие в смеси молекул свободного глицерина.

#### 4.2. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АЛКОГОЛИЗА ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Механизм алкоголиза часто объясняют, принимая во внимание, что спирты имеют слабокислотные свойства, а сложные эфиры – слабоосновный характер. Однако эту реакцию не стоит относить к разряду реакций нейтрализации. Скорее, это реакция нуклеофильного присоединения–отщепления, в качестве нуклеофильного реагента выступает алкоколят-анион.

Глубина алкоголиза триацилглицеринов зависит от состава реагирующих эфиров и спирта. В случае алкоголиза триацилглицеринов глубина его наибольшая при применении метилового спирта (достигает около 95%). С увеличением молекулярной массы действующего спирта глубина алкоголиза уменьшается, определяясь положением установившегося равновесия. Глубина алкоголиза триацилглицеринов подсолнечного масла при применении этилового спирта равна 35,3%, а при использовании амилового спирта она составляет всего 11,5%. Равновесие алкоголиза может быть сдвинуто изменением соотношения между количествами триацилглицеринов и спирта или при выведении из зоны реакции одного из образующихся продуктов, например глицерина. Метилат калия является лучшим катализатором, чем метилат натрия [6, 7].

Для объяснения особенностей протекания реакции алкоголиза в ГНУ ВИИТиН был проведён квантово-химический расчёт молекулы триацилглицерина, в состав которого входят радикалы самых распространённых высших алифатических кислот – олеиновой, линолевой и линоленовой; метилового спирта, метилатов калия и натрия и этилата калия [25, 26].

Электронную структуру исследуемых молекул рассчитывали, используя полуэмпирические методы расчёта.

Полуэмпирические методы решают уравнение Шредингера для молекул с использованием определённых приближений и упрощений. Все методы этой группы характеризуются тем, что расчёт ведётся только для валентных электронов, пренебрегая интегралами определённых взаимодействий; используются стандартные неоптимизированные базисные функции электронных орбиталей и используются некоторые параметры, полученные экспериментально. Экспериментальные параметры устраняют необходимость расчётов ряда величин и корректируют ошибочные результаты приближений.

Практически все полуэмпирические методы в своём алгоритме опираются на метод Хартри – Фока, или метод самосогласованного поля (ССП). В этом методе полагается, что каждый электрон движется в поле атомных ядер, положение которых фиксировано в пространстве, и в эффективном (усреднённом) поле других электронов.

Расчёты проводили методом AM 1, дающим лучшие результаты для органических молекул, содержащих атомы кислорода.

Квантово-химический расчёт этих соединений показал, что в молекуле метилата калия (по литературным данным, это самый реакционноспособный реагент) на атоме кислорода действительно сосредоточен несколько больший отрицательный заряд, чем в молекуле метилата натрия ( $-0,746$  и  $-0,716$  соответственно). Вероятно, это связано с большей электроотрицательностью атома калия по сравнению с атомом натрия (рис. 4.5).

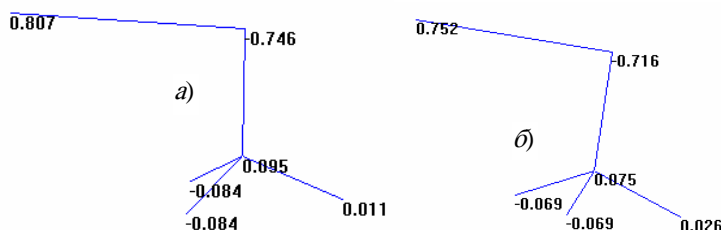


Рис. 4.5. Распределение электронной плотности в молекулах метилата калия (а) и метилата натрия (б)

Таким образом, метилат калия является более активным нуклеофильным реагентом.

Скорость процесса алкоголиза в присутствии щелочных катализаторов зависит от многих факторов. Она возрастает с увеличением температуры. Для установления равновесия при метанолизе требуется несколько минут. Скорость процесса алкоголиза увеличивается с возрастанием концентрации алкоголята. При применении щелочей это эквивалентно увеличению концентрации их раствора. При использовании высококонцентрированных спиртовых растворов щелочей одновременно с алкоголизом может происходить и омыление жира. Если для ускорения метанолиза триацилглицеринов применяют раствор едкого калия, то его оптимальной концентрацией является примерно 0,9 н. раствор, а оптимальное отношение количеств жира и метилового спирта колеблется примерно от 1:4 до 1:5.

На скорость и глубину алкоголиза оказывает влияние состав жирных кислот триацилглицеринов. При нахождении в триацилглицеринах более сильных кислот алкоголиз замедляется, а положение равновесия сдвигается в сторону триацилглицеринов. Атака нуклеофила может быть направлена по всем трём атомам углерода глицеринового остатка молекулы. Направление атаки можно рассчитать с помощью методов квантовой химии.

Проведён расчёт молекулы триацилглицерина, включающего остатки олеиновой, линолевой и линоленовой кислот (рис. 4.6). По данным расчёта молекула триацилглицерина не симметрична. Как видно из рисунка, по стерическим соображениям более доступны для атаки нуклеофила атомы, связанные с  $\beta$ -атомом углерода глицеринового фрагмента (слева), что не соответствует некоторым теоретическим предположениям. Распределение зарядов в центральной части молекулы приведено на рис. 4.7.

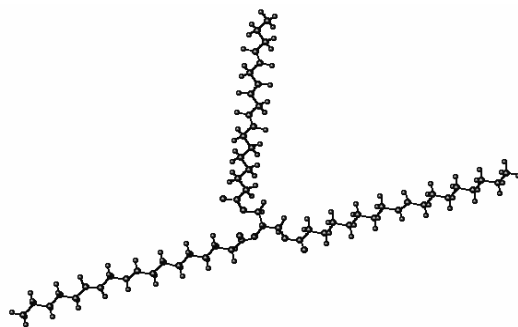


Рис. 4.6. Структура молекулы 1-олеил-2-линолеил-3-линоленилглицерина

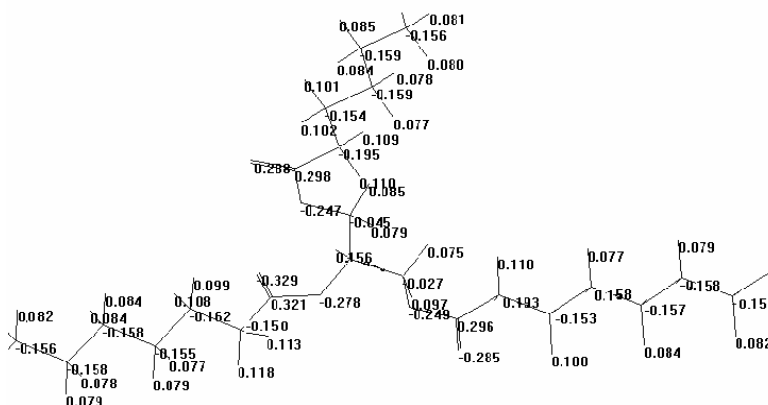


Рис. 4.7. Распределение электронной плотности в молекуле 1-олеил-2-линолеил-3-линоленилглицерина

В триглицеридном фрагменте наблюдается довольно заметная поляризация связей углерод–кислород. Так, заряд на карбонильном атоме углерода колеблется от +0,296 до +0,321, на карбонильном атоме кислорода от –0,285 до –0,329; заряд на эфирном атоме кислорода несколько ниже: от –0,247 до –0,278. При этом самые высокие заряды приходятся на  $\beta$ -положение молекулы триацилглицерина (слева). Самое заметное различие в распределении электронной плотности приходится на глицериновые атомы углерода. Если в положениях  $\alpha$  и  $\alpha'$  на них сосредоточен небольшой отрицательный заряд (–0,027 и –0,045), то в положении  $\beta$  на атоме углерода недостаток электронной плотности (заряд +0,156).

