

## ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ МАСЛА ДЕРЕВА ШИ (КАРИТЕ) И ПАЛЬМОВОГО МАСЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ЭТАНОЛЕ

**С.В. Мазанов** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID : 0000-0002-1718-5262. Эл. почта: serg989@yandex.ru (для переписки)

**Ж.-М. Куагу** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID : 0000-0003-2098-7909. Эл. почта: ll\_89@list.ru

**Д.Д. Ункпатэн** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID : 0000-0002-9506-4829. Эл. почта: weebob.dez@mail.ru

**М.Д. Фонкоу** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID: 0000-0003-4846-5109. Эл. почта: justinfonkou@gmail.com

**Р.А. Усманов** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID : 0000-0001-7007-0328. Эл. почта: usmanoff@gmail.com

**З.И. Зарипов** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID : 0000-0002-9524-4272. Эл. почта: zufar\_zaripov@mail.ru

**Ф.М. Гумеров** — Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. ORCID : 0000-0002-3806-2165. Эл. почта: gum@kstu.ru

**Ю.А. Шаповалов** — Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алма-Ата, Казахстан. ORCID : 0000-0003-3857-9479. Эл. почта: yu.shapovalov@mail.ru

©2022 г. Поступила в редакцию 24.12.2021 г. Прошла рецензирование 10.01.2022 г.  
Принята к публикации 10.01.2022 г.

В установке периодического действия проведен процесс получения биодизельного топлива путем переэтерификации масла дерева Ши (Карите) и пальмового масла в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях в интервале температур 623—673 К при давлении 30 МПа в диапазоне мольного соотношения «спирт—масло» 30—42 и времени 30 мин. Получены данные по определению кинематической вязкости образующихся продуктов и их составу, а также по конверсии исходного сырья, и установлены оптимальные условия осуществления реакции. Ключевые слова: пальмовое масло, масло дерева Ши, этанол, суб- и сверхкритические флюидные условия, переэтерификация, биодизельное топливо, коэффициент кинематической вязкости.

### ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение атмосферы в результате сжигания ископаемого топлива стало серьезной проблемой для окружающей среды и здоровья людей. По данным Международного энергетического агентства 25 % парниковых газов, выбрасываемых в атмосферу, производятся двигателями внутреннего сгорания [1]. Биодизельное топливо представляет собой один из жизнеспособных заменителей нефтяного топлива в плане снижения выбросов загрязняющих веществ. Биодизельное топливо имеет преимущества перед нефтяным аналогом; к ним можно отнести экологичность, способность поддерживать баланс углеродного цикла, биоразлагаемость, высокие смазывающие характеристики и снижение выбросов токсичных веществ [2]. В последние годы было проведено множество

исследований с целью выявления дополнительных источников недорогого маслянистого сырья, к которым относятся отработанное растительное масло и отходы животного происхождения, нерафинированные растительные масла и рыбные отходы, позволяющие выгодно с экономической точки зрения реализовывать процесс получения биодизельного топлива [3–5]. К разновидности таких масел относятся масло дерева Ши и пальмовое масло, представляющие собой при атмосферных условиях пастообразную светло-желтую субстанцию.

Масло дерева Ши в огромном количестве получают на африканском континенте, причем его значительную долю отправляют на экспорт для использования, как правило, в косметике. Избыток масла дерева Ши может быть использован для получения биодизельного топлива. Тем более, что африканский континент, в том числе его центральная часть (Бенин, Гана, Того и др.), сильно зависит от ввозимого нефтяного топлива. Использование своих сырьевых ресурсов в перспективе может стимулировать развитие экономики этих стран.

При переработке масла дерева Ши и пальмового масла в биодизельное топливо путем реакции переэтерификации в спиртовой среде и в традиционных условиях могут возникнуть такие проблемы, как продолжительность реакции и наличие побочных продуктов, образующихся из катализаторов, а также продуктов омыления и др. Как следствие, возникают вопросы качества получаемого топлива, рентабельности процесса его получения и себестоимости продукции. Одним из важных оценочных факторов, свидетельствующих о качестве топлива, является вязкость масла, которая влияет на прокачиваемость и качество распыления топлива в двигателе [6–8].

Решение указанных проблем может быть связано с проведением реакции переэтерификации в суб- и сверхкритических флюидных (СКФ) условиях [9, 10]. Результаты, полученные этими методами, во многом превосходят результаты традиционного и промышленно реализованного процесса получения биодизельного топлива в отношении более низких требований к свойствам исходного сырья и длительности процесса, а также качества получаемого продукта и уменьшения энергозатрат [11–16].

Биодизельное топливо, добавляемое к основному топливу нефтяного происхождения (в количестве 2–20 %), улучшает смазывающие и эксплуатационные характеристики топлива в целом, снижая расход основного топлива и улучшая экологические показатели [17].

В настоящей работе исследована переэтерификация масла дерева Ши (Карите) и пальмового масла в сверхкритическом этаноле с целью получения биодизельного топлива, удовлетворяющего требованиям международных стандартов (EN 14214, ASTM D-6751-02).

