

ПОЛУЧЕНИЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

С.В. Мазанов*, **А.Р. Габитова**, **Л.Х. Мифтахова**, **Р.А. Усманов**,
Ф.М. Гумеров, **З.И. Зарипов**, **В.А. Васильев**, **Э.А. Каралин**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия*

*serg989@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.02.2015 г.

Исследованы процессы некаталитической и каталитической переэтерификации рапсового масла в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях при ультразвуковом воздействии в диапазоне температур от 623 К до 653 К, давлении 30 МПа и мольных соотношениях спирт:масло 12:1 и 18:1. Выявлен характер влияния гетерогенных катализаторов на скорость реакции. Установлена корреляционная зависимость между содержанием этиловых эфиров жирных кислот в биодизельном топливе и кинематической вязкостью продукта реакции.

К л ю ч е в ы е с л о в а: переэтерификация, гетерогенные катализаторы, этиловые эфиры жирных кислот, термическое разложение, кинематическая вязкость.

ВВЕДЕНИЕ

Биодизельное топливо (БТ) — альтернативное, экологически чистое топливо для дизельных двигателей, вырабатываемое из возобновляемых источников сырья биологического происхождения. БТ имеет преимущества по сравнению с нефтяным дизельным топливом по таким показателям, как содержание серы и ароматических углеводородов, температура вспышки и способность к биологическому разложению. Оно совместимо с существующими моделями двигателей, может смешиваться с традиционным дизельным топливом и применяться в составе смешанного топлива [1—4].

С химической точки зрения БТ представляет собой алкильные эфиры жирных кислот, получаемые по реакции переэтерификации растительных масел и животных жиров в среде спиртов [5]. Согласно [6] эта реакция протекает в 3 стадии с образованием на промежуточных этапах ди- и моноглицеридов жирных кислот. Побочным продуктом реакции является глицерин.

Немаловажным фактором в оценке качества БТ является его вязкость. Эта характеристика важна при проектировании оборудования для процессов получения и использования биотоплива в дизельных двигателях. Высоковязкое топливо после инъекции образует более крупные капли, что, как правило, приводит к ухудшению распыла топлива, увеличению отложений в двигателе, большому энергопотреблению и износу топливного насоса и элементов форсунок [7]. Вязкость эфиров жирных кислот в значительной степени зависит от их химической структуры. В частности, длина цепи, количество и положение химических групп, в кото-

рых находится двойная связь, а также характер окисленных фрагментов влияют на вязкость. Она возрастает с увеличением длины углеродной цепи и уменьшается с ростом числа двойных связей [7].

В настоящее время традиционным можно считать процесс получения БТ в жидкой фазе с использованием кислотных (серная, фосфорная, соляная кислоты и др.), основных (гидроксиды натрия, калия) и некоторых иных (алкоксиды металлов, карбонаты или гидротальциты) катализаторов [8, 9]. Однако использование таких катализаторов имеет существенные недостатки: образование продуктов омыления, сложность этапов разделения и очистки биодизельного топлива от побочных продуктов, а также длительность осуществляемой реакции.

Широко исследуемые некаталитические реакции [10–13], осуществляемые в сверхкритических флюидных (СКФ) средах, отличаются более высокими скоростями, отсутствием потребности в последующем выделении гомогенного катализатора, многоступенчатой очистке продукта реакции и другое. Вместе с тем, в подавляющем большинстве случаев для достижения приемлемых значений (97–98 %) конверсии масел и жиров в биотопливо процесс необходимо вести при достаточно высоком мольном соотношении спирт : масло (40 : 1 и более) [10]. Именно необходимость использовать большой избыток спирта в немалой степени нивелирует достоинства осуществления реакции в СКФ условиях.

Ведется поиск и уже существуют подходы не только к снижению величины отношения спирт : масло, но и к улучшению иных показателей процесса получения БТ в СКФ условиях [14–16]. Речь идет об использовании соразтворителей и эмульгировании реакционной смеси, интенсификации теплообмена и, наконец, использовании гетерогенных катализаторов [17, 18].

Целью данной работы явилось изучение возможности снижения значения мольного соотношения этиловый спирт : рапсовое масло за счет использования гетерогенных катализаторов реакции переэтерификации, осуществляемой в СКФ условиях, а также возможности определять содержание эфиров жирных кислот в продукте реакции косвенным способом по результатам измерений кинематической вязкости образцов продукта реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исходное сырье и материалы

В качестве реагентов использовались 100 %-ное рапсовое масло рафинированное дезодорированное первого сорта (производство ОАО «Астон», Ростов-на-Дону, Россия; ГОСТ Р 53457-2009 [19]), состав которого приведен в таблице 1, и спирт этиловый пищевой с объемной долей основного вещества 95 % (ГОСТ Р 51723-2001 [20]).

Гетерогенные катализаторы каталитической переэтерификации состава ZnO/Al₂O₃, MgO/Al₂O₃ и SrO/Al₂O₃ (с содержанием 1, 2 и 5 % масс. нанесенного компонента) готовили пропиткой гранул оксида алюминия марки АОК-63-22К (производство ОАО «СКТБ “Катализатор”», Новосибирск, Россия; ТУ 6-68-196-2011; смесь γ - и χ -Al₂O₃ [21]) водным раствором азотнокислой соли соответствующего металла [22]. Пропиточные растворы готовились растворением нитрата металла в дистиллированной воде при комнатной температуре при интенсивном перемешивании в течение 2 часов. После приливания расчетного количества раствора к носителю полученная смесь выпаривалась в течение 1 часа и подвергалась вакуумно-импульсной сушке [23] до постоянства массы образца при 373 К и атмо-