Нуклеофильная частица в реакции алкоголиза атакует карбонильные атомы углерода, на которых сосредоточен наибольший положительный заряд. По расчёту это  $\beta$ -положение как по величине заряда, так и в соответствии со стерическими факторами.

#### Контрольные вопросы и задания

1. На чём основан такой принцип анализа органических соединений, как колебательная спектроскопия в ИК-диапазоне?
2. В ИК-спектре присутствуют полосы разной интенсивности. Какому типу связей (полярные или неполярные) соответствуют интенсивные полосы в спектре?
3. К какому типу реакций можно отнести реакцию алкоголиза? Какое соединение в этой реакции является субстратом, а какое – реагентом?
4. Какое положение в молекуле субстрата является наиболее удобным для атаки нуклеофильного реагента?



5. В чём причина большей реакционной способности метилата калия как нуклеофильного реагента в реакции алкоголиза?

#### 4.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА

Физико-химические показатели биодизельного топлива в большей степени соответствуют товарному нефтяному дизельному топливу, чем характеристики растительных масел.

Начиная с 1997 г. в Америке и странах Европы появились стандарты на биодизельное топливо, в которые вошли физико-химические показатели, определяющие качество метиловых эфиров растительных масел (МЭРМ), используемых не только как самостоятельный вид топлива, но и как компонент смесового топлива (например, в смеси с нефтяным дизтопливом (ДТ)).

Поскольку жирно-кислотный состав эфиров растительных масел может несколько варьироваться, то и характеристики биодизельного топлива могут меняться. В таблице 4.1 представлены усреднённые характеристики биодизельного топлива, полученного из различных масел и требования к МЭРМ по стандартам DIN EN 14214 и по ГОСТ 395–82.

Как видно из данных, представленных в таблице, характеристики получаемых в настоящее время метиловых эфиров растительных масел довольно близки и удовлетворяют требованиям европейского стандарта, сформулированного для компонента дизельного топлива; их характеристики гораздо ближе к показателям товарного топлива, чем соответствующие значения для растительных масел. Однако по ряду параметров МЭРМ не соответствуют требованиям, предъявляемым действующими в настоящее время ГОСТ 305–82 или ГОСТ Р 52368–2005.

##### 4.1. Физико-химические показатели топлив

Параметры	DIN EN 14214	Эфир подсолнечного масла	Эфир кукурузного масла	Эфир рапсового масла	Эфир льняного масла	ДТ летнее (зимнее) ГОСТ 305–82
Цетановое число	не менее 51	53	52	53	53	не менее 45
Плотность 15 °С, кг·м <sup>-3</sup>	860 – 900	878	880	883	875	н/н
Плотность 20 °С, кг·м <sup>-3</sup>	н/н	872	874	876	870	860 (840)
Вязкость, 40 °С, мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	3,5 – 5,0	4,0	4,1	5,3	5,0	н/н
Вязкость, 20 °С, мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	н/н	6,1 – 7,1	6,4 – 7,4	8,0 – 8,6	7,7 – 8,0	3,0 – 6,0 (1,8 – 5,0)
Фракционный состав, °С начало кипения 50% 96%	н/н	275 290 300	275 298 300	280 330 320	280 320 310	н/н, не > 280 не > 360 (340)
Температура застывания, °С	не > –20	–19	–19	–20	–18	Не > –10 (–35)
Температура помутнения, °С	н/н	–13	–	–15	–	не выше –5 (–25)
Температура вспышки, °С	не ниже 120	149	152	161	153	не ниже 40 (35)
Содержание серы, мг·кг <sup>-1</sup>	не > 10	7,9	8,5	5,7	6,7	не > 2000 (0,2%)
Содержание воды, мг·кг <sup>-1</sup>	не > 500	315	328	325	305	отсутствует

Параметры	DIN EN 14214	Эфир подсолнечного масла	Эфир кукурузного масла	Эфир рапсового масла	Эфир льняного масла	ДТ летнее (зимнее) ГОСТ 305–82
Содержание мехпримесей, мг·кг <sup>-1</sup>	не > 24	11,38	13,25	12,75	11,24	отсутствует
Кислотное число, мгКОН/г	не более 0,5	0,46	0,55	0,5	0,48	не > 5 мг КОН в 100 см <sup>3</sup>
Содержание моноацилглицерина в, %	не более 0,8	0,492	0,514	0,508	0,495	н/н
Содержание диацилглицеринов, %, %	не более 0,2	0,105	0,110	0,103	0,105	н/н
Содержание триацилглицеринов, %	не более 0,2	0,0021	0,0018	0,0015	0,0014	н/н
Содержание свободного глицерина, %	не более 0,02	0,008	0,010	0,007	0,005	н/н
Общее содержание глицерина, %	не более 0,25	0,150	0,149	0,153	0,147	н/н
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100г	не более 120	111,7	114,0	113,8	112,4	не более 6
Содержание метанола, %	не более 0,2	0,03	0,04	0,05	0,004	н/н
Зольность, %	не > 0,02	0,015	0,013	0,014	0,012	не более 0,01
Коксуемость 10% остатка	не более 0,3	0,011	0,014	0,013	0,015	не более 0,3
Окислительная стабильность при 110 °С, ч	не менее 6	10	10	11	9	

Так, цетановое число биодизельного топлива выше, чем требует ГОСТ, но не превышает 55 единиц (при более высоком цетановом числе ухудшается экономичность работы двигателя и увеличивается дымность отработанных газов). Такое цетановое число обеспечит мягкую, без «стука» работу двигателя.

Плотность и, особенно, вязкость МЭРМ заметно ниже, чем у растительных масел, но несколько выше, чем у товарного дизельного топлива. Плотность топлива  $\rho$ , кинематическая  $\nu$  и динамическая вязкости  $\mu$ , а также поверхностное натяжение  $\sigma$  относятся к показателям топлива, которые влияют на процессы испарения, смесеобразования и сгорания.

В Харьковском государственном политехническом университете изучали влияние отличий в уровне  $\rho$ ,  $\nu$ ,  $\mu$  и  $\sigma$  биотоплива на характеристики его впрыскивания, динамику развития топливного факела, мелкости распыливания и др. [16]. Большая вязкость продуктов переработки растительных масел приводит к увеличению дальности топливного факела.

В связи с этим уменьшается доля объёмного смесеобразования, большая часть топлива будет попадать на стенки камеры сгорания. Кроме того, уменьшается угол рассеяния топливного факела, увеличивается средний диаметр капель. Рост поверхностного натяжения МЭРМ по отношению к ДТ на 14% является причиной увеличения неоднородности распыливания топлива. В связи с ростом плотности МЭРМ по отношению к ДТ на 6% увеличится максимальное давление перед форсункой, сдвинется в сторону увеличения действительный момент начала впрыскивания топлива.

Проведённые расчёты показали, что использование 100% МЭРМ по сравнению с ДТ приводит к увеличению среднего диаметра капель на 14%, при этом угол рассеяния топливного факела уменьшается на 15%.

При использовании МЭРМ в качестве топлива на испарение потребуется больше времени, топливо сторт не полностью; увеличится его расход; повысится интенсивность нагарообразования.

Фракционный состав топлив имеет очень важное эксплуатационное значение, так как характеризует его испаряемость в двигателях и давление паров при различных температурах давлениях. Топливо для двигателей с зажиганием от искры

должно иметь такую испаряемость, которая обеспечила бы лёгкий запуск двигателя при низких температурах, быстрый прогрев двигателя, равномерное распределение топлива по цилиндрам.