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### **Фазовое поведение систем, включающих потенциальные среды для переэтерификации растительных масел и животных жиров, а также продукт переэтерификации**

Изучение термодинамических свойств систем, участвующих в разнообразных процессах, крайне важно для установления оптимальных режимов их осуществления. Обращая внимание на СКФ-среды и сопутствующие технологии, отметим, что именно фазовые равновесия бинарных смесей с участием этих сред, выполняющих функции растворителя или антирастворителя, экстрагента

или среды химической реакции, являются наиболее значимыми для выявления условий, в которых процессы максимально эффективны. Данный тезис подтвержден результатами работ [18, 19], где в рамках задач СКФ-экстракционной утилизации отработанных древесных железнодорожных шпал и молибденсодержащего водного стока путем изменения физико-химической природы экстрагента, обеспечивающего предпочтительный тип (I—II) фазового поведения системы «целевая компонента—экстрагент», достигнуто повышение эффективности процессов, соответственно, в 4 и 7,8 раза. Этот принцип универсален и проявляется везде, где степень перемешивания и площадь контакта фаз компонентов как минимум бинарной смеси имеют значение. Естественно, это касается и процесса получения биодизельного топлива.

Наиболее распространенными средами, выполняющими функции растворителя или экстрагента, среды для осуществления химической реакции или ее модификатора при получении биодизельного топлива, являются спирты (часто метанол и этанол), а также диоксид углерода.

Популярность сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>) как среды в процессе получения биодизельного топлива, обусловлена комплексом его свойств, позволяющим рассматривать СК-СО<sub>2</sub> как экологически безопасный растворитель, пригодный для процессов «зеленой химии». Именно по этой причине в первых опытах в реакции переэтерификации в СКФ-условиях в качестве среды использовали диоксид углерода [20]. Однако ввиду того, что его смесь с олеиновой кислотой, которая в наибольшей степени представлена в растительных маслах, формирует неоптимальный V тип фазового поведения (с границей раздела фаз в СКФ-области состояния и с ограниченной смешиваемостью компонентов этой бинарной системы) СО<sub>2</sub> не получил в качестве среды дальнейшего распространения [21]. Тот же самый тип фазового поведения установлен и для систем «СО<sub>2</sub>—триолеин» [21], «СО<sub>2</sub>—пальмоядровое масло» [21], «СО<sub>2</sub>—кунжутное масло» [21] и «СО<sub>2</sub>—подсолнечное масло» [22], что подтверждает приведенный выше вывод. Напомним, что триолеин — симметричный триглицерид, полученный из глицерина и трех звеньев олеиновой кислоты. На триолеин, к примеру, может приходиться до 64 % в составе оливкового масла. Триолеин содержится и в иных маслах растительного происхождения: в арахисовом 42,9 %, в какао-масле 34,5 %, в кукурузном 24,0 %, в пальмоядровом 14,0 %, в подсолнечном 23,7 %, в рисовом 54 %, в соевом 19,8 %.

V тип фазового поведения для систем «СО<sub>2</sub>—эфиры жирных кислот» и «СО<sub>2</sub>—глицерин» [23, 24] указывает на не вполне обоснованное использование СК-СО<sub>2</sub> как в процессе экстракции, так и при выделении эфиров жирных кислот или глицерина из продуктов переэтерификации. Такой же вывод следует и для СК-СО<sub>2</sub>-экстракции масел из масличных культур.

Справедливости ради следует отметить, что в ряде работ последних лет [например, 25, 26] появились результаты, указывающие на возможный I—II тип фазового поведения некоторых подобных систем. Однако в большинстве из них речь идет о случаях, когда конец двухфазного равновесия с переходом за пределы бинодали реализуется при многократно более высоких значениях давления, непригодных для экономики обсуждаемых процессов. В частности, можно привести фазовые равновесия для таких систем, как «СО<sub>2</sub>—трипальмитин» [25], «СО<sub>2</sub>—тристеарин» [25] и «СО<sub>2</sub>—свободные жирные кислоты, обогащенные рапсовым маслом» [26]. При этом в их ряду система

«CO<sub>2</sub>—трикаприлин» [25] стоит особняком для величины давления, отвечающего концу двухфазного равновесия, особенно при температурах 298 и 313 К.

В то же время диоксид углерода хорош в качестве модификатора среды реакции переэтерификации с участием спиртов, в том числе метанолом и этанолом, так как системы «CO<sub>2</sub>—спирт» имеют I—II тип фазового поведения. Назначение модификатора среды в этом случае проявляется в снижении температурных и барических условий реакции с целью энергосбережения. А I—II тип фазового поведения при условии нахождения в однофазной СКФ-области состояния (за пределами бинодали) обеспечивает высокий уровень перемешивания компонентов и большую площадь фазового контакта компонентов этой бинарной смеси.

Таким образом, именно спирты наиболее предпочтительны в качестве среды в реакции переэтерификации, поскольку системы, сформированные спиртами и жирными кислотами или триглицеридами жирных кислот, устойчиво демонстрируют I—II тип фазового поведения.