Таблица 1

Жирно-кислотный состав рапсового масла

Название жирной кислоты	Массовая доля жирной кислоты (% к сумме жирных кислот)
Тетрадекановая (миристиновая)	0,12
Гексадекановая (пальмитиновая)	13,23
Гексадеценовая (пальмитолеиновая)	0,45
Октадекановая (стеариновая)	6,49
Октадеценовая (олеиновая)	37,51
Октадекадиеновая (линолевая)	20,82
Октадекатриеновая (линоленовая)	5,80
Эйкозановая (арахиновая)	2,79
Эйкозеновая (гондоиновая)	6,48
Докозановая (бегеновая)	1,93
Докозеновая (эруковая)	1,01
Тетракозановая (лигноцериновая)	0,64
Тетракозеновая (нервоновая)	0,41
Неидентифицируемые кислоты	1,44
Соединения неэфирной структуры	0,88

сферном давлении. Катализатор прокаливался в муфельной печи при температуре 773 К в течение 4 часов.

2. Оборудование и методика эксперимента

Удельная поверхность и пористая структура катализаторов определялись методом построения изотермы адсорбции-десорбции азота на установке NOVA 2200e (производство фирмы «Quantachrom», США). Удельная поверхность образцов рассчитывалась по методу Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ), объем и распределение пор по размерам — по методу Баррета — Джойнера — Халенды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы.

Процесс переэтерификации вели на установке, схематически представленной на рис. 1 и являющейся результатом модернизации ранее описанной установки [14—16] посредством дополнения ее ультразвуковым эмульгатором марки UIP1000HD (производство фирмы «Hielscher», Германия) 6 и каталитическим реактором с неподвижным слоем гетерогенного катализатора 11. Эмульгирование смеси осуществлялось в начале проведения эксперимента в течение 10 минут под избыточным давлением 0,4 МПа, создаваемым шестеренчатым насосом 5. Нагрев реакционной смеси осуществлялся двумя блоками питания 12, отдельно для реактора непрерывного типа 10 и каталитического реактора. Катализатор загружался в реактор 11 в количестве 2 % масс. от исходного количества циркулирующей в системе реакционной смеси.

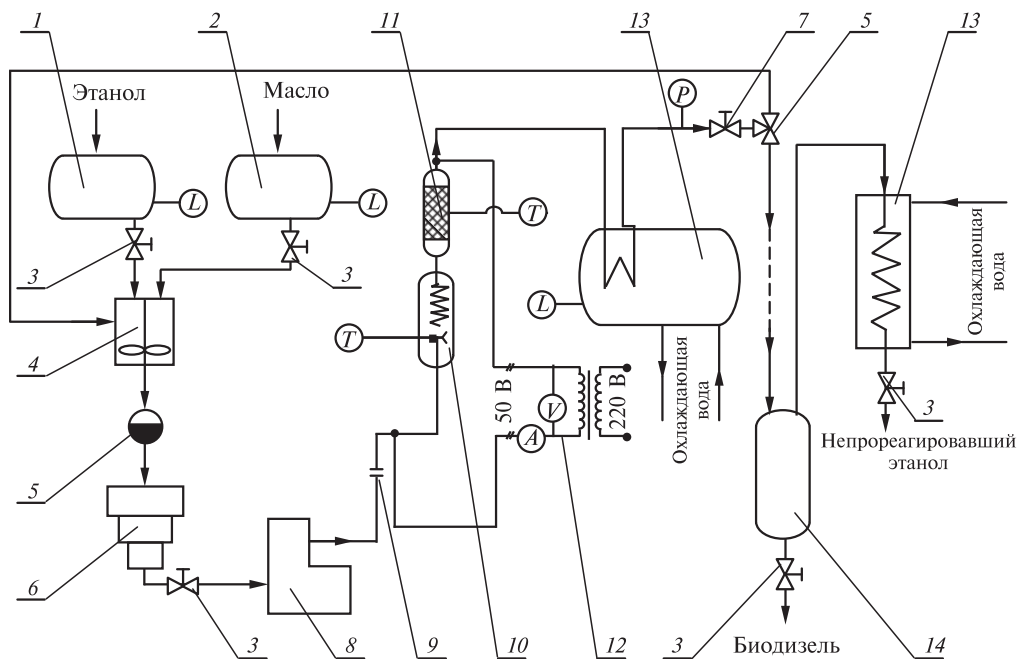


Рис. 1. Принципиальная схема установки непрерывного действия с проточным реактором:

1 — резервуар для спирта; 2 — резервуар для масла; 4 — механический смеситель; 5 — шестеренчатый насос; 6 — ультразвуковой эмульгатор; 8 — насос дозирующий; 9 — изолятор; 10 — реактор непрерывного типа; 11 — каталитический реактор с неподвижным слоем катализатора; 12 — блок питания; 13 — холодильники; 14 — пленочный испаритель; 3, 7, 15 — запорно-регулирующая арматура

Исходная смесь этиловый спирт — рапсовое масло при различных соотношениях при помощи дозирующего насоса 8 при отсеченном пленочном испарителе 14 непрерывно циркулирует через реактор непрерывного типа и каталитический реактор до выхода на заданный стационарный температурный режим (25—35 минут в зависимости от условий реакции). После этого в течение 30 минут производился отбор проб с интервалом 6 минут. Для этого часть реакционной смеси посредством запорно-регулирующей арматуры 15 подавалась в пленочный испаритель для полного удаления присутствующего в ней спирта.

Для измерения кинематической вязкости полученных образцов биодизельного топлива использован стандартный вискозиметр ВПЖ-2 [24] с диаметром капилляра 0,56 мм; измерения проводились при 313 К по методике, подробно описанной в [25]. Воспроизводимость измеренных значений вязкости составляет 0,1 %.