Фракционный состав топлива также оказывает большое влияние на скорость его испарения и образование смеси с воздухом после впрыска.

Если растительные масла при атмосферном давлении закипают при температуре около 300 °С и разлагаются при нагревании, то для биодизельного топлива возможно определение фракционного состава, так как молекулярная масса эфиров биодизеля практически в три раза меньше, чем у триацилглицеринов растительных масел. Однако, в среднем, их масса больше, чем у компонентов нефтяного дизельного топлива, поэтому температуры выкипания 50% фракций и, особенно температуры начала кипения у МЭРМ выше, чем у товарного топлива. Отсутствие легколетучих соединений будет затруднять запуск двигателя при пониженных температурах. В целом, более тяжёлый фракционный состав биодизеля будет вызывать повышенное нагарообразование на деталях двигателя [27].

У биотоплив, полученных при переработке рапсового и подсолнечного масла, начиная с 20 до 80% температура разгонки практически постоянна. Смесевые составы ведут себя как дизельное топливо независимо от концентраций составляющих. Все эфиры и смеси имеют максимально приближённые значения конца перегонки.

Низкотемпературные характеристики биодизеля позволяют использовать его без добавления депрессорных присадок только в качестве летнего топлива.

Высокая температура вспышки делает это топливо более безопасным при хранении, транспортировке и эксплуатации.

Низкое содержание серы улучшает экологические характеристики биодизеля.

Чистота топлива оценивается, прежде всего, содержанием механических примесей. ГОСТ 305–82 нормирует его как «отсутствие», метод испытания – по ГОСТ 6370. Однако в таблице 2, приведённой в ГОСТ 6370 указывается, что массовая доля механических примесей до 0,005% (50 мг/кг) включительно оценивается как их отсутствие. Стандарт DIN EN 14 214 более жёстко нормирует этот показатель (до 24 мг/кг), этого требует конструкция самых современных дизельных двигателей. Видно, что МЭРМ удовлетворяют этим требованиям.

Одним из наиболее важных преимуществ использования биодизельного топлива является снижение выбросов вредных веществ с отработавшими газами. Проведено большое количество исследований влияния смесевых и чистых биодизельных топлив на выбросы отдельных компонентов отработавших газов дизелей. Практически все исследователи отмечают снижение выбросов оксида углерода, углеводородов, дисперсных частиц и некоторое повышение выбросов оксидов азота.

По данным Министерства энергетики США (Department of Energy – DOE) применение биодизельного топлива снижает выбросы практически всех выбросов вредных веществ, за исключением оксидов азота, снижает канцерогенность выхлопа на 94%, мутагенность на 80 – 90% (в случае применения чистого биодизельного топлива).

В Исследовательском институте топлив и двигателей в Колорадо (Colorado Institute for Fuels and Engine Research), США, проводились исследования влияния состава биодизельного топлива, в том числе связанного с используемым сырьём, на выбросы вредных веществ. Исследовались метиловые и этиловые эфиры жиров растительного и животного происхождения, а также отдельные эфиры жирных кислот (линолевой, линоленовой, стеариновой, пальмитиновой и др.). Выбросы оксидов азота в сравнении с работой на дизельном топливе возрастали на 1 – 10% при использовании производных растительных и животных жиров и изменялись в пределах от –10% для метилового эфира стеариновой кислоты до +21% для метилового эфира линоленовой кислоты [28].

Интересные результаты были получены в Национальной лаборатории по возобновляемым источникам энергии США (National Renewable Energy Laboratory – NREL), где проводились испытания двух автобусов на беговых барабанах по загородному ездовому циклу для тяжёлых автомобилей (City Suburban Heavy Vehicle Cycle). Автобусы были оборудованы дизелями Cummins ISM 2000. Исследования проводили с использованием обычного дизельного топлива и смеси 20% биодизельного топлива с дизельным (B20). Было отмечено, как и в других исследованиях, снижение выбросов дисперсных частиц на 24%, углеводородов – на 40%, оксида углерода – на 32% при работе на топливе B20. Также отмечалось некоторое снижение выбросов оксидов азота – на 5%, что, по-видимому, можно объяснить особенностями состава применяемого топлива и режимов работы двигателя в данном ездовом цикле [29].

При работе дизеля на биодизельном топливе практически отсутствует выброс соединений серы, так как содержание серы в топливе находится на уровне не более 10 – 15 мг/кг.

Теплота сгорания чистого биодизельного топлива ниже, чем у дизтоплива на 11 – 12,5% (на единицу массы) и на 7–8% (на единицу объёма). Более низкая теплота сгорания приводит к некоторому (до 10%) снижению мощности двигателя и увеличению расхода топлива. Применение смесевое топлива B20 снижает мощность на 1–2%, что практически незаметно в эксплуатации. В то же время некоторые исследователи отмечают менее значительное снижение мощности, и даже некоторое её повышение на отдельных режимах. Исследования, проведённые в Германии в Техническом университете Ганновера (Technical University of Hannover) на дизеле Deutz, показали, что внешняя нагрузочная характеристика двигателя по крутящему моменту при работе на биодизельном топливе из рапса изменяется очень незначительно. Исследователи из Университета Теннесси (University of Tennessee) проводили испытания дизеля Volvo мощностью 110 л.с. при работе на биодизельном топливе из соевого масла. Было отмечено снижение мощности двигателя на 2 – 7% при работе на чистом биодизельном топливе по сравнению с нефтяным дизтопливом в зависимости от нагрузки и частоты вращения коленчатого вала. Однако на режимах близких номинальному (частота вращения 3800 мин<sup>-1</sup>) мощность двигателя на обоих топливах была практически одинакова. Необычным было отмеченное повышение мощности на 13% на более низкой частоте вращения (1855 мин<sup>-1</sup>) при номинальной нагрузке. Такое повышение мощности можно объяснить, по-видимому, более эффективным процессом сгорания биодизельного топлива, из-за содержащегося в нём кислорода на режимах с низким коэффициентом избытка воздуха [29].

Исследования дизелей Cummins и Detroit Diesel для грузовых автомобилей, проведенные в Юго-западном исследовательском институте (Southwest Research Institute) в США, показали, что применение топлива B20 приводит к уменьшению номинальной мощности двигателя на 1,5 – 2%, а при использовании чистого биодизельного топлива B100 – на 8% по сравнению с дизельным топливом.

Более низкая теплота сгорания биодизельного топлива приводит, наряду с уменьшением мощности, также и к увеличению расхода топлива. Исследования, проведенные в Юго-западном исследовательском институте показали, что при работе дизеля Cummins на смеси B20 расход топлива возрастает на 2%, а при работе на чистом биодизельном топливе B100 из рапсового масла – на 14% по сравнению с дизельным топливом. Исследования, проведенные компанией CytoCulture на дизеле Mercedes Benz показали увеличение расхода топлива на 15% при работе на биодизельном топливе, при отсутствии заметных изменений в мощности и динамике разгона автомобиля и более тихой работе двигателя на холостом ходу. Исследования Национальной лаборатории по возобновляемым источникам энергии США влияния биодизельного топлива, полученного из различных источников сырья, на показатели дизеля Cummins ISB позволили сделать вывод о повышении расхода топлива на 13,6 – 14,3% при работе на чистом биодизельном топливе B100 и при работе на смесях B20 на 1,7 – 2,7% по сравнению с дизельным топливом [28].

