

ЛОГИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРИМЕНЕНИЯ ДАННЫХ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ КАК ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИННОВАЦИЯ НА ПРИМЕРЕ ТЕХНОЛОГИИ ТРАНСФОРМАЦИИ ТРИГЛИЦЕРИДНОГО СЫРЬЯ В ЭФИРЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

И.А. Пермякова, В.В. Вольхин

Ирина Александровна Пермякова (ORCID 0000-0003-0304-0692)*, Владимир Васильевич Вольхин (ORCID 0000-0001-6401-6958)

Кафедра химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский пр., 29, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: permyakova-i88@yandex.ru*, vvv@pstu.ru

Исследование проведено с целью создания логико-математической модели производства эфиров жирных кислот из триглицеридсодержащего сырья, основанной на методах, адаптированных к соответствующим системам, и направленной в конечном итоге на решение задач повышения качества продуктов, создания гибких технологических схем, ориентированных на разнообразие видов сырья и продуктов, без проведения трудоемких и длительных экспериментов. Логико-математическая модель основана на модели расчета UNIFAC в модифицированном виде, которая позволила получить адекватные эксперименту расчетные данные. Модифицированная модель UNIFAC подтверждается комплексом экспериментальных данных, расчет технологических параметров показывает приемлемость в предсказании оптимальных технологических условий. Возможность достижения соответствия расчетных данных экспериментальным показана на примерах применения модели при решении задачи многоступенчатой экстракции свободных жирных кислот из триглицеридсодержащего сырья при оценке состава сырья и жидких фаз в экстракционных системах на разных стадиях проведения процесса экстракции, а также полученных продуктов при использовании метода газовой хроматографии. Обобщенные данные представлены в виде логико-математической модели, которая описывает систему использования расчетных данных, необходимых для производственного процесса. Логико-математическая модель учитывает несколько альтернативных вариантов технологии, включает критерии, по которым происходит выбор варианта технологического процесса. Полученные результаты представляют важный этап на пути развития цифровых производственных технологий и опыта разработки технологических инноваций. Приведенная модель становится основой для перевода технологии трансформации триглицеридсодержащего сырья в эфиры жирных кислот на инновационный уровень, в котором закладывается база для создания киберфизической системы, сочетающая работу инженера-технолога и цифровой системы.

Ключевые слова: инновации, цифровые технологии, моделирование, UNIFAC, триглицериды, свободные жирные кислоты, экстракция

A LOGICAL AND MATHEMATICAL MODEL OF THE PHASE EQUILIBRIUM MODELING AND ITS APPLICATION AS A TECHNOLOGICAL INNOVATION BY EXAMPLE OF THE TRIGLYCERIDE MATERIALS TRANSFORMATION INTO FATTY ACID ESTERS

I.A. Permyakova, V.V. Volkhin

Irina A. Permyakova (ORCID 0000-0003-0304-0692)*, Vladimir V. Vol'khin (ORCID 0000-0001-6401-6958)

Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky ave., 29, Perm, 614990, Russia

E-mail: permyakova-i88@yandex.ru*, vvv@pstu.ru

This study was conducted in order to create a logical and mathematical model for the production of fatty acid esters from triglyceride raw materials, based on methods adapted to appropriate systems and ultimately aimed at solving problems of improving the quality of products, creating flexible technological schemes focused on a variety of raw materials and products, without time-consuming and lengthy experiments. The logical-mathematical model is based on the UNIFAC calculation model in a modified form, which provides data calculation adequate to the experiment. The modified UNIFAC model is confirmed by a set of experimental data, the calculation of technological parameters shows acceptability in predicting the optimal technological conditions of the processes used. The possibility of achieving compliance with the calculated experimental data is shown by examples of using the model in solving problems during the development of multi-stage extraction of free fatty acids from triglyceride raw materials when evaluating the composition of raw materials and liquid phases in extraction systems at different stages of the extraction process, as well as the obtained products using the gas chromatography method. The generalized data are presented in the form of a logical and mathematical model that describes the system of using the calculated data necessary for the production process. The logical-mathematical model takes into account several alternative variants of the technology, includes criteria by which the choice of a variant of the technological process takes place. The results obtained represent an important stage in the development of digital production technologies and experience in the development of technological innovations. The above model becomes the basis for transferring the technology of transformation of triglyceride raw materials into fatty acid esters to an innovative level, which lays the foundation for creating a cyber-physical system combining the work of a process engineer and a digital system.

Key words: innovations, digital technologies, modeling, UNIFAC, triglycerides, free fatty acids, extraction

Для цитирования:

Пермякова И.А., Вольхин В.В. Логико-математическая модель применения данных моделирования фазовых равновесий как технологическая инновация на примере технологии трансформации триглицеридного сырья в эфиры жирных кислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 134–142. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6943.

For citation:

Permyakova I.A., Volkhin V.V. A logical and mathematical model of the phase equilibrium modeling and its application as a technological innovation by example of the triglyceride materials transformation into fatty acid esters. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 4. P. 134–142. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6943.