Жирно-кислотный состав рапсового масла определялся с использованием газового хроматографа Tracer-1310 и масс-спектрометрического детектора ISQ (производство компании Thermo-Scientific). Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке TR-5MS длиной 15 м и внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой 5 % фенилполифениленсилоксан, толщина пленки 0,25 мкм. Температуру колонки повышали от 313 до 563 К со скоростью 15 К/мин и термостатировали в течение 5 минут при конечной температуре. Температура интерфейса 523 К, температура инжектора 523 К. Газ-носитель — гелий. Объем вводимой пробы — 1 мкл; использовался режим с делением потока 1:40. Масс-

спектры регистрировали при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ по полному ионному току, диапазон сканирования 30—450 а.е.м. Идентификация и интерпретация компонентов смеси проводились путем сравнения масс-спектров выделенных по хроматографическим пикам компонентов с масс-спектрами электронной базы данных NIST-2011 и стандартных веществ, а также на основании закономерностей фрагментации органических соединений при электронном ударе.

Хроматомасс-спектрометрическое исследование образцов продукта реакции проведено на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия). Использована капиллярная колонка марки ID—BP5X (аналог DB-5MS) австралийской компании SGE (Scientific Glass Engineering) длиной 50 м и диаметром 0,32 мм. Химический состав нанесенной неподвижной фазы — 5 % дифенила и 95 % диметилполисилоксана при толщине слоя 0,25 мкм. Газ-носитель — гелий. Обработка масс-спектральных данных проведена с использованием программы Xcalibur. Проба объемом 0,1 мкл растворялась в этаноле в соотношении 1 : 100. Прогрев колонки осуществлялся в программном режиме по участкам:

- начальная температура 393 К (1 мин);
- нагрев со скоростью 20 К/мин до 553 К;
- выдержка 50 мин.

Эксперименты проводились в диапазоне температур 623—653 К при давлении 30 МПа и мольных соотношениях этиловый спирт : рапсовое масло (12—18) : 1.

3. Методы определения концентрации этиловых эфиров жирных кислот в продукте реакции

Существует, как минимум, два метода определения концентрации этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК) в продукте реакции:

- 1) хроматографический анализ;
- 2) косвенный экспресс-метод анализа по результатам измерений вязкости.

De Filippis с соавторами [26] впервые рассмотрели вискозиметрию в качестве потенциальной основы аналитического метода оценки концентрации метиловых эфиров жирных кислот в образцах продукта реакции переэтерификации. Ими было предложено корреляционное выражение «динамическая вязкость (η) — концентрация метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК)» для образцов, полученных на основе растительного масла:

$$\text{МЭЖК} (\%) = a \ln \eta + b, \quad (1)$$

где η — динамическая вязкость, МПа·с; a , b — константы, зависящие от типа используемого масла (рапсовое, соевое и т. д.) и температуры.

Позже [27] для случая переэтерификации соевого масла метанолом и этанолом получены следующие корреляционные зависимости:

$$\text{МЭЖК} (\%) = 152 \exp(-v/9,8), \quad (2)$$

$$\text{ЭЭЖК} (\%) = 160 \exp(-v/9,0), \quad (3)$$

где v — кинематическая вязкость, мм²/с.

Выражения (1)—(3) [26, 27] получены для образцов биодизельного топлива, синтезированных из соевого масла в ходе гомогенной каталитической реакции при атмосферном давлении и 333—343 К.

В работах [28, 29] аналогичная корреляционная зависимость

$$\text{ЭЭЖК} (\%) = -51,061 \ln v = 174,44 \quad (4)$$

получена для продуктов переэтерификации рапсового масла в сверхкритических флюидных условиях. Значения констант уравнения определены с помощью линейной аппроксимации зависимости вязкости от концентрации для не содержащих спирта смесей рапсового масла с этиловыми эфирами жирных кислот [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе характеристик катализаторов (удельная поверхность, пористость) в исходном оксиде алюминия было выявлено наличие мезопор, о чем свидетельствует вид изотермы адсорбции-десорбции, имеющей петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса [31].

Синтезированные образцы катализаторов имеют текстуру, мало отличающуюся от текстуры исходного оксида алюминия. Для них характерно полимодальное распределение объема пор по размерам с преобладанием пор, имеющих диаметр 5–10 нм (таблица 2). Наблюдается незначительное, в пределах 10 %, снижение объема мезопор у образца, содержащего оксид цинка (5 %).

На рис. 2 и в таблице 3 приведена кинетика изменения кинематической вязкости продукта в зависимости от условий проведения реакции.

Согласно полученным данным с ростом температуры и мольного отношения спирт : масло условия тепломассообмена [14] улучшаются (растет коэффициент диффузии, теплопроводности) и реакция проходит более полно. В результате вязкость продукта реакции снижается.

Из рис. 3 видно, что основные пики на хроматограмме приходятся на время выхода 8,18 и 8,91 мин. Они соответствуют этиловым эфирам пальмитиновой и олеиновой кислот соответственно.

Содержание ЭЭЖК в продуктах реакции, определенное по данным хромато-масс-спектрометрии и по корреляционной зависимости (4), представлено в таблице 4. Из приведенных данных следует, что использование гетерогенного катализатора при 623 К и мольном отношении спирта к маслу 12 : 1 приводит к заметному росту (до 17 %) концентрации ЭЭЖК в продукте реакции (по результатам хромато-масс-спектрометрии). С ростом отношения спирт : масло до 18 : 1 и температуры (до 653 К) влияние катализатора снижается. Катализаторы, полученные пропиткой оксида алюминия, оказались эффективнее на 3–5 %, чем исходный носитель.