Биодизельное топливо обладает лучшими смазывающими свойствами, чем дизтопливо. Даже в небольшом количестве 1–2% биодизельное топливо существенно улучшает смазывающие свойства смеси с дизельным топливом. Компания Exxon исследовала параметры смазывания и износа при использовании смеси B20 и нефтяного дизельного топлива. Было отмечено уменьшение размера пятна износа с 492 мкм при смазывании дизтопливом до 193 мкм при смазывании смесью B20. Отмечалось улучшение свойства смесевое топлива B20 покрывать поверхность детали плёнкой (на 93% площади в сравнении с 32% у дизтоплива). Проведённые в Юго-западном исследовательском институте исследования износа металлического шарика, трущегося о поверхность диска по методу BOCLE (Ball On Cylinder Lubricity Evaluator) при смазывании места контакта чистым биодизельным топливом привели к уменьшению массы шарика на 3,5 г, смесью B20 – 4,1 г, дизельным топливом – 6,1 г за период проведения теста [30].

Исследования надёжности дизеля в течение 1000 часов в Университете Айдахо (University of Idaho) не показали никаких существенных отличий в надёжности и износе двигателя при работе на биодизельном и дизельном топливах. В ходе исследований определялись мощность двигателя, закоксовывание распылителей форсунок, износ компонентов двигателя на основе анализа содержания металлов в масле [29].

Исследования, проведенные по заказу Minnesota Resources and Minnesota Soygrowers Association, в течение двух лет (пробег автомобиля на смеси B20 составил 135 000 миль) не выявили никаких проблем с повышением износа или снижением надёжности двигателя и топливной системы.

Исследования восьми почтовых автомобилей Ford и Mack, половина из которых работала на дизтопливе, половина – на смеси B20 были проведены в США. Каждый из автомобилей прошёл в течение четырёх лет свыше 350 000 миль. У автомобилей Ford не было обнаружено никаких существенных различий, связанных с видом используемого топлива, однако у автомобилей Mack на основании исследования износа элементов топливной аппаратуры пришли к выводу о необходимости замены форсунок, остальные узлы и детали двигателя были в пределах нормы. Проблемы с повышенным износом форсунок связывают с недостаточно высоким качеством использованного топлива [30].

В связи с постоянно ужесточающимися требованиями к снижению содержания серы в дизтопливе возникают проблемы с обеспечением смазывающих свойств топлива, что особенно важно для надёжной работы топливной аппаратуры. Исследователи отмечают, что даже добавка в размере 1–2% биодизельного топлива к дизельному сможет обеспечить необходимые условия смазки топливного насоса и форсунок.

Биодизельное топливо является достаточно сильным растворителем, поэтому при длительном воздействии наблюдалось размягчение или повреждение шлангов, сальников, уплотнений, клеев. Особенно подвержены воздействию биодизельного топлива полипропилен, поливинил и некоторые сорта резины. Совместимы с биодизельным топливом фторопласты, тефлон, витон (Viton). При использовании смесевых топлив с содержанием биодизельного топлива до 20% заметного негативного воздействия на материалы не отмечалось.

В присутствии латуни, бронзы, меди, свинца, олова и цинка происходит более интенсивное окисление биодизельного топлива с образованием солей и других соединений, способствующих забиванию фильтров. Хорошо совместимы с биодизельным топливом углеродистая и нержавеющая сталь и алюминий.

При переводе дизелей, находящихся в эксплуатации, на биодизельное топливо отмечался эффект «вымывания» отложений из топливного бака и трубопроводов, что приводило к быстрой забивке топливного фильтра.

### Контрольные вопросы и задания

1. Почему вязкость биодизельного топлива гораздо меньше, чем у растительных масел?
2. Вязкость биодизельного топлива несколько выше, чем у товарного нефтяного дизельного топлива. Как это может сказаться на работе дизельного двигателя?
3. Биодизельное топливо обладает более тяжёлым фракционным составом. Окажет ли это влияние на работу двигателя?
4. Температура вспышки биодизельного топлива намного выше (100 – 150 °C), чем у дизельного топлива. Скажется ли это на работе двигателя? Какая эксплуатационная характеристика топлива определяется величиной температуры вспышки?
5. Чем можно объяснить некоторое снижение мощности двигателя при работе его на биодизельном топливе?
6. При работе дизельного двигателя на чистом биодизельном топливе отмечается некоторое увеличение его расхода по сравнению с товарным нефтяным дизельным топливом. С чем это может быть связано?

7. Нефтяные дизельные фракции обязательно подвергают обессериванию, так как наличие соединений серы в топливе приводит к увеличению в выхлопных газах оксида  $SO_3$ . Но удаление серосодержащих соединений снижает противозносные свойства топлив. Улучшит ли этот показатель добавление к нефтяному дизельному топливу более вязких метиловых эфиров растительных масел?

8. Как Вы считаете, применение биодизельного топлива позволит улучшить экологическую ситуацию, прежде всего, в мегаполисах? Если да, то за счёт снижения каких вредных веществ в выхлопных газах?

9. Шланги, уплотнения и другие детали топливопроводящей аппаратуры изготавливаются в настоящее время из материалов, устойчивых к действию нефтепродуктов (например, из бензостойкой резины). Какова совместимость компонентов биодизельного топлива с этими материалами?

#### 4.4. СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Синтезируемые в настоящее время метиловые эфиры растительных масел (в основном, рапсового масла) не соответствуют некоторым требованиям технических условий к дизельным топливам (см. п. 4.3). Такое биотопливо не совпадает с нефтяным дизельным топливом по таким физико-химическим характеристикам, как вязкость, плотность, фракционный состав, кислотное и йодное число, низкотемпературные свойства. Поэтому в настоящее время биотопливо используется только в качестве компонента дизельного топлива. Так, в соответствии с ГОСТ Р 52368–2005 разрешается добавка к нефтяному дизельному топливу не более 5% (об.) биотоплива.

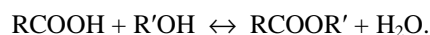
Существенным недостатком смесей нефтяного и биодизельного топлив является наличие в их составе углеводов нефти, сжигание которых приводит к значительному загрязнению окружающей среды. Кроме того, наличие дизельных нефтяных фракций определяет предрасположенность этих топлив к образованию парафинов при низких температурах. Это ухудшает их низкотемпературные характеристики, что приводит к необходимости применения депрессорных присадок.

Применение нефтяных фракций обусловлено тем, что в состав биотоплива входят только высококипящие сложные эфиры метилового спирта и высокомолекулярных алифатических непредельных кислот. А для дизельных двигателей оптимальным является использование топлив с широким фракционным и групповым составом.

Создание состава жидкого топлива для дизельных двигателей с широким фракционным и групповым составом на основе биодизельного топлива возможно при добавлении сложных эфиров органических алифатических кислот и спиртов меньшей молекулярной массы. Физико-химические свойства такой смеси будут эквивалентны физико-химическим свойствам нефтяного дизельного топлива. При этом композитное топливо нового состава не будет содержать нефтяных компонентов, а потому не будет наблюдаться ухудшения экологических характеристик [31].

Сложные эфиры меньшей молекулярной массы можно получить этерификацией алифатических кислот меньшей молекулярной массы, содержащих от четырёх до семи атомов углерода спиртами, содержащими от пяти до десяти атомов углерода.

Этерификация протекает в водной среде в присутствии серной кислоты при температуре 100 – 105 °С.



Реакция обратима, для сдвига равновесия в сторону образования сложных эфиров, образующуюся воду отгоняют и улавливают в ловушке.