ВВЕДЕНИЕ

Переход промышленности на инновационные технологии оценивается как один из ключевых факторов общего экономического роста стран и их конкурентоспособности на мировом рынке [1, 2]. Переход на путь технологических инноваций в области химических технологий особенно перспективен при освоении гибких производственных систем [3–7]. В полной мере это относится к получению эфиров жирных кислот, производимых из растительных масел, животных жиров или их отходов. Эфиры жирных кислот могут быть использованы в ряде областей для получения ценных продуктов с добавленной стоимостью, например, в качестве компонентов или предшественников при производстве смазочных материалов, в том числе моторных масел, трансмиссионных смазок, в качестве биодизельного топлива, эмульгаторов, биоразлагаемых растворителей [8, 9], а также основы для получения биоразлагаемых поверхностно-активных

веществ, которые могут быть использованы при эксплуатации нефтегазовых месторождений [10].

Технология производства эфиров жирных кислот из растительных масел сопряжена с рядом трудностей, возникающих из-за двухфазного состояния реакционной системы, что требует контроля фазового состояния и соответственно экспериментального определения данных фазового равновесия.

Из опыта работы в пищевой промышленности [11] известна природа трудностей при трансформации триглицеридсодержащего сырья в эфиры жирных кислот, они сопряжены с использованием масел, которые имеют различный триглицеридный состав, а отходы растительных масел могут включать примесь свободных жирных кислот FFA, и если их содержание в масле более 0,5–1,0%, то становится невозможным проведение традиционной щелочной переэтерификации с получением эфиров жирных кислот.

Для решения задачи удаления или утилизации свободных жирных кислот необходимы данные о фазовом состоянии реакционных систем, которые можно получить с помощью методов моделирования. Однако вариабельность состава сырья, а также необходимость диверсификации продукции осложняют условия применения моделирования для расчета фазовых равновесий в таких системах.

Научные публикации последних лет подтверждают, что переработка триглицеридсодержащего сырья в эфиры разного состава невозможна без использования данных фазовых равновесий, полученных расчетным путем [9].

Для моделирования данных фазовых равновесий в системах триглицериды – свободные жирные кислоты – спирты чаще всего используют модели UNIFAC, UNIQUAC, NRTL и некоторые другие [12-14]. Проводя расчеты, авторы цитируемых работ высоко оценивают результаты применения моделей и выявляют ограничения использования указных моделей, которые не решены на текущий момент. В частности, остается под вопросом универсальность используемых численных параметров моделей к широкому спектру триглицеридсодержащего сырья [15-16]. В основном параметры группового взаимодействия подбираются корреляционным путем [17]. Делаются попытки усовершенствования моделей расчета, в этом направлении сделаны некоторые успехи. Один из вариантов усовершенствования представлен в нашей предыдущей работе по этому направлению [18]. Улучшенные модели расчета могут стать основой для создания комплексной цифровой производственной системы технологии получения эфиров жирных кислот.

Нерешенной задачей остается создание логико-математической модели производства эфиров жирных кислот из триглицеридсодержащего сырья, основанной на методах моделирования фазовых равновесий и последующих расчетах, позволяющих получать технологические параметры, которые необходимы, чтобы иметь качественные результаты технологии в условиях применения гибкой схемы. Необходимость решения перечисленных задач определила цель данной работы – создание логико-математической модели, определяющей алгоритм использования данных моделирования фазовых равновесий для расчета технологических параметров применительно к осуществлению трансформации триглицеридсодержащего сырья в эфиры жирных кислот.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве смеси триглицеридов использовали рафинированные подсолнечное (TAG_{Sun}), оливковое (TAG_{Oliv}) и кукурузное (TAG_{Corn}) масла,

нерафинированное льняное (TAG_{Ln}) масло. В качестве смеси жирных кислот использовали коммерческие препараты с доминирующим содержанием олеиновой кислоты: OIA_{66} (*Merck*) и OIA_{71} (*SigmaAldrich*). Подстрочный цифровой индекс у символов препаратов означает содержание (% мас.) основного вещества. В качестве спиртов использовали метанол (MeOH) (х.ч., *ЗАО «Вектон»*); этанол (EtOH) медицинский с содержанием воды 4% wt., *n*-пропанол (PrOH) (х.ч., *ЗАО «Вектон»*), *n*-бутанол (BuOH) (х.ч., *ЗАО «Вектон»*).

Фазовые равновесия в системах изучены визуально-политермическим методом и методом изотермического титрования при атмосферном давлении [18]. Визуальное определение точки расслаивания производилось в термостате с прозрачными стенками, точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1$ °C. Навески для приготовления исходных растворов отбирались на аналитических весах марки «A&DGR200», точность измерения $\pm 0,001$ г.