Активность Zn- и Mg-содержащих образцов растет при увеличении содержания нанесенного компонента с 2 до 5 %. Концентрация ЭЭЖК в продуктах реакции возрастает при использовании катализатора SrO/Al₂O₃ по сравнению с MgO/Al₂O₃ и ZnO/Al₂O₃ при равном (2 %) содержании нанесенного компонента. Мак-

Таблица 2

Текстурные характеристики исходного оксида алюминия и некоторых образцов катализаторов на его основе

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Средний диаметр пор, нм	Объем мезопор, см ³ /г	Доля объема мезопор в диапазоне размеров, %		
				2–5 нм	5–10 нм	10–50 нм
Al ₂ O ₃	154 ± 10	7,8	0,3015	24,6	58,5	16,9
SrO (2 %)	148 ± 10	7,9	0,2908	28,2	54,0	17,2
ZnO (5 %)	147 ± 10	7,6	0,2792	26,3	55,9	17,8

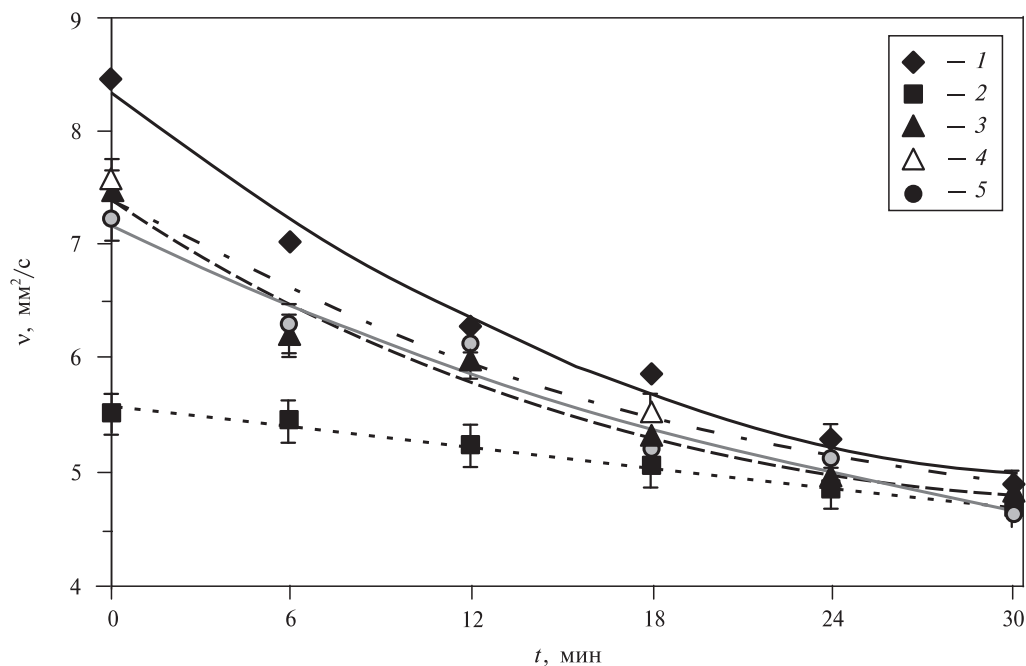


Рис. 2. Кинетика изменения кинематической вязкости продукта реакции переэтерификации; 653 К, 30 МПа, мольное отношение этанол : рапсовое масло 18 : 1;

1 — реакция без катализатора; 2–5 — каталитическая реакция в присутствии Al_2O_3 (2); 5% $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3); 5% $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4); 1% $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5)

Таблица 3

Кинетика изменения кинематической вязкости продукта реакции переэтерификации; 30 МПа

Катализатор	Температура, мольное отношение спирт : масло	Кинематическая вязкость образцов, мм ² /с					
		0 мин	6 мин	12 мин	18 мин	24 мин	30 мин
Без катализатора	623 К (12 : 1)	15,288	14,923	13,010	12,232	10,181	8,871
	653 К (18 : 1)	8,459	7,031	6,283	5,849	5,279	4,899
Al_2O_3	623 К (12 : 1)	7,860	7,434	5,982	5,880	5,718	5,634
	653 К (18 : 1)	5,529	5,446	5,244	5,054	4,841	4,676
$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2%)	623 К (12 : 1)	14,292	10,710	9,048	7,950	6,696	6,294
	653 К (18 : 1)	7,944	7,230	6,782	6,150	5,836	4,870
$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%)	623 К (12 : 1)	9,948	9,054	8,850	7,428	6,054	5,828
	653 К (18 : 1)	7,474	6,202	6,008	5,314	4,942	4,777
$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2%)	623 К (12 : 1)	14,790	14,274	10,914	9,060	7,716	6,978
	653 К (18 : 1)	8,212	7,580	6,816	6,176	5,840	4,888
$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%)	623 К (12 : 1)	13,008	11,658	9,096	7,422	6,330	6,114
	653 К (18 : 1)	7,592	6,216	6,136	5,518	5,244	4,828
$\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1%)	623 К (12 : 1)	12,516	10,788	10,404	10,104	9,462	8,682
	653 К (18 : 1)	7,220	6,288	6,106	5,188	5,110	4,635
$\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2%)	623 К (12 : 1)	9,248	8,268	7,290	7,104	6,612	6,522
	653 К (18 : 1)	7,404	6,062	6,002	5,266	4,896	4,740