Для создания композитного топлива можно использовать следующие сложные эфиры:

октиловый эфир масляной кислоты  $C_3H_7COOC_8H_{17}$ ;  
гептиловый эфир валериановой кислоты  $C_4H_9COOC_7H_{15}$ ;  
нониловый эфир валериановой кислоты  $C_4H_9COOC_9H_{19}$ ;  
нониловый эфир капроновой кислоты  $C_5H_{11}COOC_9H_{19}$ ;  
изоамиловый эфир масляной кислоты  $C_4H_9COOC_5H_{11}$ .

Спирты и кислоты для синтеза можно получать синтетическим путём из углеводов и их функциональных производных, а можно и из возобновляемого растительного сырья. Такую кислоту, как масляная, можно получить из крахмала, сахара, глицерина при различных бактериальных процессах брожения (*Bacterium butylicus*, *Granulobacter*). Эти процессы используются в промышленных масштабах. Валериановая кислота образуется наряду с другими жирными кислотами при окислении стеариновой кислоты и касторового масла. Капроновая кислота образуется при маслянокислом брожении сахара.

Изоамиловый спирт является одной из основных частей сивушных масел (источником его образования в процессе брожения является аминокислота лейцин, входящая в состав белков). Сложные эфиры октилового спирта обнаружены в эфирных маслах различных видов *Negeaeum*, а эфиры нонилового спирта – в масле корок померанцев.

В таблице 4.2 приводятся значения физико-химических характеристик нефтяного дизельного топлива (ДТ), метиловых эфиров рапсового масла (биотопливо) и композитного топлива, состоящего из 50% (об.) биотоплива (метиловые эфиры рапсового масла) и 50% (об.) смеси синтетических эфиров [31].

#### 4.2. Физико-химические характеристики топлив

Показатель	ДТ	Биотопливо	Композитное топливо
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	820 – 860	870	864
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	1,8 – 6,0	7,8	4,1
Цетановое число	не менее 45	52	53
Температура, °С:			
– вспышки	35 – 80	130	60
– помутнения	от –1 до –10	–3	–9
– застывания	от –10 до –20	–9	–21
Фракционный состав, °С:			
– температура начала кипения	170 – 200	315	172
– температура перегонки 50%	270 – 280	346	279
– температура перегонки 96%	320 – 360	347	320
– температура конца кипения	360 – 380	348	340
Кислотное число, мг КОН/г	не более 0,2	0,46	0,22
Зольность, %	не более 0,01	0,01	0,006
Содержание воды, %	отсутствует		
Испытание на медной пластине	выдерживает		
Наличие водорастворимых кислот и щелочей	отсутствует		

Как видно из полученных данных, композитное топливо, не содержащее нефтепродуктов, соответствует товарному летнему дизельному топливу практически по всем параметрам, в том числе и по температурам помутнения и застывания, что исключает необходимость использования депрессорных присадок.

Кроме того, экологические характеристики предлагаемого топлива лучше, чем товарного дизельного топлива или биотоплива (табл. 4.3).

Сравнительные моторные испытания проводились на тракторном дизеле 4Ч11/12,5 (Д-243) в штатной комплектации. Все системы и механизмы двигателя были проверены и отрегулированы в соответствии с инструкцией по эксплуатации тракторов МТЗ-80/82.

Как видно из полученных данных, содержание оксида углерода (II) и углеводородов, а также дымность в выхлопных газах имеют самые низкие показатели при работе двигателя на композитном топливе [31].

Использование жидкого топлива на основе биотоплива позволяет сохранить природный энергетический баланс. Растительное сырьё в естественных условиях усваивается аэробными организмами – при этом биогенном процессе выделяется определённое количество энергии, так же как в процессе техногенного окисления, в том числе сжигания топлива в двигателе.

#### 4.3. Экологические показатели двигателя Д-243 при работе на различных видах топлива (нагрузка номинальная)

Содержание в выхлопных газах, %	Виды топлива		
	дизельное	биодизельное	композитное
	$n = 1400 \text{ мин}^{-1}$		
Оксид углерода (II)	0,22	0,25	0,13
Углеводороды	0,0012	0,0015	0,001
Дымность	29,3	32,2	23,3
	$n = 1600 \text{ мин}^{-1}$		
Оксид углерода (II)	0,41	0,44	0,32
Углеводороды	0,0013	0,0015	0,001
Дымность	53,7	56,3	43,5
	$n = 1800 \text{ мин}^{-1}$		
Оксид углерода (II)	0,52	0,55	0,42
Углеводороды	0,0014	0,0016	0,001
Дымность	67,5	70,5	56,3

Содержание в выхлопных газах, %	Виды топлива		
	дизельное	биодизельное	композитное
	$n = 2000 \text{ мин}^{-1}$		
Оксид углерода (II)	0,57	0,6	0,44
Углеводороды	0,0015	0,0018	0,0011
Дымность	73,5	76,4	63,3
	$n = 2200 \text{ мин}^{-1}$		
Оксид углерода (II)	0,62	0,63	0,46
Углеводороды	0,0017	0,002	0,0011
Дымность	76,0	79,1	65,1

В работах И.Б. Грудникова с сотрудниками на примере окисления битумов показано, что несмотря на существенное различие природы биогенных и техногенных процессов окисления, для оценки энергии этих процессов успешно используется одинаковый подход: отнесение количества выделяющейся энергии к количеству потреблённого в процессе кислорода.

В соответствии с расчётом теплота окисления триолеина (его формулу можно считать эквивалентной формуле растительного масла) составляет 4,70 ккал на 1 литр потреблённого кислорода [32].

Нами были рассчитаны теплоты сгорания продуктов алкоголиза растительных масел – метиловых эфиров высших жирных кислот и они составили 4,68 ккал на 1 литр потреблённого кислорода. Таким образом, теплоты, выделяющиеся при аэробном метаболизме растительного сырья и при использовании продуктов переработки растительного сырья в качестве биотоплива, в расчёте на 1 литр потребляемого кислорода практически одинаковы, что соответствует концепции единства законов природы.

Использование композитного топлива состава позволяет создавать технологии с высокими природоохранными характеристиками за счёт исключения применения токсичных веществ нефтяного происхождения, уменьшать вредное воздействие мобильной энергетики на окружающую среду, повлиять на расширение сырьевой энергетической базы.

#### Контрольные вопросы и задания

1. Рассчитайте по формуле Менделеева теплоты сгорания октилового эфира масляной кислоты  $C_3H_7COOC_8H_{17}$  и нонилового эфира капроновой кислоты  $C_5H_{11}COOC_9H_{19}$ . Приведёт ли их добавка к увеличению теплоты сгорания метиловых эфиров рапсового масла?
2. Почему добавление к биодизельному топливу сложных предельных эфиров (вместо нефтяных фракций) улучшает его низкотемпературные характеристики?
3. Если Вам предлагают на выбор две технологии получения масляной кислоты – окисление бутаналя или маслянокислое брожение сахара, какую из них Вы выберете с точки зрения экологической безопасности?

## 5. ХРАНЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

### 5.1. ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Получение низкоокислённых, стабильных к окислению при хранении растительных масел – актуальная задача сегодняшнего дня. Это связано с высокими требованиями к ним, установленными мировым сообществом и конкурентными отношениями между производителями.

Получение низкоокислённых масел, возможно несколькими путями:

- применением антиоксидантов-ингибиторов;
- устранением доступа воздуха;
- применением инертных газов;
- получением масел с сохранённой природной структурой масла в сферосомах (экструзионные технологии);
- смешением масел.

Использование одних антиоксидантов недостаточно эффективно, так как их действие начинается только тогда, когда окисление уже началось.

Для того чтобы не допустить доступ воздуха в масло, его хранят в герметичной таре.