При этом, особенностью масла дерева Ши является, прежде всего, избыточное содержание стеариновой кислоты (в нерафинированном масле 43,5 мас. %, в рафинированном — 27,5 мас. %). Стеариновая кислота, представленная в составе тристеарина, часто используется в качестве отвердителя при производстве свечей и мыла. Именно эти свойства и значительная доля кислоты в исходном сырье могут усложнить процесс получения биодизельного топлива как с технологической, так и с экономической точек зрения и поэтому вызывают необходимость ее удаления из исходного масличного сырья.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьем для реакции переэтерификации в СКФ-условиях служили спирт этиловый пищевой (объемная доля этилового спирта 95 %, ГОСТ Р 51723-2001), масло пальмовое рафинированное отбеленное дезодорированное «Пальмастар» (фирма «Cargill»), а также нерафинированное и рафинированное (жидкая фракция) масла дерева Ши компании «Karel Hadek», состав которых приведен в табл. 1.

Использование жидкой фракции масла дерева Ши обусловлено рафинацией исходного масла для уменьшения количества насыщенных жирных кислот (стеариновой, пальмитиновой, арахиновой), высокое содержание которых приводит к загущению масла при атмосферных условиях. Жидкая фракция имеет точку замерзания при +(8—12) °С, что позволяет готовить исходную смесь без предварительного расплавления масла.

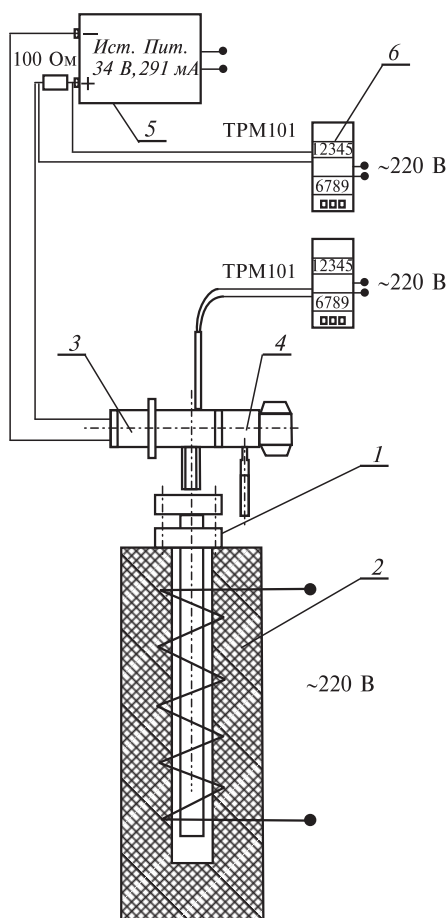
Периодический процесс получения биодизельного топлива в условиях СКФ-состояния реакционной смеси реализован на установке (рис. 1), которая позволяет проводить химические реакции при температуре до 800 К и давлении до 60 МПа [29].

В начале эксперимента масло предварительно нагревали до состояния однородной жидкой субстанции и смешивали с этанолом в заданном отношении. Для повышения растворимости смесь перемешивали с помощью ультразвукового эмульгатора марки UIP1000HD немецкой фирмы «Hielscher». Мольное соотношение (м.с.) «этиловый спирт—пальмовое масло» и «этиловый спирт—масло дерева Ши» изменяли в пределах 30—42, диапазон температур составлял 623—673 К, время реакции 30 мин, давление 30 МПа. После

Таблица 1

Жирно-кислотный состав масла дерева Ши

Жирная кислота	Массовая доля жирной кислоты, % к сумме жирных кислот	
	нерафинированное масло дерева Ши	рафинированное масло дерева Ши
Гексадекановая (пальмитиновая)	4,26	3,60
Гексадеценовая (пальмитолеиновая)	—	0,10
Октадекановая (стеариновая)	43,50	27,50
Октадеценовая (олеиновая)	44,50	56,8
Октадекадиеновая (линолевая)	5,88	9,70
Октадекатриеновая (линоленовая)	—	0,20
Эйкозановая (арахиновая)	1,57	1,20
Эйкозеновая (гондоиновая)	—	0,50
Соединения неэфирной структуры	0,29	0,40



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки периодического действия для реакции перезтерификации растительных масел в спиртовой среде в СКФ-условиях:

1 — автоклав; 2 — муфельная печь; 3 — датчик давления; 4 — вентиль высокого давления; 5 — источник питания; 6 — измерительный прибор

окончания эксперимента избыток спирта выпаривали на роторном тонко- пленочном испарителе фирмы «Pore Scientific» [30].

Кинематическую вязкость измеряли стандартным вискозиметром ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм (диапазон измеряемой кинематической вязкости 2—10 мм<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>), 0,73 мм (диапазон 6—30 мм<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>) и 0,99 мм (диапазон 20—100 мм<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>) с длиной 216 мм (ГОСТ 10028-81). Для одного образца проводили не менее 5 измерений вязкости. В выбранном диапазоне температур значения времени истечения варьировали от 200 до 1000 с. Вязкость измеряли при  $T = 313$  К для сравнения найденных значений с международными стандартами. Кинематическая вязкость при 313 К по американскому стандарту ASTM D6751 [28] составляет 1,9—6 мм<sup>2</sup>/с, а по европейскому стандарту EN 14214 3.5—5 мм<sup>2</sup>/с [31]. Постоянство температуры поддерживали термостатом (Huber, Германия) с погрешностью 10 мК. Коэффициент кинематической вязкости образцов биодизельного топлива определяли по формуле:

$$\nu = (K \cdot g \cdot \tau) / 9,807,$$

где  $\nu$  — кинематическая вязкость жидкости (мм<sup>2</sup>/с);  $K$  — постоянная вискозиметра ( $K = 0,010255$  для ВПЖ-2 с диаметром 0,56 мм;  $K = 0,0311$  для ВПЖ-2 с диаметром 0,73 мм;  $K = 0,092326$  для ВПЖ-2 с диаметром 0,99 мм);  $g$  — ускорение свободного падения в месте проведения измерений (м/с<sup>2</sup>);  $\tau$  — время истечения жидкости (с); 9,807 — ускорение свободного падения в месте калибровки прибора (м/с<sup>2</sup>).

Хроматографический анализ состава продуктов реакции проводили с использованием газового хроматографа Clarus 680 с масс-спектральным детектором SQ 8С и ПИД-детектором.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже представлены значения коэффициентов кинематической вязкости исходных масел  $\nu$  (мм<sup>2</sup>/с), измеренных при  $T = 313$  К и атмосферном давлении:

- рафинированное пальмовое масло — 44,66;
- нерафинированное масло дерева Ши — 90,17;
- рафинированное масло дерева Ши — 55,11.

Высокие значения кинематической вязкости масла дерева Ши обусловлены, в первую очередь, большим содержанием в составе насыщенной стеариновой кислоты.

В табл. 2—4 приведены величины кинематической вязкости образцов биодизельного топлива при  $T = 313$  К и давлении опыта, откуда следует, что с увеличением температуры реакции и мольного соотношения исходных реагентов кинематическая вязкость полученных продуктов снижается. Для образцов биодизельного топлива, полученных при температурах свыше 623 К, наблюдается обратная картина. Причина заключается в том, что с повышением температуры выше 623 К происходит разложение этиловых эфиров (ЭЭ) ненасыщенных жирных кислот [32—34]; разложение ЭЭ насыщенных жирных кислот не наблюдается.

Как и следовало ожидать, кинематическая вязкость образцов биотоплива, полученного из рафинированного пальмового масла (табл. 2), ниже, чем для образцов, полученных из масла дерева Ши (табл. 3, 4). Это в основном связано с начальной низкой вязкостью пальмового масла.

Таблица 2

**Коэффициент кинематической вязкости продуктов переэтерификации пальмового масла при различных условиях (среда — этанол,  $P=30$  МПа)**

Мольное соотношение «спирт—масло»	Температура, К	$\nu$ , мм <sup>2</sup> /с	Мольное соотношение «спирт—масло»	Температура, К	$\nu$ , мм <sup>2</sup> /с
15 : 1	593	13,2133	30 : 1	593	11,9440
	605	10,3017		605	8,7792
	623	7,2191		623	6,1585
	638	6,8872		638	6,3637
	653	7,6194		653	6,4022
20 : 1	—	—	42 : 1	573	12,4200
	593	11,5745		593	11,6532
	605	9,2787		605	8,2069
	623	6,3877		623	5,7479
	638	7,0412		638	6,3364
	653	6,6067		653	6,6614

Таблица 3

**Коэффициент кинематической вязкости продуктов переэтерификации нерафинированного масла дерева Ши в различных условиях (среда — этанол,  $P=30$  МПа)**

Мольное соотношение «спирт—масло»	Температура, К	$\nu$ , мм <sup>2</sup> /с
18 : 1	623	14,78
	638	12,32
	653	10,15
20 : 1	573	18,31
25 : 1	653	10,00
30 : 1	573	14,38

Таблица 4

**Коэффициент кинематической вязкости продуктов переэтерификации рафинированного масла дерева Ши в различных условиях (среда — этанол,  $P=30$  МПа)**

Мольное соотношение «спирт—масло»	Температура, мм <sup>2</sup> /с	Длительность процесса, мин	Наличие эмульгатора	$\nu$ , мм <sup>2</sup> /с
30 : 1	623	30	да	9,77
42 : 1			да	9,01
			нет	11,71
	673	30	да	8,12