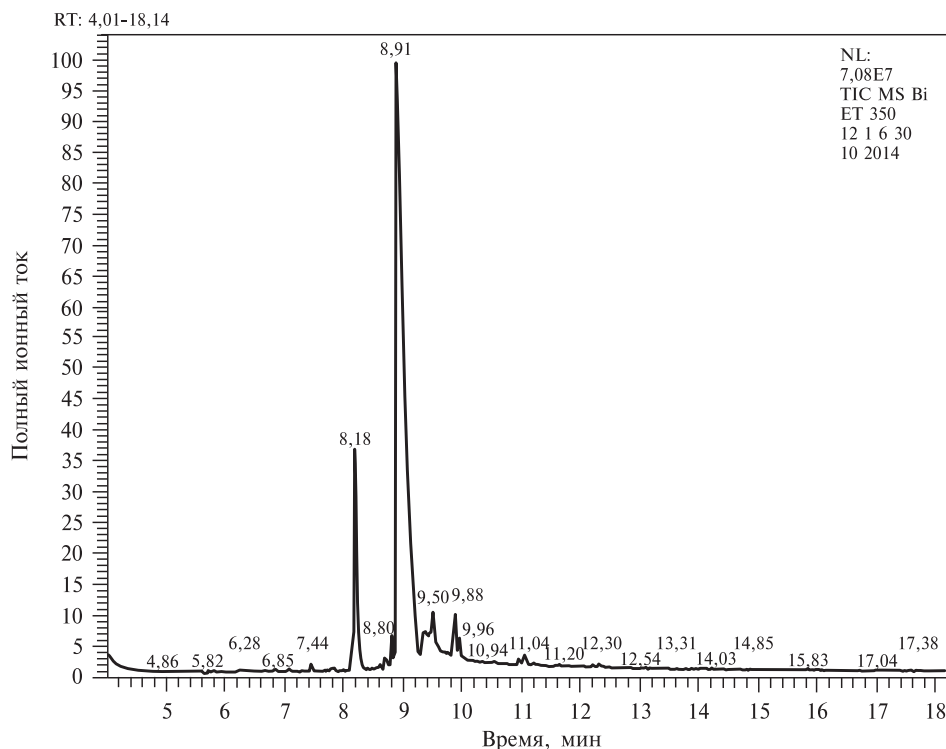


Рис. 3. Хроматограмма образца продукта реакции переэтерификации; 623 К, 30 МПа, мольное отношение этиловый спирт:рапсовое масло 12:1; катализатор — 2% SrO/Al₂O₃.
1 — время реакции 30 мин; 2 — О; 3 — Таблица 4

Содержание ЭЭЖК в образцах продукта реакции переэтерификации рапсового масла в среде этанола на момент окончания реакции

Катализатор	Температура, мольное отношение спирт : масло	Содержание ЭЭЖК, %	
		Уравнение 4	Хроматомасс-спектрометрия [32]
Без катализатора	623 К (12 : 1)	62,78	77,51
	653 К (18 : 1)	93,30	94,35
Al ₂ O ₃	623 К (12 : 1)	86,27	90,94
	653 К (18 : 1)	93,26	92,31
ZnO/Al ₂ O ₃ (2 %)	623 К (12 : 1)	86,62	93,91
	653 К (18 : 1)	93,04	95,45
ZnO/Al ₂ O ₃ (5 %)	623 К (12 : 1)	84,52	97,45
	653 К (18 : 1)	94,81	—
MgO/Al ₂ O ₃ (2 %)	623 К (12 : 1)	75,20	90,20
	653 К (18 : 1)	93,02	95,80
MgO/Al ₂ O ₃ (5 %)	623 К (12 : 1)	82,04	94,78
	653 К (18 : 1)	94,26	94,75
SrO/Al ₂ O ₃ (1 %)	623 К (12 : 1)	78,70	93,65
	653 К (18 : 1)	95,21	—
SrO/Al ₂ O ₃ (2 %)	623 К (12 : 1)	63,90	97,46
	653 К (18 : 1)	93,81	87,35

Получение биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях с использованием гетерогенных катализаторов

симальная концентрация ЭЭЖК в продукте реакции — 97,46 % — была получена при использовании SrO/Al₂O₃ (2 %) при 623 К и мольном отношении спирт : масло 12 : 1.

Использование ультразвукового эмульгатора за счет более интенсивного перемешивания исходных плохо смешивающихся реагентов приводит к уменьшению среднего размера частицы эмульсии и, соответственно, увеличению площади контакта фаз и улучшению условий теплообмена [14], что позволяет интенсифицировать реакцию. Повышение содержания спирта в смеси также приводит к увеличению выхода эфиров жирных кислот [33].

Кинематическая вязкость биодизельного топлива по американскому стандарту ASTM D6751 [34] составляет 1,9—6,0 мм²/с, а по европейскому стандарту EN 14214 — 3,5—5,0 мм²/с при 313 К [35]. Образцы с хорошей сходимостью оценок концентрации ЭЭЖК в продукте реакции имеют значения кинематической вязкости, близкие к 6 мм²/с и ниже, в большей степени удовлетворяющие американскому стандарту ASTM D6751.

В таблице 5 приведен состав ЭЭЖК в продукте реакции.