Применение инертных газов для защиты от окисления масла молекулярным кислородом давно используется в промышленности и имеет определённые достижения. Основные направления применения инертных газов следующие: замещение воздушного пространства (объёма) инертным газом в ёмкостях для хранения, при бутилировании масла, проведение деаэрации масла путём барботирования через него азота.

При бутилировании после введения капли азота в масло, она опускается на дно ёмкости и образует вращающийся конвективный поток жидкости в ёмкости с одновременным минимальным охлаждением масла и заполнением азотом пространства над маслом. Однако этот способ имеет недостаток: при вскрытии бутылки масло имеет более высокую склонность к окислению.

Одним из путей повышения стабильности масел к окислению является снижение содержания в масле линолевой кислоты за счёт смешения с маслом, содержащим большее количество олеиновой кислоты.

Применение различных технологических приёмов извлечения масла и их комбинация, также способствует повышению стабильности масел к окислению.

Перспективными методами являются:

- применение СВЧ-энергии;
- охлаждение жидким азотом;
- экструзионные способы извлечения масла.

Применение СВЧ-обработки. СВЧ-энергия в настоящее время достаточно широко используется в пищевой промышленности, особенно в кулинарии.

В отличие от традиционных технологий СВЧ-обработка приводит к разрушению липидных сферосом до разрушения клеточной структуры, и вытекающее из них масло более текуче, оно коалесцирует и поэтому необходимо подбирать соответствующий режим СВЧ-обработки.

При экструзионном способе извлечения масла за счёт влаги, температуры и сдвиговых усилий, обрабатываемый материал приобретает такие реологические свойства, которые позволяют передать механические усилия от частей клетки к сферосомам, в результате чего они также разрушаются в первую очередь, масло коалесцирует и вытекает, практически минуя капиллярно-пористую структуру, что предохраняет его от окисления кислородом воздуха, находящимся в капиллярно-пористой структуре.

Изменение температурных режимов, как нагрев, так и охлаждение связано с объёмным расширением, или сжатием.

Например, нагрев или охлаждение масла в сферосомах приводит к их разрушению, что позволяет избежать больших механических усилий при извлечении масла.

При применении жидкого азота или углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) происходит резкое охлаждение маслосодержащего материала и обеспечивает при замораживании такую текучесть, не позволяющую ему после измельчения маслосодержащего материала растекаться по поверхности.

Масло при разрушении сферосом экструзией в случае ввода жидкого азота или  $\text{CO}_2$  будет находиться в атмосфере инертного газа.

После нагрева семян до  $60\text{ }^\circ\text{C}$  для их охлаждения можно также применять жидкий азот или  $\text{CO}_2$ , что приведёт к замене кислорода в семенах на инертный газ.

Охлаждение жидким азотом или  $\text{CO}_2$ , или их смесью хорошо сочетается с экструзионной обработкой.

Сочетание СВЧ- и экструзионной обработки также даёт положительный эффект по получению низкоокислённого масла, особенно в случае замены кислорода на  $\text{CO}_2$  в порах и капиллярах материала.

Снижение содержания кислорода может быть достигнуто и в процессе маслодобыывания:

- при отжимании масла за счёт сжатия мезги в маслоотжимном прессе в системе с удалением воздуха на первой стадии сжатия через зерные колосники;
- удаление воздуха из интактного ядра масличных семян путём подогрева неизмельченных семян до температуры  $70\text{ }^\circ\text{C}$  перед переработкой, экспозиция до достижения семенами температуры окружающей среды.

Как показали наши исследования [33], если применять предварительный нагрев семян для запуска механизма дыхания, тогда будет происходить удаление воздуха из капиллярно-пористой структуры за счёт активизации дыхания семян путём их



нагрева, что приводит к поглощению кислорода и выделению при дыхании  $\text{CO}_2$ . Семена поступают в экструдер уже в атмосфере инертного газа, образованного за счёт дыхания семян.

Весьма перспективна технология с кратковременной подготовкой семян при температуре 80 – 90 °С и окончательным отжимом при 60 °С.

Технология осуществляется в две стадии.

На первой стадии мятка с влажностью 14 – 16% обрабатывается острым паром. Водяные пары интенсивно защищают маслосодержащий материал от контакта с воздухом. Одновременно происходит инактивация ферментной системы, исключается образование свободных радикалов и окисление свободных жирных кислот.

На второй стадии влаготепловой обработки мятка поступает в нижние шнековые жаровни, где происходит снижение температуры до 60 °С, дальнейший прогрев идёт в течение 20 – 25 минут. На этом этапе частицы мятки приобретают необходимую для прессования поверхностную жёсткость. Происходит окончательное разрушение клеточных структур, и образование многочисленных пор.

Эта технология внедрена и использована при переработке семян тыквы.

## 5.2. ТЕХНОЛОГИИ ХРАНЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

При хранении продуктов переработки масел, в результате протекания взаимосвязанных реакций окисления, конденсации и осадкообразования, а также процессов коррозии и испарения увеличивается содержание механических примесей (продукты окисления, коррозии, атмосферная пыль), смол и кислородосодержащих соединений. Стабильность и сохранение качества биотоплив при хранении зависит от их химического состава и метода получения.

Степень ненасыщенности компонентов биотоплива варьируется в зависимости от вида переработанного растительного масла. Повышение содержания кратных связей в кислотных остатках увеличивает скорость окисления. В ряду олеат (18:1) – линолеат (18:2) – линоленат (18:3) соотношение скоростей окисления составляет 1:27:77. Поэтому биодизельные топлива, содержащие эфиры линоленовой кислоты склонны к окислению при хранении.

В биотопливе, полученном при переработке льняного масла число кратных связей в молекулах будет выше, чем в биотопливе, полученном при метанолизе рапсового масла. Наличие  $\pi$ -связей увеличивает склонность компонентов биотоплива к реакциям окисления и полимеризации с образованием высокомолекулярных полимерных соединений, что может явиться причиной протекания процессов коагуляции и осадкообразования.

Полимерные соединения с большой молекулярной массой под действием гравитационных сил опускаются на дно резервуара хранения, образуя слой шлама.

Элементный состав осадков хранения нефтяных топлив показывает, что в их образовании важную роль играют реакции полимеризации, присоединения, приводящие к увеличению молекулярной массы продуктов реакции.

Кроме того, обсуждая механизм осадкообразования, необходимо учитывать коллоидное состояние системы.

С этой точки зрения топливо не является гомогенной системой, в которой лишь в процессе окисления возникает твёрдая фаза – осадок. Неокислённые реактивные и дизельные топлива являются дисперсными коллоидными системами, дисперсной фазой в которых служат природные высокомолекулярные гетероатомные соединения, присадки и вода. Растительные масла и биотоплива также представляют собой коллоидные системы.

Основу биотоплив составляют неполярные соединения, поэтому их можно отнести к олеодисперсным системам. Особенностью дисперсных сред таких систем является то, что межмолекулярные взаимодействия в них в основном определяются ван-дер-ваальсовыми силами. Из трёх составляющих энергии такого взаимодействия одна (ориентационная) пропорциональна четвёртой степени дипольного момента, а другая (индукционная) – второй степени. Даже небольшие отклонения дипольного момента, произошедшие из-за изменения структуры и состава неполярных жидкостей (например, в результате окисления компонентов топлива), существенно отражаются на межмолекулярных взаимодействиях. Несмотря на низкие значения межмолекулярного взаимодействия углеводородов (по сравнению с полярными средами), возможно образование значительных ассоциатов молекул, что приводит к их коагуляции и осаждению.

