

А. Р. Габитова, С. В. Мазанов, Р. Р. Габитов,
Р. А. Усманов

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ РАПСОВОГО МАСЛА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Ключевые слова: биодизельное топливо, гетерогенные катализаторы Al_2O_3 , ZnO/Al_2O_3 , кинематическая вязкость, конверсия, СКФ-условия, хроматографический анализ.

Приведены зависимости концентраций этиловых эфиров жирных кислот от кинематической вязкости, а так же вязкости и концентрации от температуры проведения реакции переэтерификации. Приведены результаты хроматографического анализа эфиров жирных кислот. Выведена формула для вычисления концентрации этиловых эфиров жирных кислот по полученным значениям вязкости.

Keywords: biodiesel fuel, heterogeneous catalysts Al_2O_3 , ZnO/Al_2O_3 , kinematic viscosity, conversion, SCF-conditions, chromatographic analysis.

The dependences of the concentrations of fatty acids ethyl esters from the kinematic viscosity, and the dependences of viscosity and concentration from temperature of the transesterification are given. The results of the chromatographic analysis of fatty acid esters are given. The calculating formula for the concentrations of fatty acids ethyl esters from obtained values of viscosity are deduced.

Введение

Биодизельное топливо или метиловые (МЭ), этиловые (ЭЭ) эфиры жирных кислот, используют в качестве дизельного топлива как в чистом виде (Германия, Австрия), так и в виде 5% об. добавки к нефтяному дизельному топливу. В России — ГОСТ Р 52368–2005, биодизельное топливо можно использовать и в качестве котельного топлива (EN 14213). Для этиловых эфиров (ЭЭ) жирных кислот соответствующий стандарт еще не разработан. Сырьем для получения МЭ и ЭЭ служат растительные масла.

Цель данной работы — исследование кинематической вязкости этиловых эфиров рапсового масла, синтезированных переэтерификацией 95% этанолом в присутствии гетерогенных катализаторов Al_2O_3 , ZnO/Al_2O_3 с последующим отделением эфиров в тонкопленочном испарителе при температуре 85°C и давлении не выше 5 кПа. Для определения содержания этиловых эфиров жирных кислот в продукте переэтерификации был применен аналитический метод простой корреляции с вязкостью [1,3].

Экспериментальная часть

Для получения биодизельного топлива использовалась периодическая установка, созданная на кафедре ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»[2].

Эксперимент проводился при давлении 30 МПа и температурах 285,300, 320 и 350 °С.

Авторами были проведены измерения кинематической вязкости очищенных образцов биодизельного топлива. Вязкость определялась при помощи стандартного вискозиметра ВПЖ-2 диаметром 0,56 мм ГОСТ 10028-81. Измерение вязкости каждого образца проводилось 5 раз, по полученным данным было вычислено среднее значение.

Для вычисления вязкости использовалась формула:

$$v = (g \cdot T \cdot K) / 9.807, \quad (1)$$

где К - постоянная вискозиметра (К=0,01 для ВПЖ-2 с диаметром 0,56 мм); Т - время истечения жидкости в секундах; v - кинематическая вязкость жидкости; g - ускорение свободного падения (m/c^2). Средние вязкости и концентрации образцов биодизеля, полученных с добавлением катализатора и без него, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Средние вязкости и концентрации образцов биодизеля без катализатора, с катализаторами Al_2O_3 и ZnO/Al_2O_3

T, 0C	v_3 , мм ² /с б/к	C, % б/к	v_3 , мм ² /с Al_2O_3	C, % Al_2O_3	v_3 , мм ² /с ZnO/Al_2O_3	C, % ZnO/Al_2O_3
285	9,3	58,79	10,72	53,31	9,40	60,02
300	8,78	44,27	8,10	67,63	7,12	74,20
320	7,88	69,05	7,04	74,80	5,86	84,11
350	6,76	76,89	7,73	70,03	7,60	70,87

Зависимости концентрации этиловых эфиров жирных кислот от кинематической вязкости и кинематической вязкости от температуры проведения процесса отображены на рис.1 и 2 соответственно.