Рядом исследователей [36, 37] установлено, что при высоких температурах (623 К и выше) эфиры ненасыщенных жирных кислот термически разлагаются. Это подтверждается и результатами настоящего исследования (таблица 5). В частности, содержание этиловых эфиров таких ненасыщенных жирных кислот, как линолевой и

Таблица 5

Состав и содержание ЭЭЖК в продукте реакции переэтерификации по результатам хроматографического анализа на момент окончания реакции

Катализатор	Температура, мольное отношение спирт : масло	Содержание ЭЭЖК, %						
		Пальмитиновой кислоты	Олеиновой кислоты	Линолевой кислоты	Арахидиновой кислоты	Гипогеевой кислоты	Бегеновой кислоты	ЭЭЖК в продукте реакции
Без катализатора	623 К (12 : 1)	33,88	27,77	0,96	7,03	3,38	4,02	77,51
	653 К (18 : 1)	27,77	54,25	2,31	3,05	3,33	3,64	94,35
Al ₂ O ₃	623 К (12 : 1)	11,51	74,43	2,59	1,37	0,30	0,74	90,94
	653 К (18 : 1)	11,90	75,24	2,89	1,32	0,25	0,71	92,31
ZnO/Al ₂ O ₃ (2 %)	623 К (12 : 1)	14,14	75,59	2,30	1,12	0,30	0,46	93,91
	653 К (18 : 1)	13,24	76,14	2,43	2,32	0,36	0,96	95,45
ZnO/Al ₂ O ₃ (5 %)	623 К (12 : 1)	10,81	84,70	—	1,59	—	0,35	97,45
MgO/Al ₂ O ₃ (2 %)	623 К (12 : 1)	11,00	76,57	—	1,64	0,55	0,44	90,20
	653 К (18 : 1)	9,27	84,93	—	1,05	0,55	—	95,80
MgO/Al ₂ O ₃ (5 %)	623 К (12 : 1)	10,40	79,80	2,23	1,24	0,50	0,61	94,78
	653 К (18 : 1)	8,22	84,59	—	1,55	0,39	—	94,75
SrO/Al ₂ O ₃ (1 %)	623 К (12 : 1)	10,47	77,61	2,11	1,65	0,59	1,22	93,65
SrO/Al ₂ O ₃ (2 %)	623 К (12 : 1)	12,16	78,40	2,85	2,98	—	1,07	97,46
	653 К (18 : 1)	10,86	85,62	—	0,80	0,09	0,01	97,38

линоленовой, с ростом температуры падает (этиловые эфиры линолевой кислоты) либо они полностью исчезают (этиловые эфиры линоленовой кислоты), что с высокой вероятностью может быть вызвано именно термическим разложением.

Термическая деструкция, как правило, приводит к образованию новых соединений. С целью их установления проведен анализ нескольких образцов биодизельного топлива с использованием газового хроматографа Trace-1310. Результаты приведены на рис. 4.

Помимо ожидаемых эфиров жирных кислот, методом хроматомасс-спектрометрии в образцах биодизельного топлива (623 К, 30 МПа, мольное отношение спирт : масло 12 : 1) установлено наличие еще нескольких новых соединений: производных глицерина (моноэтилового и моноизопропилового эфиров, этилового эфира), растворенных в продукте реакции и отделившихся от глицерина, а также капронового альдегида (время удерживания 2,45 мин), деценала, декадиенала (время удерживания 8,20 мин) (рис. 4). Общее их количество в продукте реакции при этих параметрах проведения реакции достигало 5 % масс. Также при этих условиях проведения реакции было обнаружено наличие непрореагировавших пальмитиновой, линолевой и эруковой кислот (в сумме 2–5 %), содержащихся в исходном рапсовом масле.

Кинематическая вязкость жирных кислот выше, чем кинематическая вязкость соответствующих этим кислотам эфиров [7, 38]. Так, кинематическая вязкость пальмитиновой кислоты при 40 °С равна 13,31 мм²/с, а вязкость соответствующего эфира при той же температуре составляет 3,67 мм²/с.

По данным таблицы 5, в образцах, полученных при 653 К и мольном отношении спирт : масло 18 : 1, происходит рост содержания в продуктах этиловых эфиров олеиновой кислоты (до 85 % содержания в продукте реакции) и наблюдаются лишь следовые количества производных глицерина и других веществ (рис. 4), которые обнаруживались при 623 К и мольном соотношении 12 : 1. Содержание этих веществ не превышало 1 %, а непрореагировавших жирных кислот и вовсе не обнаружено.

Olivares-Carrillo и Quesada-Medina [36] сообщали, что степень термического разложения уменьшается с ростом отношения спирт : масло при температурах выше 300 °С. Это указывает на то, что избыток спирта тормозит термический распад компонентов биодизельного топлива и способствует росту его выхода.

Сопоставление значений концентрации ЭЭЖК в продукте реакции, полученных методами вязкостной корреляции (4) и хроматомасс-спектрометрии, выявило существенные различия для образцов, полученных при 623 К и молярном соотношении исходных реагентов 12 : 1 (таблица 4), тогда как при отношении 18 : 1 и температуре 653 К наблюдается хорошая (в пределах 2,5 %) сходимости. Вероятной причиной такого расхождения при более низких температуре и содержании спирта и является наличие высоковязких продуктов реакции (производных глицерина), а также непрореагировавших жирных кислот.

Сравнение рассчитанных в данной работе концентраций ЭЭЖК с результатами, получающимися при использовании метода, предложенного авторами [27], показывает хорошую сходимости результатов, рассчитанных по уравнениям (3) и (4) для 623 К и мольного отношения 18 : 1.