Содержание связанных жирных кислот в масле определяли методом газовой хроматографии после перевода масел в метиловые эфиры (ГОСТ Р 51483-99). Для выполнения анализа использовали газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматек», Россия) с капиллярной колонкой HPFFAP 50 м $\times$ 0,32 мм $\times$ 0,5 мкм и пламенно-ионизационным детектором (ПИД), газ-носитель – гелий.

Для определения состава препаратов жирных кислот в масляной и спиртовой фазах, включающих примеси разных жирных кислот, использовали метод определения кислотного числа (ГОСТ Р 52110-2003). Содержание этанола в фазах определяли гравиметрическим методом. Состав используемых в исследовании реактивов приведен в табл. 1.

Для проведения реакции этерификации или переэтерификации использовали реакционный сосуд, объемом 250 мл, подключенный к обратному холодильнику и снабженный верхнеприводной пропеллерной мешалкой, сосуд опускали в водный термостат. В сосуд помещали необходимые для реакции компоненты: триглицериды, жирные кислоты, спирт, катализатор в соответствующих эксперименту соотношениях. Режим перемешивания поддерживали на уровне $Re = 8100$.

Через необходимые для конкретного эксперимента интервалы времени отбирали пробы из реакционной смеси. Пробы помещали в делительную воронку, нейтрализовали 1%-м раствором фосфорной кислоты и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученные образцы анализировали методом газовой хроматографии, а также определяли в них содержание свободных жирных кислот по методикам, описанным выше.

Таблица 1

Составы используемых в работе масел и жирных кислот
 Table 1. Compositions of vegetable oils and fatty acids

Жирная кислота	Содержание, мас. %					
	TAG _{Sun}	TAG _{Oliv}	TAG _{Ln}	TAG _{Com}	OLA ₇₁	OLA ₆₆
Лауриновая (12,0) *)	-	-	1,4	-	3,5	4,2
Миристиновая (14,0)	0,1	-	-	0,1	0,3	0,3
Пальмитиновая (16,0)	7,0	12,6	6,1	12,6	5,6	7,2
Стеариновая (18,0)	3,5	4,5	4,3	2,3	1,7	2,0
Пальмитолеиновая (16,1)	0,3	1,4	0,7	-	7,0	9,1
Олеиновая (18,1)	36,8	69,2	17,6	23,1	71,1	66,4
Линолевая (18,2)	51,2	8,3	15,7	58,6	9,0	6,8
Линоленовая (18,3)	0,3	1,8	53,0	0,5	-	-
Неидентифицированные	0,8	2,2	1,2	2,5	1,8	4,0

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

Note: *) Values in parentheses are the number of carbon atoms in the chain and the number of double bonds

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе накопленного опыта расчетов [20-21] составлена обобщенная схема, показывающая технологические параметры, вычисляемые на основе данных фазового равновесия для процессов переработки триглицеридсодержащего сырья (рис. 1). Для расчета данных фазового равновесия применена модель UNIFAC в модифицированном варианте, предложенном нами ранее (UNIFAC-mod) [22].

Далее данные фазового равновесия рассчитаны для систем, включающих подсолнечное масло и разные спирты в ряду от метанола до *n*-бутанола. По результатам расчетов показано, что для смесей подсолнечного масла с *n*-бутанолом расслоения системы не наблюдается. Для *n*-пропанола гетерогенная область системы очень узкая. В типичном рабочем для реакции переэтерификации диапазоне соотношений масло:*n*-пропанол система находится в гомогенном состоянии. В данных системах с различными спиртами и фазовыми состояниями проведены кислотно-катализируемые реакции этерификации и переэтерификации в присутствии серной кислоты как катализатора (табл. 2).

Кислотно-катализируемые реакции этерификации жирных кислот *n*-бутанолом и *n*-пропанолом в гомогенной среде завершились достаточно быстро (1 ч), в то время как реакция переэтерификации триглицеридов протекала 7 ч. Общий выход сложных эфиров при этом достиг значений 95,3-97,2%. Для рентабельности промышленного производства целесообразно достижение выходов реакций на уровне не менее 95%. Для аналогичных реакций в гетерогенных условиях за 5 ч удалось достичь лишь 8,7 и 12,3% конверсии триглицеридов, а по литературным данным для полного завершения данной реакции требуется 40-96 ч [22]. Проведение реакций этерификации и переэтерификации с кислотным катализатором в подобных системах,



Рис. 1. Технологические параметры, получаемые по расчетам данных фазового равновесия

Fig. 1. Technological parameters obtained from calculations of phase equilibrium data

включающих метанол и этанол, представляется нецелесообразным, так как эти системы гетерогенны. Результаты моделирования позволили предсказать фазовое состояние системы, что дает возможность

без проведения дополнительных экспериментов выбрать метод переработки триглицеридсодержащего сырья с повышенным содержанием свободных жирных кислот.

В системах TAG_{Oil} – FFA – AlcOH, где в качестве спиртового компонента выступают метанол или этанол, наиболее целесообразно использовать вариант технологии переработки отходов растительных масел, основанный на экстракции свободных жирных кислот из масла и их последующей отдельной переработке.