Для вычисления концентрации этиловых эфиров жирных кислот по вязкости использовалась формула (2) [3,4]

$$C = A \cdot \ln(v) + B, \quad (2)$$

где С – концентрация образца биодизельного топлива, %; v – кинематическая вязкость, мм²/с, А = -51,061 и В = 174,44 – коэффициенты.

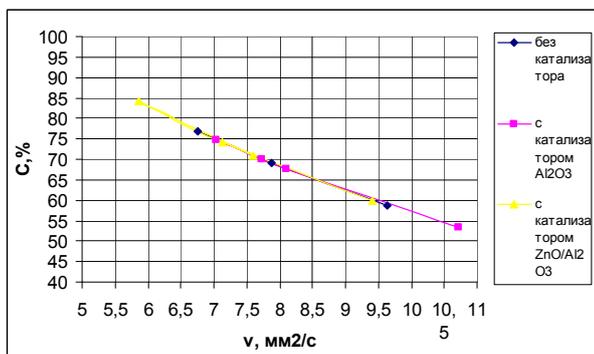


Рис. 1 - Зависимость концентрации этиловых эфиров жирных кислот от кинематической вязкости

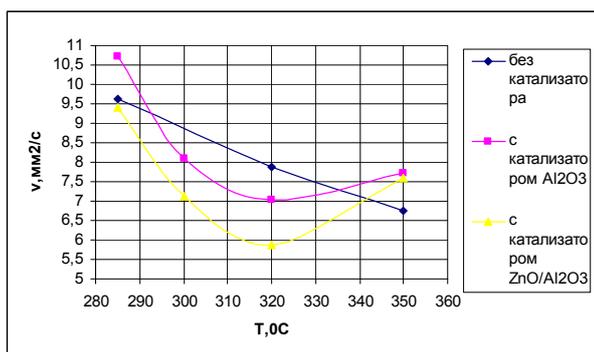


Рис. 2 – Зависимость кинематической вязкости этиловых эфиров жирных кислот от температуры проведения процесса

Был проведен хроматографический анализ образцов биодизельного топлива, полученных без катализатора и с катализатором Al_2O_3 , время проведения процесса составляло 30 минут, результаты эксперимента были представлены ранее [3]. Хроматографический анализ (рис.3, рис.4) полученных смесей показал, что они на ~90% состоят из непредельных эфиров, которые, с одной стороны, обеспечивают более низкие по сравнению с предельными эфирами температуры застывания (менее $-14^{\circ}C$) и, как следствие, жидкое агрегатное состояние, а с другой стороны, — низкую окислительную стабильность и соответственно быструю биоразлагаемость и меньшую нагрузку на окружающую среду [5].

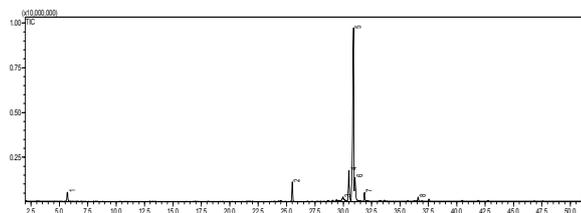


Рис. 3 – Хроматограмма образца биодизельного топлива, полученного в сверхкритических условиях без катализатора

В таблице 2 представлено содержание этиловых эфиров жирных кислот в образцах биодизеля, полученных без катализатора и с катализатором Al_2O_3 .