Сравнение полученных нами данных с результатами японских авторов [10], которые впервые провели некаталитическую реакцию переэтерификации в СКФ условиях и смогли получить высокую конверсию (до 98 %) рапсового масла при мольном отношении 42 : 1 и 623 К, показывает, что близкое значение конверсии (97,5 %) при той же температуре может быть достигнуто за счет использования

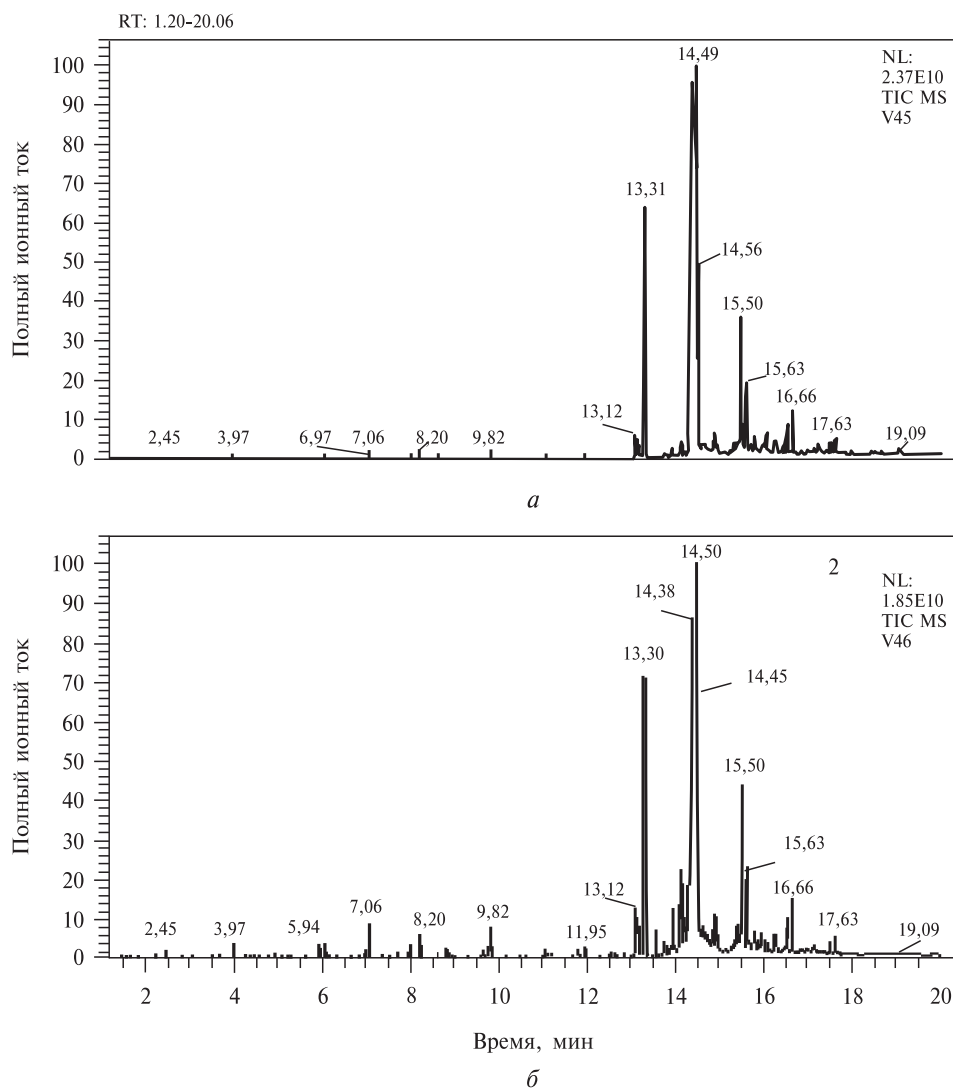


Рис. 4. Хроматограммы образцов продукта реакции переэтерификации; 30 МПа, время реакции 30 мин, катализатор — 2 % SrO/Al₂O₃:

1 — 653 К, мольное отношение этанол:рапсовое масло 18:1; 2 — 623 К, мольное отношение этанол:рапсовое масло 12:1

гетерогенного катализатора при более низком содержании спирта (отношение 12:1). Это, несомненно, говорит в пользу экономичности предлагаемого метода.

Есть также несколько работ, посвященных каталитической реакции переэтерификации в сверхкритических флюидных условиях. Авторами [17] были проведены эксперименты с этанолом и пальмовым маслом при температуре 558 К, давлении 20 МПа и мольном отношении 30:1 с использованием Al₂O₃ и ZnO/Al₂O₃. В их работе содержание ЭЭЖК в продукте реакции после 200 минут не превышало 40 % (при использовании Al₂O₃) и 80 % (при использовании ZnO/Al₂O₃). Существует также патент [18], в котором применяли Al₂O₃ в качестве катализатора; реакцию проводили при температуре 573 К, давлении 15 МПа и мольном отношении 17:1. После 15 минут реакции конверсия составила 82 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование гетерогенных катализаторов в процессе получения биодизельного топлива при 623 К, 30 МПа и мольном отношении этиловый спирт : рапсовое масло 12 : 1 способствует заметному росту (до 17 %) концентрации этиловых эфиров жирных кислот в продукте реакции. Однако при более высокой температуре (653 К) и мольном отношении 18 : 1 эффект от внедрения катализатора менее значителен. Катализатор SrO/Al₂O₃ оказался наиболее эффективным в ряду исследованных (Al₂O₃, ZnO/Al₂O₃, MgO/Al₂O₃ и SrO/Al₂O₃).