Цель операции экстракции – понижение остаточной концентрации жирных кислот в масле

до 0,5-1% мас. Важным параметром для этой операции является коэффициент распределения экстрагируемого компонента (жирных кислот) между фазами, K_{FFA} , который вычисляется по полученным данным фазового равновесия. Величина K_{FFA} выражается отношением:

$$K_{FFA} = \frac{m_{FFA/EtOH}}{m_{FFA/TAG}},$$

где $m_{FFA/EtOH}$ и $m_{FFA/TAG}$ – массовые доли FFA в спиртовой и масляной фазах соответственно.

В табл. 3 приведены результаты расчета по UNIFAC-mod состава равновесных фаз и коэффициентов распределения для средних точек нескольких нод фазовой диаграммы.

Таблица 2

Результаты реакций этерификации OIA₇₁ и переэтерификации TAG_{Sun} в системах TAG_{Sun} – OIA₇₁ – AlcOH, при концентрации H₂SO₄ 1,5% мас., T=74 °C за время τ
Table 2. Results of OIA₇₁ esterification reaction and TAG_{Sun} transesterification reaction in TAG_{Sun} – OIA₇₁ – AlcOH systems, at concentration of H₂SO₄ 1.5% wt, T=74 °C, τ – time of reaction, h

AlcOH	TAG _{Sun} :AlcOH масс.	C _{OIA71} , % масс.	Фазовое состояние*	Этерификация		Переэтерификация	
				X _{FFA} , %	τ , ч	X _{FAE} , %	τ , ч
MeOH	1:1,1	13,0	het	94,1	1	12,3	5
EtOH	1:1,6	13,0	het	84,3	1	8,7	5
PrOH	1:1,0	11,8	hom	96,1	1	97,2	7
BuOH	1:1,3	11,8	hom	95,3	1	96,1	7

Примечание: *) het, hom – гетерогенное или гомогенное состояние
В случае использования метанола реакцию проводили при T=54°C
Note: *) het, hom – heterogeneous or homogeneous state
In the case of using methanol, the reaction was carried out at T=54°C

Таблица 3

Составы равновесных фаз (ω_i) и коэффициенты распределения (K_{FFA}) в системах TAG_{Oil}–OIA₇₁–EtOH при 70 °C, полученные с помощью UNIFAC-mod*)
Table 3. Equilibrium phases compositions (ω_i) and distribution coefficients (K_{FFA}) in TAG_{Oil}–OIA₇₁–EtOH systems at 70 °C obtained using UNIFAC-mod

Общий состав (масс.%)			Состав фазы TAG (масс.%)			Состав фазы EtOH (масс.%)			K _{FFA}
ω _{TAG}	ω _{OIA71}	ω _{EtOH}	ω _{TAG}	ω _{OIA71}	ω _{EtOH}	ω _{TAG}	ω _{OIA71}	ω _{EtOH}	
TAG _{Oliv}									
47,5	5,0	47,5	87,9	6,0	6,1	0,2	3,8	96,0	0,63
45,0	10,0	45,0	78,3	11,8	9,9	0,2	7,6	92,2	0,64
42,5	15,0	42,5	66,4	17,2	16,4	0,3	11,2	88,5	0,65
TAG _{Sun}									
47,5	5,0	47,5	84,7	6,1	9,3	0,1	3,6	96,3	0,59
45,0	10,0	45,0	75,4	12,0	12,7	0,1	7,1	92,9	0,59
42,5	15,0	42,5	65,0	17,4	17,6	0,2	10,3	89,6	0,59
TAG _{Com}									
47,5	5,0	47,5	87,7	5,7	6,6	92,0	4,8	3,2	0,84
45,0	10,0	45,0	68,4	11,3	20,3	4,2	10,4	85,4	0,92
42,5	13,0	42,5	57,6	15,0	27,4	6,9	13,5	79,6	0,90
TAG _{Ln}									
47,5	5,0	47,5	80,4	5,1	14,5	0,1	4,8	95,1	0,94
45,0	10,0	45,0	71,3	10,1	18,6	0,2	9,9	89,9	0,98
42,5	15,0	42,5	59,2	16,2	24,6	1,2	12,0	86,8	0,74

Примечание: *) Среднеквадратичные отклонения расчетных и экспериментальных данных составляют не более 1,76%
Note: *) Standard deviations of calculated and experimental data are no more than 1.76%

Исходя из результатов расчетов, приведенных в табл. 3, можно не только провести расчет баланса процесса экстракции, но и оценить относительное влияние разных растительных масел (TAG) на величину K_{FFA} , где жирные кислоты представлены в исследованных системах смесью жирных кислот состава OIA_{71} .