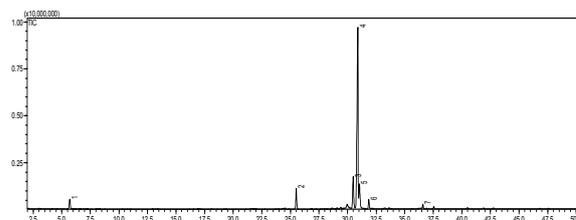


Рис. 4 – Хроматограмма образца биодизельного топлива, полученного каталитическим методом (Al_2O_3) в сверхкритических условиях

Таблица 2 – Содержание этиловых эфиров жирных кислот в образцах биодизеля без катализатора и с катализатором Al_2O_3

№ компонента	Название	Образец без катализатора		Образец с Al_2O_3	
		Время, мин	Содержание, %	Время, мин	Содержание, %
1	$C_{18}H_{36}O_2$	25,50	5,15	25,52	6,56
2	$C_{20}H_{36}O_2$	30,49	10,22	30,49	6,25
3	$C_{20}H_{38}O_2$	30,93	61,64	30,89	64,62
4	$C_{20}H_{36}O_2$	31,03	9,33	31,05	9,39
5	$C_{18}H_{40}O_2$	31,86	2,29	31,87	2,65
6	$C_{21}H_{46}O_2$	36,58	1,15	36,58	1,15
Сумма, %			89,78		90,6

Значения концентрации эфиров, полученных для данных образцов аналитическим методом простой корреляции с вязкостью [3] составляли 90,38% и 91,93% соответственно, что отличается от данных полученных хроматографическим анализом от 0,6 до 1,5%, это позволяет говорить о корректности применяемой методики определения концентрации эфиров.

Заключение

Полученные результаты позволяют говорить о том, что образцы биодизельного топлива, полученные в процессе с применением гетерогенного катализатора ZnO/Al_2O_3 ($\tau=10$ минут) имеют более высокое содержание этиловых эфиров жирных кислот (84,11%) в сравнении с образцами, полученными с применением катализатора Al_2O_3 (74,80%), в связи с более высокой активностью, что подтверждает данные, полученные ранее [6].

Исследования проводились в рамках гранта РФФИ №13-03-12078 офи_м (Г 03-71-13).

Литература

- 1 P.De Filippis, C. Giavarini, M.Scarella, M. Sorrentino. Transesterification Processes for Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content, JACCS. – 1995.-Vol.72.-№1. – Rome, Italy.
- 2 Sh.A.Biktashev, R.A.Usmanov, F.M.Gumerov, F.R.

- Gabitov, R.R. Gabitov, I.M. Abdulagatov. Transesterification of Vegetable Oils in Supercritical Fluid Media, «Biomass and Bioenergy». – 2011.- №35.- P. 2999-3011.
- 3 Габитова А.Р. Экспериментальное исследование зависимости концентрации этиловых эфиров жирных кислот от вязкости / А. Р. Габитова, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов // Вестник Казан, технолог, ун-та. - 2013. – Т.16. - №8. - С. 302-304.
- 4 Максимук Ю.В. Вязкость и теплота сгорания дизельного топлива / Ю.В. Максимук, З.А. Антонова, В.В. Фесько, В.Н. Курсевичю// Химия и технология топлив и масел. – 2009. -№5. – С.27-30.
- 5 Газизов Р.А. Физико-химические основы трансэтерификации растительных масел в среде сверхкритического метанола / Р.А. Газизов, Р.А. Усманов, Ш.А. Бикташев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов // Вестник Казан, технолог, ун-та. - 2010. - №2. - С. 221-224.
- 6 Ruengwit Sawangkeaw, Pornicha Tejvirat, Chawalit Ngamcharassrivichai and Somkiat Ngamprasertsith. Supercritical Transesterification of Palm Oil and Hydrated Ethanol in a Fixed Bed Reactor with a CaO/Al₂O₃ Catalyst. *Energies* 2012, 5, 1062-1080.

© **А. Р. Габитова** — асп. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, agabitova@inbox.ru; **С. В. Мазанов** — асп. той же кафедры КНИТУ, serg989@yandex.ru; **Р. Р. Габитов** – зав. лаб. СКФТ той же кафедры КНИТУ, radif1954@mail.ru; **Р. А. Усманов** — к.т.н., доцент той же кафедры КНИТУ, usmanoff@gmail.com.