Механизм образования смол и осадков до конца не выяснен. Например, для нефтяных топлив предлагается следующая последовательность превращений. В малых концентрациях смолы образуют в нефтепродуктах истинный раствор. В процессе окисления структура и состав смол меняются, и они переходят в продукты, сохраняющиеся в растворе, но уже в виде коллоидных частиц, пептизированных смолами и высокомолекулярными углеводородами, адсорбированными на их поверхности. При дальнейшем окислении эти продукты образуют более плотные нерастворимые вещества типа карбенов и далее карбоидов, которые выпадают из раствора в виде тёмных частиц. При осаждении они увлекают из раствора и значительную часть смолистых веществ, адсорбированных на их поверхности. Этим и объясняется неоднородный состав осадков. Одновременно образуются новые порции смолистых веществ из малостабильных (ненасыщенных или высокомолекулярных) углеводородов и происходят их последующие превращения по изложенной схеме. Изменение фазового состояния вещества (коагуляция) происходит со скоростью значительно большей, чем окисление углеводородов, поэтому при достижении условий, необходимых для окисления смол и асфальтенов, скорость образования нерастворимых продуктов резко увеличивается.

Возможно, что вода промотирует агломерацию микрочастиц и полярных веществ (например, смол). Её частицы, диспергированные в топливе, наряду с механическими примесями, могут служить центрами смоло- и осадкообразования. Вода изменяет природу смол за счёт солубилизации некоторых полярных соединений, являющихся «предшественниками» осадков.

Для замедления окислительных процессов в топливо добавляются специальные антиокислительные диспергирующие присадки – соединения, обладающие антиокислительными и поверхностно-активными свойствами, благодаря которым они удерживают нерастворимые продукты окисления в коллоидном состоянии, препятствуя осаждению. Дифильные молекулы таких присадок в системе топливо – продукты глубокого окисления адсорбируются гидрофильной частью на полярной поверхности частицы, нерастворимой в топливе и находящейся в термодинамически неустойчивом состоянии, а олеофильная

часть присадки целиком находится в дисперсионной среде. Таким образом, эта частица теряет возможность агрегироваться с другими подобными частицами.

При хранении биотоплив, как и нефтяных топлив, протекают реакции окисления и полимеризации. Образующиеся частицы могут коагулировать, образуя придонные осадки. Можно уменьшить скорость полимеризации путём гидрооблагораживания (гидрирования). В результате восстановления (присоединения по  $\pi$ -связям атомов водорода) число  $\pi$ -связей в молекулах сложных эфиров (компонентов биотоплива) можно значительно снизить, так как в процессе восстановления  $\pi$ -связи превращаются в более прочные и не склонные к полимеризации  $\sigma$ -связи. Однако превращение непредельных сложных эфиров в предельные сопровождается повышением температур плавления и кипения. Так, компоненты биотоплива – метиловые эфиры непредельных олеиновой, линолевой и линоленовой кислот (кислоты содержат 18 атомов углерода) – довольно подвижные жидкости; в то время как метиловый эфир предельной пальмитиновой кислоты (16 атомов углерода в кислоте) при тех же условиях твёрдое вещество, естественно его использование в качестве топлива не представляется возможным.

Получение композитного топлива снижает содержание кратных связей за счёт разбавления эфиров растительных масел сложными эфирами предельных кислот и спиртов, что приведёт к снижению скорости окислительных реакций в процессе хранения.

Повышению стабильности способствует также проведение переработки растительного масла по реакции метанолиза под действием вращающегося электромагнитного поля в присутствии ферромагнитных частиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

---

Масло всегда было не только пищевым, но и промышленным продуктом: его использовали для производства олиф, лаков, красок, мыла, глицерина, косметических средств. Одним из самых современных и активно развивающихся направлений переработки растительного масла является процесс алкоголиза. Образующиеся сложные эфиры используются в качестве компонентов топлив для дизельных двигателей.

Обладая примерно одинаковым с минеральным дизельным топливом энергетическим потенциалом, биодизельное топливо имеет ряд преимуществ:

- нетоксично, практически не содержит серы и ароматических углеводородов;
- разлагается в естественных условиях;
- обеспечивает значительное снижение вредных выбросов в атмосферу при сжигании, как в двигателях внутреннего сгорания, так и в технологических агрегатах;
- увеличивает цетановое число топлива и его смазывающую способность, что существенно увеличивает ресурс двигателя;
- имеет высокую температуру воспламенения (выше 100 °С), что снижает пожароопасность его использования и хранения;
- его источником являются возобновляемые ресурсы – растительные масла, в том числе непригодные для пищевых целей (прогорклые, испорченные, использованные для жарки, так называемые фритюрные жиры);
- производство биотоплива позволит экономить углеводороды нефти, которые являются ценным сырьём для химической промышленности (производство резины, полимеров, пластика, синтетических волокон, органических красителей и т.д.);
- производство биодизеля легко организовать, в том числе в условиях небольшого фермерского хозяйства, используя недорогое оборудова-ние.

В соответствии с ГОСТ Р 52368–2005 уже в настоящее время в Российской Федерации разрешается добавка к нефтяному дизельному топливу 5% (об.) метиловых эфиров растительных масел.

Эволюция технологического прогресса в этой области непосредственно связана с развитием принципиально новых методов воздействия энергии силовых полей на кинетику реакций нуклеофильного замещения. В основе создания эффективных методов синтеза новых соединений из органических веществ заложено использование аппаратов с вихревым вращающимся электромагнитным полем, удельная энергетическая насыщенность рабочей зоны которых существенно превышает показатели аппаратов с механическим перемешиванием.

Технология переработки растительных масел является многооперационной и представляет совокупность различных массообменных и теплообменных процессов.

Следует обратить внимание на создание эффективной аппаратуры, которая может совмещать процессы разделения, массообмена и химической реакции. Представляет интерес комплексная технология и система процессов переработки масел с новым процессом рафинации масел мембранной экстракцией и экстракционной очисткой фосфолипидов, а отделённое масло перерабатывается в реакторе с получением биодизеля.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная

1. Щербаков, В.Г. Технология получения растительных масел / В.Г. Щербаков. – М. : Колос, 1992. – 206 с.
2. Белобородов, В.В. Основные процессы производства растительных масел / В.В. Белобородов. – М. : Пищевая промышленность, 1966. – 478 с.