Приведенные расчетные данные позволяют также оценить возможные потери компонентов за счет перераспределения их между фазами в ходе экстракции, включая потери масла и потери спирта. Так, концентрация льняного масла в спиртовой фазе может достигать 1,2% масс, но аналогичный показатель для ряда других масел не превышает 0,3% масс. Спирт может растворяться в масляной фазе (6,1-16,4% мас.), что особенно характерно для растворения этанола в льняном масле (до 24,6% масс.), но это не создает препятствий для последующей щелочно-катализируемой переэтерификации очищенного масла.

Результаты моделирования с помощью UNIFAC-mod позволяют оценить степень извлечения жирных кислот из масляной фазы, ϕ , выраженную как долю (в %) извлеченных жирных кислот от их общего количества в составе исходных масел. В качестве примера в табл. 4 приведены степени извлечения жирных кислот (в форме OIA_{71}) при их экстракции из масел (смеси TAG_{Sun}).

Таблица 4

Степень извлечения OIA_{71} (ϕ) в ходе экстракции в системе $TAG_{Sun} - OIA_{71} - EtOH$ при $T=70^\circ C$, рассчитанные по UNIFAC-mod

Table 4. Extraction degree of OIA_{71} (ϕ) during extraction in the $TAG_{Sun} - OIA_{71} - EtOH$ system at $T = 70^\circ C$, calculated by UNIFAC-mod

$COIA_{71}$, %мас.	ϕ , %, при $TAG_{Sun}:EtOH$				
	1:1	1:3	1:7	1:10	1:15
2,5	17,5	52,3	67,5	78,1	86,6
5,0	32,8	55,0	64,1	79,6	95,5
10,0	32,2	57,3	68,5	87,3	95,3
15,0	31,2	58,6	71,6	83,2	97,0
20,0	27,7	61,1	64,3	73,0	93,1
40,0	hom *)	57,2	74,9	81,1	94,3

Примечание: *) hom – система находится в гомогенном состоянии, экстракция невозможна

Note: *) hom – the system is in a homogeneous state, extraction is not possible

Результаты расчета степени извлечения показывают, что высокие степени извлечения (выше 95-98%) при однократной экстракции возможно получить лишь при массовых отношениях $TAG_{Sun}:EtOH$ 1:15, что потенциально приводит к высокому расходу спирта. В этом случае целесообразно проводить многоступенчатую экстракцию.

Руководствуясь аналогичными данными, полученными по результатам расчета для другого образца смеси жирных кислот, проведен расчет многоступенчатой экстракции при соотношениях $TAG_{Sun}:EtOH$, равных 1:7 на первой ступени и 1:3 на второй и последующих ступенях. Остаточные значения содержания OIA_{66} в масляной фазе, приведены на рис. 2 и в табл. 5.

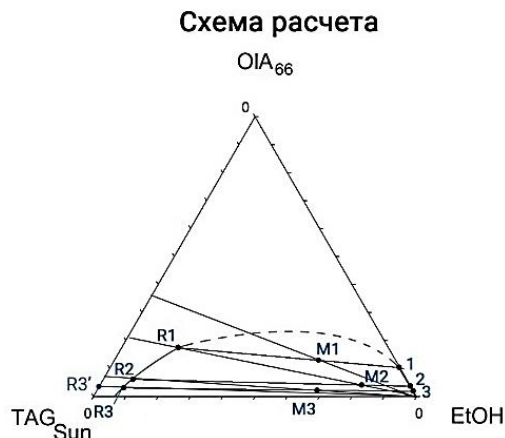


Рис. 2. Схема расчета экстракции по фазовой диаграмме модельной смеси $TAG_{Sun} - OIA_{66} - EtOH$ при $70^\circ C$. R_i – рафинаты после i -ой ступени экстракции, M_i – точки двухфазной системы i -ой ступени экстракции. $R3'$ – состав рафината после упаривания экстрагента.

Fig. 2. Scheme of extraction calculation according to the phase diagram of $TAG_{Sun} - OIA_{66} - EtOH$ mixture at $70^\circ C$. R_i – raffinate after the i -th extraction stage, M_i – points of the binary system of the i -th extraction stage. $R3'$ is the composition of the raffinate after evaporation of the extractant

Таблица 5

Сравнение экспериментальных и расчетных данных экстракции в модельной системе $TAG_{Sun} - OIA_{66} - EtOH$ при $70^\circ C$

Table 5. Comparison of experimental and calculated data in $TAG_{Sun} - OIA_{66} - EtOH$ model system at $70^\circ C$

Соотношение $TAG:EtOH$	$COIA$, %	
	Моделирование	Эксперимент
R1 1:7	1,83	1,38
R2 1:3	0,84	0,43
R3 1:3	0,49	0,22
Полный состав в точке R3		
$COIA/TAG$	0,49	
$CEtOH/TAG$	6,42	
$CTAG/TAG$	93,27	

Результаты моделирования и эксперименты показали, что в принятых условиях 3 ступени экстракции позволяют достичь требуемой степени очистки масла от примеси свободных жирных кислот. Наблюдается некоторое расхождение в остаточных концентрациях жирных кислот между расчетными и экспериментальными данными, однако, прогноз необходимого количества ступеней оказался верным.