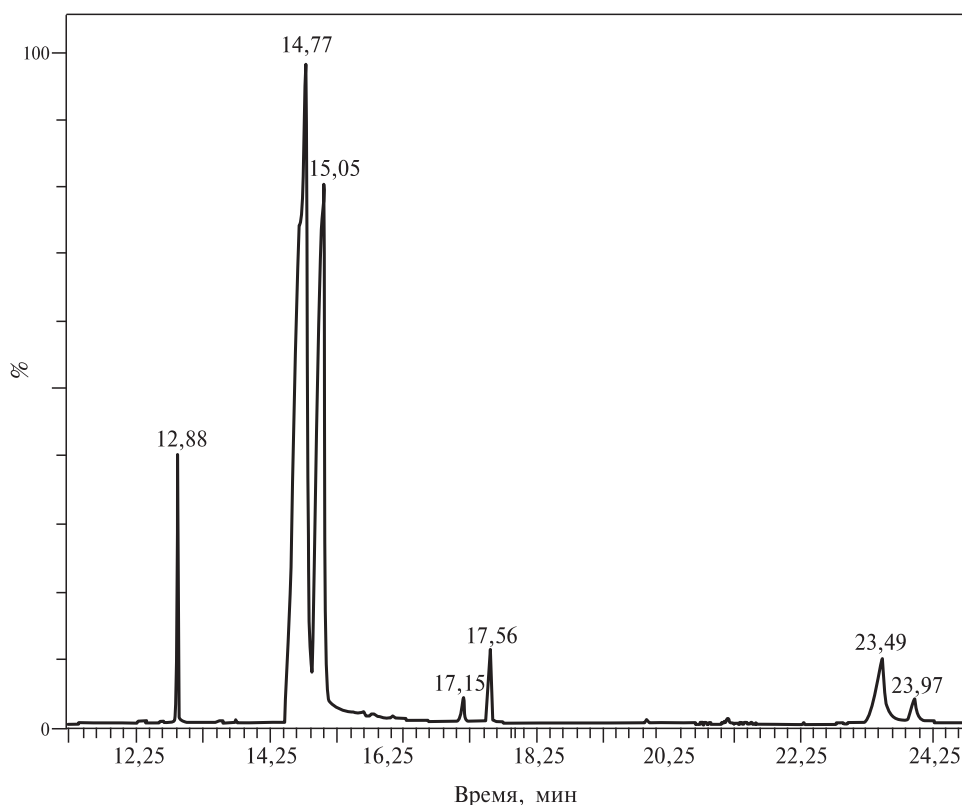
Использование предварительного эмульгирования исходных реагентов (табл. 4) положительно влияет на снижение вязкости продукта.

Хроматографический анализ проводили лишь для образцов с наименьшим значением коэффициента кинематической вязкости, полученных из рафинированного масла дерева Ши. Результаты приведены на рис. 2 и в табл. 5.

Результаты анализа показывают, что при мольном соотношении «этиловый спирт—рафинированное масло дерева Ши», равном 42, конверсия масла дерева Ши в биодизельное топливо достигает 95,5 мас. % для образца № 2 и 97 % — для образца № 3. Повышение температуры с 623 до 673 К при м.с. 42 : 1 также приводит к увеличению количества ЭЭ жирных кислот. При м.с. 30 : 1 количество эфиров чуть больше 90 мас. %. При меньшем количестве спирта в продуктах реакции обнаружена олеиновая кислота (образец № 1), не превратившаяся в ЭЭ олеиновой кислоты.

Снижение вязкости маслоспиртовых смесей с ростом содержания спиртовой компоненты, особенно в околоскритической области состояния, существенно влияет на интенсивность гидродинамических процессов в реакторе, способствуя лучшему перемешиванию компонентов смеси, которое в итоге приводит к увеличению площади контакта фаз реагентов и конверсии масла в эфиры жирных кислот.

Исходя из состава рафинированного масла дерева Ши (табл. 1), можно сделать вывод о пропорциональном превращении кислотных фрагментов в



**Рис. 2.** Хроматограмма образца биодизельного топлива. Мольное отношение «этанол—рафинированное масло дерева Ши» — 42 : 1,  $T = 623$  К,  $P = 30$  МПа

Таблица 5

**Результаты хроматографического анализа образцов биодизельного топлива, полученных из рафинированного масла дерева Ши;  $P = 30$  МПа\***

№	Качественный состав по базе данных NIST**	Содержание в образцах, мас. %			Конверсия (по образцам, %)		
		1	2	3	1	2	3
1	ЭЭ пальмитиновой кислоты	3,9	3,5	4,1	100	96,46	100
2	ЭЭ линолевой кислоты	2,3	3,1	3,7	23,7	32,1	38,1
3	ЭЭ олеиновой кислоты	55,3	53,3	55,8	97,4	93,8	98,2
4	ЭЭ стеариновой кислоты	26,6	25,3	28,3	96,7	92,1	100
5	ЭЭ арахидиновой кислоты	1,2	1,2	1,3	96,8	100	100
6	2,3-Дигидроксипропиловый эфир стеариновой кислоты	—	5,7	0,7	—	—	—
7	Олеиновая кислота	3,3	—	—	—	—	—
8	Эфиры с малым удельным весом	1,0	3,6	3,2	—	—	—
9	Соединения неэфирной структуры	6,5	4,3	2,9	—	—	—

\* Образец № 1: м.с. 30 : 1,  $T = 623$  К; образец № 2: м.с. 42:1,  $T = 623$  К; образец № 3: м.с. 42 : 1,  $T = 673$  К.

\*\* База данных Национального института стандартов и технологии (National Institute of Standards and Technology USA, NIST).

Таблица 6

**Оптимальные условия переэтерификации рафинированного масла Ши**

Мольное соотношение «этанол-масло Ши»	$T$ , К	$P$ , МПа	$v$ , мм <sup>2</sup> /с	Конверсия, %
42 : 1	623	30	9,01	95,7
	673		8,12	97,0

соответствующие этиловые эфиры (табл. 5). При этом заметно и трехкратное снижение ЭЭ линолевой кислоты по сравнению с ее количеством в исходном масле вследствие ее разложения.