Установлены параметры вязкостно-концентрационной корреляционной зависимости для концентрации ЭЭЖК в продуктах реакции переэтерификации рапсового масла в среде этанола в СКФ условиях. Сходимость полученных с ее использованием значений с результатами хроматомасс-спектрометрического анализа наблюдается лишь при молярном соотношении этиловый спирт : рапсовое масло 18 : 1 при 653 К. Вероятной причиной ошибок при использовании этой зависимости при более низком содержании спирта являются термическое разложение продукта реакции и наличие непрореагировавших жирных кислот, содержащихся в исходном рапсовом масле.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность РФФИ (грант № 13-03-12078 офи-м) и РНФ (соглашение № 14-19-00749) за финансовую поддержку исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fukuda H., Kondo A., Noda H. J. *Biosci. Bioeng.* 2001. Vol. 92. No. 5. P. 405.
2. Ma F., Hanna M.A. *Bioresource Technol.* 1999. Vol. 70. P. 1.
3. Srivastava A.E., Prasad R. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2000. Vol. 4. P. 111.
4. Altin R., Cuetinkaya S., Yucesu H.S. *Energy Convers. Manage.* 2001. Vol. 42. P. 529.
5. Math M.C., Kumar S.P., Chetty S.V. *Energy for Sustainable Development.* 2010. Vol. 1. P. 339.
6. Borges M.E., Dnaz L. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2012. Vol. 16. P. 2839.
7. Knothe G., Steidley K.R. *Fuel.* 2007. Vol. 86. P. 2560.
8. Liu Y., Lotero E., Goodwin J.G. Jr., Mo X. *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. Vol. 331. P. 138.
9. Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G. Jr. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44. P. 5353.
10. Saka S., Kusdiana D. *Fuel.* 2001. Vol. 80. No. 2. P. 225.
11. Tan K.T., Lee K.T., Mohamed A.R. *Biomass and Bioenergy.* 2009. Vol. 33. P. 1096.
12. Gumerov F.M., Usmanov R.A., Gabitov R.R., Biktashev Sh.A., Abdulagatov I.M. *Proceedings of the X International Symp. on SCF. San-Francisco (USA).* 2012. P. 01—13.
13. Madras G., Kolluru C., Kumar R. *Fuel.* 2004. Vol. 83. P. 2029.
14. Biktashev Sh.A., Usmanov R.A., Gabitov R.R., Gazizov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Abdulagatov I.M., Yarullin R.S., Yakushev I.A. *Biomass and Bioenergy.* 2011. Vol. 35. P. 2999.
15. Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Бикташев Ш.А., Шамсетдинов Ф.Н., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Газизов Р.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А. *СКФ-ТП.* 2011. Т. 6. № 3. С. 45.
16. Usmanov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zarirov Z.I., Shamsetdinov F.N., Abdulagatov I.M. *In: Liquid Fuels: Types, Properties and Production.* New York: Nova Science Publisher Inc., 2012. Chapter 3. P. 99.
17. Ruengwit Sawangkeaw, Pornicha Tejvirat, Chawalit Ngamcharassrivichai, Somkiat Ngamprasertsith. *Energies.* 2012. Vol. 5. P. 1062.
18. Пат. США 8067624 (2011).
19. ГОСТ Р 53457-2009. Масло рапсовое. Технические условия.

20. ГОСТ Р 51723-2001. Спирт этиловый питьевой 95 %-ный. Технические условия.
21. Каралин Э.А., Ксенофонтов Д.В., Солдатов И.В., Мирошкин Н.П., Харлампида Х.Э., Абрамов А.Г., Павлов А.С., Туркова Т.В., Алешин А.И., Борисова Т.В., Елохина Н.В. Катализ в промышленности. 2010. № 2. С. 50.
22. Мазанов С.В., Габитова А.Р., Габитов Р.Р., Усманов Р.А. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 20. С. 155.
23. Гайфуллина Р.Р., Курбангалеев М.С., Зарипов З.И., Анашкин Д.А. Вестник Казанского технологического университета. 2011. Т. 14. № 2. С. 132.
24. ГОСТ 10028-81-1993. Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия.
25. Viscosity. Russian Federation Pharmaceuticals, ОФС (42-0038-07). XII ed. Moscow: Medical Scientific Expert Center Publ., 2008.
26. De Filippis P., Giavarini C., Scarsella M., Sorrentino M. JAOCS. 1995. Vol. 72. No. 1. P. 1399.
27. Sousa F.P., Luciano M.A., Pasa V.M.D. Fuel Processing Technology. 2013. Vol. 109. P. 133.
28. Габитова А.Р., Мазанов С.В., Усманов Р.А. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 8. С. 302.
29. Габитова А.Р., Мазанов С.В., Габитов Р.Р., Усманов Р.А. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 20. С. 138.
30. Максимук Ю.В., Антонова З.А., Фесько В.В. Химия и технология топлив и масел. 2009. № 5. С. 27.
31. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 414 с.
32. Мазанов С.В., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М., Каралин Э.А., Васильев В.А., Мусин Р.З. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. № 5 (10). С. 14.
33. Габитов Р.Р., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 7. С. 129.
34. ASTM standard D6751. Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels, ASTM, West Conshohocken, PA.
35. EN 14214. Automotive fuels — fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines — requirements and test methods. Berlin: Beuth-Verlag.
36. Olivares-Carrillo P., Quesada-Medina J. J. of Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 72. P. 52.
37. Vieitez I., Silva C., Alckmin I., Borges G.R., Corazza F.C., Oliveira J.V., Grompone M.A., Jachmanian I. Energy and Fuels. 2009. Vol. 23. P. 558.
38. Daniella Valeri, Antonio J.A. Meirelles. JAOCS. 1997. Vol. 74. No. 10. P. 1221.

BIODIESEL PRODUCTION IN SUPERCRITICAL FLUID STATE USING HETEROGENEOUS CATALYSTS

**S.V. Mazanov , A.R. Gabitova, L.H. Miftahova, R.A. Usmanov,
F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, V.A. Vasil'ev, E.A. Karalyn**

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Catalytic and non-catalytic transesterification of rapeseed oil in ethanol at supercritical fluid conditions with exposure to ultrasonic reactive environment are studied at 623—653 K, 30 MPa and molar «alcohol-to-oil» ratios 12:1 and 18:1. The effect of heterogeneous catalysts on the reaction rate is revealed. Correlation between the fatty acids ethyl esters content in biodiesel and kinematic viscosity of the reaction product is established.

Key words: transesterification, heterogeneous catalysts, fatty acids ethyl esters, thermal decomposition, kinematic viscosity.