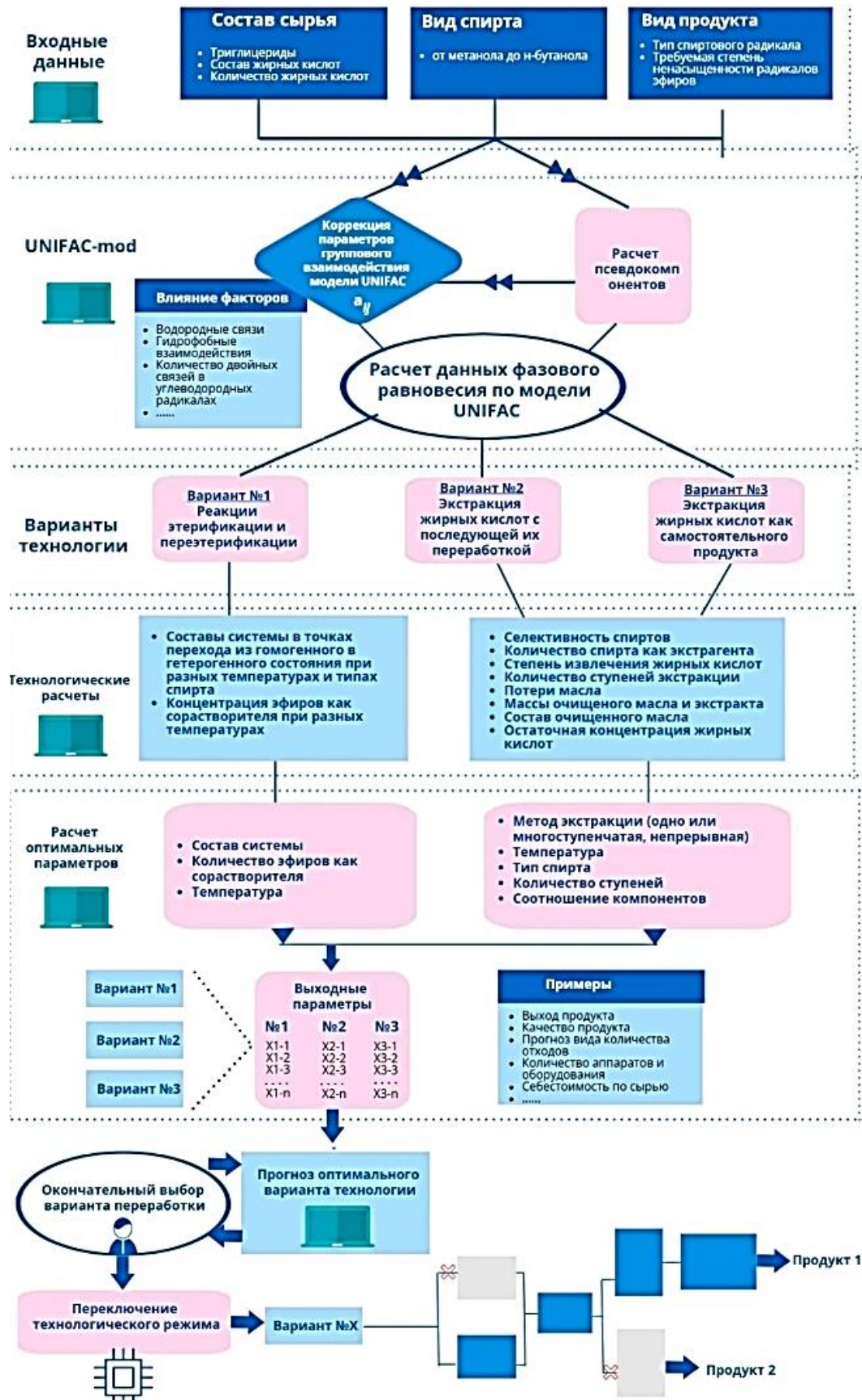


Рис. 3. Логико-математическая модель применения данных фазового равновесия в гибкой технологии трансформации триглицеридсодержащего сырья

Fig. 3. Logical and mathematical model of application of phase equilibrium data in flexible technology of triglyceride materials transformation

Таким образом, расчеты с использованием UNIFAC-mod позволили определить технологические варианты проведения процесса очистки отходов растительных масел от примеси жирных кислот: количество ступеней при заданном расходе спирта и прогнозируемый состав рафината, что подтвердилось экспериментальными данными. Аналогичным образом, используя известные методы расчета параметров экстракции можно получить массив данных, необходимых для выбора того или иного варианта технологии трансформации триглицеридсодержащего сырья.

На основе приведенной информации разработана логико-математическая модель применения данных фазового равновесия в технологии трансформации триглицеридсодержащего сырья гибкого типа (рис. 3).