Оптимальные условия по переэтерификации рафинированного масла дерева Ши отражены в табл. 6.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена реакция переэтерификации масла дерева Ши и пальмового масла в среде этанола в СКФ-условиях при мольном соотношении «спирт—масло» в пределах 30—42 в диапазоне температур 623—673 К, при давлении 30 МПа, времени реакции 30—60 мин на установке периодического действия. Максимальная конверсия масел в биодизельное топливо свыше 95 % достигается при мольном соотношении компонентов 42 и температуре  $T = 673$  К. Тем не менее, оптимальной температурой следует считать 623 К, так как в этом случае

кинематическая вязкость минимальна. Следует отметить, что использованный диапазон мольных соотношений «спирт—масло» и температуры процесса не привели к получению биодизельного топлива с кинематической вязкостью, соответствующей требованиям международных стандартов. Возможное решение этой проблемы заключается в проведении реакции в непрерывном режиме и с использованием гетерогенных катализаторов соответствующей химической природы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajalingam A., Jani S.P., Senthil Kumar A., Adam Khan M.* // J. of Chemical and Pharmaceutical Research. 2016. No 8(3). P. 170.
2. *Atabani A.E., Mofijur M., Masjuki H.H., Badruddin I.A., Kalam M.A., Chong W.T.* // Industrial Crops and Products. 2014. Vol. 60. P. 130.
3. *Raghuvanshi A.K., Singh C.P.* // Intern. J. of Scientific and Research Publications. 2014. Vol. 4. No 10. P. 1.
4. *Ramaraju A., Ashok Kumar T.V.* // ARPN J. of Engineering and Applied Sciences. 2011. Vol. 6. No 4. P. 1.
5. *Venkanna B.K., Venkataramana Reddy C.* // Bioresource Technology. 2009. Vol. 100. P. 5122.
6. *Bruwer J.J., van der Bishoff B., Hugo F.J.C., Fuls J., Hawkins C., van der Walt A.N., Engelbrecht A., du Plessis L.M.* National Energy Symposiums of the ASAE. Kansas City, Missouri, 29 September — 1 October, 1980.
7. *Graboski M.S., McCormick R.L.* // Progress in Energy and Combustion Science. 1998. Vol. 24. P. 125.
8. *Boudy F., Seers P.* // Energy Conversion and Management. 2009. Vol. 50. P. 2905.
9. *Гумеров Ф.М.* Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность. Казань: Изд. АН РТ, 2019. 440 с.
10. *Гумеров Ф.М., Усманов Р.А., Мазанов С.В., Габитова А.Р., Мифтахова Л.Х., Габитов Р.Р., Бикташ Ш.А., Газизов Р.А., Габитов Ф.Р., Зарипов З.И., Курдюков А.И., Абдулагатов И.М., Варфоломеев С.Д., Вольева В.Б., Габитов И.Р., Шамсетдинов Ф.Н., Биалов Т.Р., Никитин В.Г., Каралин Э.А., Мингулов И.Г., Шаповалов Ю.А.* Биодизельное топливо. Переэтерификация в сверхкритических флюидных условиях. Казань: ООО «Инновационно-издательский дом «Бутлеровское наследие», 2017. 360 с.
11. *Usmanov R.A., Mazanov S.V., Gabitova A.R., Miftakhova L.Kh., Gumerov F.M., Musin R.Z., Abdulagatov I.M.* // J. Chem. Eng. Data. 2015. Vol. 60. No 11. P. 3404.
12. *Mazanov S.V., Gabitova A.R., Usmanov R.A., Gumerov F.M., Labidi S., Amar M.B., Passarello J-P., Kanaev A., Volle F., Le Neindre B.* // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 118. P. 107.
13. *Мазанов С.В., Габитова А.Р., Мифтахова Л.Х., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Васильев В.А., Каралин Э.А.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 2. С. 71.
14. *Gabitova A.R., Mazanov S.V., Usmanov R.A., Zaripov Z.I., Gumerov F.M., Abdulagatov I.M.* // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. Vol. 53. No 1. P. 77.
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.* // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2011. Т. 6. № 3. С. 45.
16. *Sharovalov Y.A., Gumerov F.M., Nauryzbaev M.K., Mazanov S.V., Usmanov R.A., Klinov A.V., Safiullina L.Kh., Soshin S.A.* // Engineering and Technology Intern. J. of Chemical and Molecular Engineering. 2021. Vol. 15. No 1. P. 23.
17. ASTM D6751. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.
18. *Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khabriev I.Sh., Gabitov R.F., Farakhov M.I., Gabitov F.R., Zaripov Z.I.* // Ecology and Industry of Russia. 2020. Vol. 24. No 9. P. 4.
19. *Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zaripov Z.I.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. Vol. 55. No 3. P. 348.
20. *Jakson M.F., King J.W.* // JAOCS. 1996. Vol. 73. No 3. P. 353.