### Дополнительная

3. Акаева, Т.К. Основы химии и технологии получения и переработки жиров. Ч. 1: Технология получения растительных масел : учеб. пособие / Т.К. Акаева, С.Н. Петрова. – Иваново : ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007. – 124 с.
4. Гончаров, Г.И. Технология и оборудование для производства пищевых жиров / Г.И. Гончаров, А.А. Буша. – Киев : Урожай, 1991. – 86 с.
5. Файнберг, Е.Е. Технологическое проектирование жироперерабатывающих предприятий (рафинация и гидрогенизация жиров) / Е.Е. Файнберг, И.М. Товбин, А.В. Луговой. – М. : Лёгкая и пищевая промышленность, 1983. – 416 с.
6. Тютюнников, Б.Н. Химия жиров : учеб. / Б.Н. Тютюнников. – М. : Пищевая промышленность, 1965. – 632 с.
7. Стопский, Н.А. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья : учеб. / Н.А. Стопский. – М. : Колос, 1992. – 285 с.
8. Терней, А. Современная органическая химия : учеб. / А. Терней ; пер. с англ. Е.И. Карпейская, Л.М. Орлова. – М. : Мир, 1981. – Т. 2. – 678 с.
9. Химическая энциклопедия / гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – С. 376 – 384.
10. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия : учеб. / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – М. : Медицина, 1991. – 543 с.
11. Березов, Т.Т. Биологическая химия : учеб. / Т.Т. Березов, Б.Ф. Коровкин. – М. : Медицина, 2007. – 704 с.
12. Дюга, Г. Биоорганическая химия / Г. Дюга, К. Пенни ; пер. с англ. А.П. Пурмаль. – М. : Мир, 1983. – 564 с.
13. Плесовских, В.А. Физико-химические и теплофизические свойства веществ и материалов мыловаренных и косметических производств : справ.-информ. сб. / В.А. Плесовских, А.А. Безденежных. – М. : Пищепромиздат, 2001. – 138 с.
14. Физическая и коллоидная химия : учеб. пособие / Д.П. Добычин, Л.И. Каданер, В.В. Серпинский и др. – М. : Просвещение, 1986. – 463 с.
15. Термодеструкция растительных масел при использовании их в качестве биотоплива / С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.П. Ликсутина и др. // Повышение эффективности использования ресурсов при производстве сельскохозяйственной продукции – новые технологии и техника нового поколения для растениеводства и животноводства : сб. науч. докл. XV Междунар. науч.-практ. конф. / РАСХН, ГНУ ВИИТиН. – Тамбов : Изд-во Першина Р.В., 2009. – С. 457 – 463.
16. Семёнов, В.Г. Физико-химические показатели и эколого-экономические характеристики работы дизельного двигателя / В.Г. Семёнов. – Харьков, 2002.
17. Петров, А.А. Органическая химия : учеб. / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трошенко. – М. : Высшая школа, 1981. – 623 с.
18. Конкурирующие реакции алкоголиза и переэтерификации в процессе производства биотоплива из смеси подсолнечного и льняного масел / С.В. Романцова, Н.В. Вервекина, И.А. Рязанцева, К.С. Малахов // XIII Державинские чтения : материалы Всерос. науч. конф. преподавателей и аспирантов // Вестник Тамбовского государственного университета. Сер. Естественные науки. – Тамбов, 2007. – Т. 12. – Вып. 6. – С. 659–660.
19. Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / С.А. Нагорнов, С.И. Дворецкий, С.В. Романцова, и др. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. – № 10(24). – С. 55 – 60.
20. Получение биодизельного топлива из растительных масел / А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, К.С. Малахов // Достижения науки и техники АПК. – 2009. – № 12. – С. 58 – 60.
21. Заявка на изобретение № 94 042 226(13), С 07 С 67/03, 69/30. Способ получения сложных эфиров жирных кислот / М. Гросс, Г. Чампель.
22. Схаляхов, А.А. Производство биотоплива из масел и жиров / А.А. Схаляхов, Х.Р. Блягоз, Е.П. Кошевой. – Майкоп : Майкоп. гос. технол. ун-т, 2008. – 131 с.
23. Романцова, С.В. Интенсификация синтеза компонентов биодизельного топлива / С.В. Романцова, С.В. Бодягина // Актуальные проблемы естественных наук : материалы Междунар. заочной науч.-практ. конф. – Тамбов : Издательский дом ТГУ им. Г.Р. Державина, 2010. – С. 63 – 67.
24. Романцова, С.В. Спектральные характеристики компонентов биотоплива / С.В. Романцова, Н.В. Вервекина // Актуальные проблемы естественных наук : материалы Всерос. (с международным участием) заочной науч.-практ. конф., посвящённой 145-летию со дня рождения В.И. Вернадского. – Тамбов : Издательский дом ТГУ им. Г.Р. Державина, 2008. – С. 14 – 16.
25. Романцова, С.В. Строение компонентов биодизельного топлива и их стабильность при хранении / С.В. Романцова // Вестник Тамбовского государственного университета. Сер. Естественные науки. – Тамбов, 2009. – Т. 114. – Вып. 6. – С. 670 – 682.
26. Романцова, С.В. Квантово-химические расчёты индексов реакционной способности молекул жиров / С.В. Романцова, И.А. Рязанцева, К.С. Малахов // Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования : сб. науч. тр. VI Междунар. науч.-практ. конф. (заочной). Т. III. Естественные и точные науки, технические и прикладные науки. – Тамбов : Изд-во Першина Р.В., 2008. – С. 62 – 65.

27. Исследование фракционного состава биотоплив, полученных биоконверсией растительного сырья / С.А. Нагорнов, С.И. Дворецкий, С.В. Романцова и др. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. – № 6(20). – С. 83 – 94.
28. Iklilic, C. Investigation of the Effect of Sunflower Oil Methyl Esther on the Performance of a Diesel Engine / C. Iklilic, H. Yucesu // Energy Sources. – 2006. – Vol. 27. – № 13. – P. 1225 – 1234.
29. Wolfensberger U. Treibstoff im Vordergrund des Interesses / U. Wolfensberger // Schweizer Landtechnik. – 1992. – Jg. 53. – № 7. – S. 4 – 8.
30. Agarwal, A.K. Effect of Biodiesel Utilization of Wear of Vital Parts in Compression Ignition Engine / A.K. Agarwal, J. Vijwe, L.M. Das // Transactions of the ASME. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 2003. – Vol. 125. – № 2. – P. 604 – 611.
31. Пат. 2374302 Российская Федерация, С 10 L 1/18. Состав жидкого топлива / С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, О.В. Матвеев, А.П. Ликсутина, И.А. Рязанцева. – Бюл. изобретений. 2009. – № 33.
32. Грудников, И.Б. Об оценке энергии процессов окисления в техногенных и биогенных ситемах / И.Б. Грудников, Е.И. Грегор // Химия и технология топлив и масел, 2006. – № 6. – С. 36–37.
33. Лисицын, А.Н. Развитие теоретических основ процесса окисления растительных масел и разработка рекомендаций по повышению их стабильности к окислению : автореф. дис. на ... д-ра техн. наук / А.Н. Лисицын. – Краснодар, 2006. – 36 с.
34. Романцова, С.В. Стабильность биодизельного топлива при хранении в металлических и пластиковых резервуарах / С.В. Романцова, С.А. Кривец, А.Х. Дугиев // Актуальные проблемы естественных наук : материалы Междунар. заочной науч.-практ. конф. – Тамбов : Издательский дом ТГУ им. Г.Р. Державина, 2010. – С. 45 – 50.
35. Романцова, С.В. Стабильность композитного топлива при хранении / С.В. Романцова, И.А. Рязанцева // Актуальные проблемы естественных наук : материалы Междунар. заочной науч.-практ. конф. – Тамбов : Издательский дом ТГУ им. Г.Р. Державина, 2010. – С. 58 – 63.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ .....	5
1.1. Очистка и хранение масличных семян	7
1.2. Подготовка семян к извлечению масла	8
1.3. Извлечение масла	10
1.4. Рафинация растительных масел	14
2. СОСТАВ И СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ	19
2.1. Состав растительных масел и строение его основных компонентов	19
2.1.1. Триацилглицерины и их структурные компоненты	21
2.1.2. Сопутствующие вещества в растительных маслах	28
2.2. Физические свойства растительных масел	35
2.3. Коллоидная структура растительных масел	42
2.4. Перспективы использования растительных масел в качестве альтернативного топлива .....	44
3. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА	48
3.1. Реакция ацидолиза	49
3.2. Реакция переэтерификации	50
3.3. Реакция алкоголиза .	51
4. ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ КАК КОМПОНЕНТЫ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА	64
4.1. Строение метиловых эфиров растительного масла	64
4.2. Механизм реакции алкоголиза триацилглицеринов	68
4.3. Использование продуктов переработки растительного масла в качестве альтернативного топлива	71
4.4. Способы улучшения характеристик биодизельного топлива	79
5. ХРАНЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ	85
5.1. Технологии хранения растительных масел	85
5.2. Технологии хранения продуктов переработки растительных масел	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	90
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	92