Приведенная модель может стать основой для построения комплексной цифровой производственной системы технологии трансформации триглицеридсодержащего сырья с получением эфиров жирных кислот как основного продукта при использовании гибкой технологической системы, приведенной в нашей публикации [23]. При дальнейшем воплощении этой модели в виде программного продукта создаются условия для перехода технологии трансформации триглицеридсодержащего сырья на иной цифровой уровень. А именно, на основе исходных данных, задаваемых технологом (состав сырья и желаемые виды продукции) программное обеспечение рассчитывает данные фазового равновесия, далее просчитываются варианты переработки сырья и выдается перечень возможных путей организации гибкой технологии, которые наилучшим образом подходят для данного сырья, оптимальны с точки зрения конверсии сырья в продукт, достижения качества и диверсификации продуктов, и выбора энергоэффективных режимов для осуществления процессов при минимальных затратах ресурсов и малых количествах отходов, что признается одним из ключевых требований современных химических производств [24].

Реализация на практике такой системы переводит технологию трансформации триглицеридсодержащего сырья в эфиры на инновационный уровень, в котором создается киберфизическая система, сочетающая работу инженера-технолога и цифровой системы, благодаря которой человек выбирает оптимальный вариант технологии в тесной связи с цифровой системой.

ВЫВОДЫ

В работе обобщены и приведены примеры использования данных фазового равновесия, полу-

чаемых расчетным методом на основе модифицированной модели расчета UNIFAC, в технологии трансформации триглицеридсодержащего сырья с получением эфиров жирных кислот в качестве основных продуктов. Показан перечень технологических параметров, которые можно получить, на базе данных моделирования фазовых равновесий. Приведены примеры расчета состава равновесных фаз в гетерогенных системах, значений степени извлечения целевого компонента в спиртовую фазу и количества ступеней при экстракции свободных жирных кислот из растительных масел низкомолекулярными спиртами. Подтверждено, что расчетные данные позволяют адекватно прогнозировать параметры гомогенных и гетерогенных систем.

В работе предложена логико-математическая модель применения данных фазового равновесия, которая становится ключевым шагом в построении инновационной комплексной цифровой системы в технологии трансформации триглицеридсодержащего сырья в эфиры жирных кислот.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

«Исследование проведено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации программы деятельности научно-образовательного центра мирового уровня «Рациональное недропользование».

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

"This research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the program of activities of the world-class Scientific and Educational Center "Rational Subsoil Use".

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Yin X., Qi L., Ji J., Zhou J.** How does innovation spirit affect R&D investment and innovation performance? The moderating role of business environment. *J. Innov. Knowl.* 2023. V. 8. N 3. ID 100398. DOI: 10.1016/j.jik.2023.100398.
2. **Ghobakhloo M.** The future of manufacturing industry: a strategic roadmap toward Industry 4.0. *J. Manuf. Tech. Manag.* 2018. V. 29. N 6. P. 910-936. DOI: 10.1108/JMTM-02-2018-0057.
3. **Charpentier J.-C.** Modern Chemical Engineering in the Framework of Globalization, Sustainability, and Technical Innovation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. N 11. P. 3465-3485. DOI: 10.1021/ie061290g.
4. **López F.J.D., Montalvo C.** A comprehensive review of the evolving and cumulative nature of eco-innovation in the chemical industry. *J. Clean. Prod.* 2015. V. 102. P. 30-43. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.04.007.