21. *Bharath R., Inomata H., Adschiri T., Arai K.* // Fluid Phase Equilibria. 1992. Vol. 81. P. 307.
  22. *Garmus T.T., De Oliveira Giani N.A., Filho W.A.R., Queiroga C.L., Cabral F.A.* // XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis. 19—22 октября 2014 г.
  23. *Сабирзянов А.Н., Ахунов А.П., Габитов Ф.П., Гумеров Ф.М.* // Теоретические основы химической технологии. 2001. Т. 35. № 3. С. 265.
  24. *Гумеров Ф.М., Габитов Ф.П., Газизов Р.А., Билалов Т.Р., Якушев И.А.* // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1. № 1. С. 89.
  25. *Cismondi M., Mollerup J., Brignole E.A., Zabaloy M.S.* // Fluid Phase Equilibria. 2009. Vol. 281. P. 40.
  26. *Kotnik P., Skerget M., Knez Z.* // J. Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 87. P. 65.
  27. *Almagrbi A.M., Glisic S.B., Orlovic A.M.* // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 61. P. 2.
  28. *Rosso S.R., Franceschi E., Borges G.R., Corazza M.L., Oliveira J.V., Ferreira S.R.S.* // J. Chem. Thermodynamics. 2009. Vol. 41. P. 1254.
  29. *Biktaşhev S.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. No 7. P. 2999.
  30. *Габитова А.П.* // Дисс. ... канд. техн. наук. Казань. ФГБОУ ВПО «КНИТУ-КАИ». 2016. 177 с.
  31. EN14214. Automotive fuels — fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines — requirements and test methods.
  32. *Olivares-Carrillo P., Quesada-Medina J.* // J. Supercrit. Fluids. 2012. No 72. P. 52.
  33. *Vieitez L., Silva C., Alckmin I., Borges G.R., Corazza F.C., Oliveira J.V., Grompone M.A., Jachmanian I.* // Energy and Fuels. 2009. No 23. P. 558.
  34. *Shin H.-Y., Lim S.-M., Bae S.-Y., Oh S.C.* // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 2011. No 92. P. 332.
- 
- 

## THE TRANSESTERIFICATION OF SHEA (KARITE) AND PALM OILS IN SUPERCRITICAL ETHANOL

**S.V. Mazanov** — Kazan National Research Technological University, Kazan. ORCID: 0000-0002-1718-5262. E-mail: serg989@yandex.ru (*for reference*)

**Zh.-M. Kouagou** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0003-2098-7909. E-mail: ll\_89@list.ru

**D.D. Hounkpatin** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-9506-4829. E-mail: weebob.dez@mail.ru

**M.D. Fonkou** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. justinfonkou@gmail.com, ORCID: 0000-0003-4846-5109

**R.A. Usmanov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0001-7007-0328. E-mail: usmanoff@gmail.com

**Z.I. Zaripov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-9524-4272. E-mail: zufar\_zari pov@mail.ru

**F.M. Gumerov** — Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia. ORCID: 0000-0002-3806-2165. E-mail: gum@kstu.ru

**Yu.A. Shapovalov** — Kazakh National University them. Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan. ORCID: 0000-0003-3857-9479. E-mail: yu.shapovalov@mail.ru

---

---

The results of an experimental study of the process of obtaining biodiesel fuel by transesterification of Shea (Karite) and palm oils carried out in ethanol under supercritical fluid conditions on a batch unit using preliminary ultrasonic emulsification of the reaction mixture are presented. The studies were carried out in a temperature range of 623—673 K at a pressure of 30 MPa, a range of «alcohol—oil» molar ratios of 30—42, and a reaction duration of 30 minutes. Preferred reaction conditions have been established. The results

of an experimental study of the kinematic viscosity of samples of initial oils and the product of the transesterification reaction The results of an experimental study of the kinematic viscosity of samples of initial oils and the product of the transesterification reaction are presented.

**Key words:** palm oil, Shea oil, ethanol, sub- and supercritical fluid conditions, transesterification, biodiesel, kinematic viscosity coefficient.