5. **Kazakov A.A., Bessarabov A.M., Trokhin V.E.** Development of Equipment Modules for Flexible Technology of High-Purity Inorganic Acids. *Chem. Petrol. Eng.* 2016. V. 51. P. 597–603. DOI: 10.1007/s10556-016-0092-x.
6. **Pinho L.F., Von Rainer Fabiani L.F., Celeghini N.B.G.** A Flexible Technology to Produce Gray Calcined Clays. In: Bishnoi, S. (eds) *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Singapore: Springer. V. 25. DOI: 10.1007/978-981-15-2806-4_20.
7. **Zhang X., Ming X., Bao Y.** A flexible smart manufacturing system in mass personalization manufacturing model based on multi-module-platform, multi-virtual-unit, and multi-production-line. *Comp. Indust. Eng.* 2022. V. 171. ID 108379. DOI: 10.1016/j.cie.2022.108379.
8. **Hamnas A., Unnikrishnan G.** Bio-lubricants from vegetable oils: Characterization, modifications, applications and challenges – Review. *Ren. Sust. Energy Rev.* 2023. V. 182. ID 113413. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113413.
9. EPA 800-R-11-002 «Environmentally Acceptable Lubricants» United States Environmental Protection Agency, Office of Wastewater Management, November 2011.
10. **Киреева Д.Р., Муфтеева Н.Т., Файзуллина С.С., Власова Л.И., Телин А.Г., Докичев В.А.** Получение эфиров сахарозы и жирных кислот в присутствии модифицированных карбонатом цезия цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 92–100. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6406.
- Kireeva D.R., Mufteeva N.T., Faizullina S.S., Vlasova L.I., Telin A.G., Dokichev V.A.** Production of esters of sucharose and fatty acids in the presence of zeolites modified with cesium carbonate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 92–100. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6406.
11. **Marchetti J.M.** Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*. 2007. V. 86. P. 906–910. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.09.006.
12. **Lee K.Y., Peters C.A.** UNIFAC modeling of cosolvent phase partitioning in nonaqueous phase liquid-water system. *J. Environ. Eng.* 2004. V. 130. N 4. P. 478–483. DOI: 10.1016/j.envpol.2007.10.001.
13. **Esipovich A.L., Rogozhin A.E., Belousov A.S., Kanakov E.A., Otopkova K.V., Danov S.M.** Liquid–liquid equilibrium in the systems FAMES + vegetable oil + methyl alcohol and FAMES + glycerol + methyl alcohol. *Fuel*. 2018. V. 217. P. 31–37. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.12.083.
14. **Bacicheti J.M.O., Machado G.D., Cabral V.F.** Liquid–liquid equilibrium calculations of systems containing vegetable oil + fatty acids + ethanol + water using new parameters for the unifac subgroups of ethanol and water. *Fluid Phase Equilibria*. 2021. V. 548. ID 113182. DOI: 10.1016/j.fluid.2021.113182.
15. **Batista E., Monnerat S., Stragevitch L., Pina C.G., Goncalves C.B., Meirelles A.J.A.** Prediction of liquid–liquid equilibrium for system of vegetable oils, fatty acids and ethanol. *J. Chem. Eng. Data*. 1999. N 44. P. 1365. DOI: 10.1021/je9900169.
16. **Hirata G.F., Abreu C.R.A., Bessa L., Ferreira M.C., Batista E.A.C., Meirelles A.J.A.** Liquid–liquid equilibrium of fatty systems: a new approach for adjusting UNIFAC interaction parameters. *Fluid phase Equilib.* 2013. V. 360. P. 379–391. DOI: 10.1016/j.fluid.2013.10.004.
17. **Roosta A.** New group interaction parameters of the UNIFAC model for the solubility of water in fatty acid methyl esters and biodiesel. *Fuel*. 2018. V. 220. P. 339–344. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.02.024.
18. **Пермякова И.А., Вольхин В.В., Казаков Д.А., Воронина Н.С.** Алгоритм расчета фазовых равновесий в системах, включающих высшие жирные кислоты, триацилглицерины и низкомолекулярные спирты. *Теор. основы хим. технологии.* 2018. Т. 52. № 6. С. 676–688. DOI: 10.1134/S0040357118060106.
- Permyakova I.A., Vol'khin V.V., Kazakov D.A., Voronina N.S.** Algorithm for calculating phase equilibria in systems including higher fatty acids, triacylglycerols and low molecular weight alcohols. Theoretical foundations of chemical technology. *Theor. Osnovy Khim. Tekhnol.* 2018. V. 52. N 6. P. 676–688 (in Russian). DOI: 10.1134/S0040357118060106.
19. **Silva D.I. S., Mafra M.R., Silva F.R., Ndiaye P.M., Ramos L.P., Filho L.C., Corazza M.L.** Liquid–liquid and vapor–liquid equilibrium data for biodiesel reaction–separation systems. *Fuel*. 2013. V. 108. P. 269–276. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.02.059.
20. **Баранов Д.А.** Процессы и аппараты химической технологии. СПб.: Изд-во «Лань». 2016. 408 с.
- Baranov D.A.** Processes and apparatuses of chemical technology. SPb.: Izd. Lan'. 2016. 408 p. (in Russian).
21. **Maximo G.J., Ferreira M.C., Shiozawa S., Bessa L.C.B.A., Meirelles A.J.A., Batista E.A.C.** Liquid–Liquid and Vapor–Liquid–Liquid Equilibrium in Food Processes. Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Engineering. Academic Press. 2019. P. 275–334. DOI: 10.1016/B978-0-12-811556-5.00007-7.
22. **Kulkarni M.G., Dalai A.K.** Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 2901–2913. DOI: 10.1021/ie0510526.
23. **Пермякова И.А., Вольхин В.В., Леонтьева Г.В.** Переработка жиросодержащих отходов разного состава с использованием технологии гибкого типа. *Бутлеров. сообщ.* 2020. Т. 61. № 3. С. 66–78. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-61-3-66.
- Permyakova I.A., Volkhin V.V., Leontieva G.V.** Processing of fat-containing waste of different composition using flexible type technology. *Butlerov. Soobsch.* 2020. V. 61. N 3. P. 66–78 (in Russian). DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-61-3-66.
24. **Мешалкин В.П.** Научные методы инжиниринга энерго-ресурсоэффективных интенсивных химико-технологических систем в условия цифровой экономики. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 6–23. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6423.
- Meshalkin V.P.** Engineering scientific methods of energy and resource effective intensive chemical process systems in digit. Economy conditions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 6–23. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6423.

Поступила в редакцию (Received) 19.07.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 15.12.2023