---

## REFERENCES

1. *Rajalingam A., Jani S.P., Senthil Kumar A., Adam Khan M.* // J. of Chemical and Pharmaceutical Research. 2016. No 8(3). P. 170.
2. *Atabani A.E., Mofijur M., Masjuki H.H., Badruddin I.A., Kalam M.A., Chong W.T.* // Industrial Crops and Products. 2014. Vol. 60. P. 130.
3. *Raghuvanshi A.K., Singh C.P.* // Intern. J. of Scientific and Research Publications. 2014. Vol. 4. No 10. P. 1.
4. *Ramaraju A., Ashok Kumar T.V.* // ARPN J. of Engineering and Applied Sciences. 2011. Vol. 6. No 4. P. 1.
5. *Venkanna B.K., Venkataramana Reddy C.* // Bioresource Technology. 2009. Vol. 100. P. 5122.
6. *Bruwer J.J., van der Bishoff B., Hugo F.J.C., Fuls J., Hawkins C., van der Walt A.N., Engelbrecht A., du Plessis L.M.* National Energy Symposiums of the ASAE. Kansas City, Missouri, 29 September—1 October, 1980.
7. *Graboski M.S., McCormick R.L.* // Progress in Energy and Combustion Science. 1998. Vol. 24. P. 125.
8. *Boudy F., Seers P.* // Energy Conversion and Management. 2009. Vol. 50. P. 2905.
9. *Gumerov F.M.* Sverhkriticheskie flyuidnye tekhnologii. Ekonomicheskaya celesoobraznost'. Kazan': Izd. AN RT, 2019. 440 p.
10. *Gumerov F.M., Usmanov R.A., Mazanov S.V., Gabitova A.R., Miftahova L.H., Gabitov R.R., Biktash Sh.A., Gazizov R.A., Gabitov F.R., Zariпов Z.I., Kurdyukov A.I., Abdulagatov I.M., Varfolomeev S.D., Vol'eva V.B., Gabitov I.R., Shamsetdinov F.N., Bilalov T.R., Nikitin V.G., Karalin E.A., Mingulov I.G., Shapovalov Yu.A.* Biodizel'noe toplivo. Pereeterifikaciya v sverhkriticheskikh flyuidnykh usloviyah. Kazan': OOO «Innovacionno-izdatel'skij dom «Butlerovskoe nasledie», 2017. 360 p.
11. *Usmanov R.A., Mazanov S.V., Gabitova A.R., Miftakhova L.Kh., Gumerov F.M., Musin R.Z., Abdulagatov I.M.* // J. Chem. Eng. Data. 2015. Vol. 60. No 11. P. 3404.
12. *Mazanov S.V., Gabitova A.R., Usmanov R.A., Gumerov F.M., Labidi S., Amar M.B., Passarello J-P., Kanaev A., Volle F., Le Neindre B.* // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 118. P. 107.
13. *Mazanov S.V., Gabitova A.R., Miftahova L.Kh., Usmanov R.A., Gumerov F.M., Zariпов Z.I., Vasil'ev V.A., Karalyn E.A.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2016. Vol. 10. No 7. P. 1099.
14. *Gabitova A.R., Mazanov S.V., Usmanov R.A., Zariпов Z.I., Gumerov F.M., Abdulagatov I.M.* // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. Vol. 53. No 1. P. 77.
15. *Usmanov R.A., Gabitov R.R., Biktashev Sh.A., Shamsetdinov F.N., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zariпов Z.I., Gazizov R.A., Yarullin R.S., Yakushev I.A.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 5. P. 1216.
16. *Shapovalov Y.A., Gumerov F.M., Nauryzbaev M.K., Mazanov S.V., Usmanov R.A., Klinov A.V., Safiullina L.Kh., Soshin S.A.* // Engineering and Technology Intern. J. of Chemical and Molecular Engineering. 2021. Vol. 15. No 1. P. 23.
17. ASTM D6751. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.
18. *Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khabriev I.Sh., Gabitov R.F., Farakhov M.I., Gabitov F.R., Zariпов Z.I.* // Ecology and Industry of Russia. 2020. Vol. 24. No. 9. P. 4.
19. *Gumerov F.M., Khairutdinov V.F., Zariпов Z.I.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. Vol. 55. No 3. P. 348.
20. *Jakson M.F., King J.W.* // JAOCS. 1996. Vol. 73. No 3. P. 353.

21. *Bharath R., Inomata H., Adschiri T., Arai K.* // Fluid Phase Equilibria. 1992. Vol. 81. P. 307.
  22. *Garmus T.T., De Oliveira Giani N.A., Filho W.A.R., Queiroga C.L., Cabral F.A.* // XX Congresso Brasileiro de Engenharia Quimica. Florinopolis. 19—22 october 2014.
  23. *Sabirzyanov A.N., Ahunov A.R., Gabitov F.R., Gumerov F.M.* // Teoreticheskie Osnovi Himisheskoy Tehnologii. 2001. Vol. 35. No 3. P. 265.
  24. *Gumerov F.M., Gabitov F.R., Gazizov R.A., Bilalov T.R., Yakushev I.A.* // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2006. Vol. 1. No 1. P. 89.
  25. *Cismondi M., Mollerup J., Brignole E.A., Zabaloy M.S.* // Fluid Phase Equilibria. 2009. Vol. 281. P. 40.
  26. *Kotnik P., Skerget M., Knez Z.J.* // J. Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 87. P. 65.
  27. *Almagrbi A.M., Glisic S.B., Orlovic A.M.* // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 61. P. 2.
  28. *Rosso S.R., Franceschi E., Borges G.R., Corazza M.L., Oliveira J.V., Ferreira S.R.S.* // J. Chem. Thermodynamics. 2009. Vol. 41. P. 1254.
  29. *Biktashev S.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. No 7. P. 2999.
  30. *Gabitova A.R.* // Dis. PhD. Kazan'. FGBOU VPO «KNITU-KAI». 2016. 177 p.
  31. EN14214. Automotive fuels — fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines — requirements and test methods.
  32. *Olivares-Carrillo P., Quesada-Medina J.* // J. Supercrit. Fluids. 2012. No 72. P. 52.
  33. *Vieitez I., Silva C., Alckmin I., Borges G.R., Corazza F.C., Oliveira J.V., Grompone M.A., Jachmanian I.* // Energy and Fuels. 2009. No 23. P. 558.
  34. *Shin H.-Y., Lim S.-M., Bae S.-Y., Oh S.C.* // J. of Analytical and Applied pyrolysis. 2011. No 92. P. 332.
- 
-