

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ РАПСОВОГО МАСЛА ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ ПРИ МОЛЯРНЫХ СООТНОШЕНИЯХ 18:1, 20:1

Ключевые слова: переэтерификация, рапсовое масло, биодизельное топливо.

Приведены экспериментальные зависимости степени конверсии этиловых эфиров жирных кислот с течением времени в диапазоне температур от 335 С до 380 С и молярных соотношениях «этиловый спирт – рапсовое масло» 18 : 1, 20 : 1.

Keywords: transesterification, rapeseed oil, biodiesel fuel.

Shows the experimental depending of the degree of conversion of the ethyl esters of fatty acids with the passage of time in the temperature range from 335 C to 380 C and the molar ratio of "ethyl alcohol - rapeseed oil" 18: 1, 20: 1.

### Введение

Переэтерификация – процесс, происходящий между триглицеридами растительных или животных масел/жиров и алкоголем с образованием сложных эфиров и глицерина [1].

Реакция переэтерификации рапсового масла с этиловым спиртом протекает по следующей схеме:

#### Стадия 1

триацилглицерин + этиловый спирт  $\rightleftharpoons$  диацилглицерин + этиловый эфир высшей алифатической кислоты

#### Стадия 2

диацилглицерин + этиловый спирт  $\rightleftharpoons$  моноацилглицерин + этиловый эфир высшей алифатической кислоты

#### Стадия 3

моноацилглицерин + этиловый спирт  $\rightleftharpoons$  глицерин + этиловый эфир высшей алифатической кислоты

Если проводить эту реакцию при близких молярных концентрациях рапсового масла и этанола, то имеем дело с трехстадийной реакцией, каждая стадия которой является реакцией второго порядка. Однако, на практике ее проведение со стехиометрическим соотношением исходных веществ (1:3) не дает необходимого выхода продуктов. Согласно ранее проведенным исследованиям японских авторов, [2-3] для успешного проведения реакции переэтерификации с получением высокой степени конверсии (до 98%) без предварительной подготовки смеси, требуется высокое молярное соотношение этанола к растительному маслу. Принимая эти обстоятельства во внимание, скорость реакции имеет псевдопервый порядок [4].

Для упрощения предложенной кинетической модели можно принять реакцию одностадийной [5], т.е.:

#### Стадия 1

триацилглицерин + этиловый спирт  $\rightleftharpoons$  глицерин + этиловый эфир высшей алифатической кислоты

Для подтверждения возможности описания предложенного механизма протекания реакции пе-

реэтерификации рапсового масла с этанолом проведены различные эксперименты в сверхкритических флюидных условиях, которой в последнее время уделяется большое внимание [6,7] при молярных соотношениях «этиловый спирт – рапсовое масло» 18 : 1, 20 : 1, а также исследовано влияние температуры и молярного соотношения на ход процесса.

### Описание экспериментальной установки

На кафедре теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВПО «КНИТУ» создана установка по получению биодизельного топлива в непрерывном режиме [8,9].

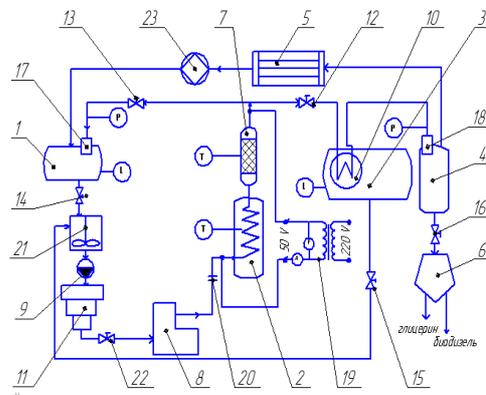


Рис. 1 – Принципиальная схема установки для получения биодизельного топлива с предварительной обработкой ультразвуком: 1– резервуар для спирта, 2 – реактор непрерывного типа с нагревом от магнезиального кабеля, 3 – резервуар для масла, 4 – пленочный испаритель, 5 – холодильник, 6 – гравитационно-динамический сепаратор, 7 – каталитический участок реактора, 8 – насос дозирующий, 9 – шестиручатый насос, 10 – теплообменник, 11 – ультразвуковой диспергатор, 12, 13, 22 – вентиль высокого давления, 14, 15, 16 – вентиль, 17, 18 – регулятор давления, 19 – трансформатор понижающий, 20 – изолятор, 21 – механический смеситель, 23 – вакуумный насос

Принципиальным отличием от схем, приведенных ранее, является наличие ультразвукового

диспергатора 11, для получения более устойчивой эмульсии, и каталитического участка реактора 7, необходимого, в последующем, для проведения реакции в присутствии гетерогенных катализаторов.

### Экспериментальная часть

На данной пилотной установке был проведен ряд экспериментов по проведению процесса переэтерификации рапсового масла сверхкритическим этанолом при молярных соотношениях «этанол – рапсовое масло» 18:1 и 20:1 в диапазоне температур 320 С – 380 С и давлении 30 Мпа с целью получения высокого содержания этиловых эфиров жирных кислот (более 90%). Основные физико-химические свойства по используемым веществам приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Известные физико-химические свойства исследуемых веществ.**

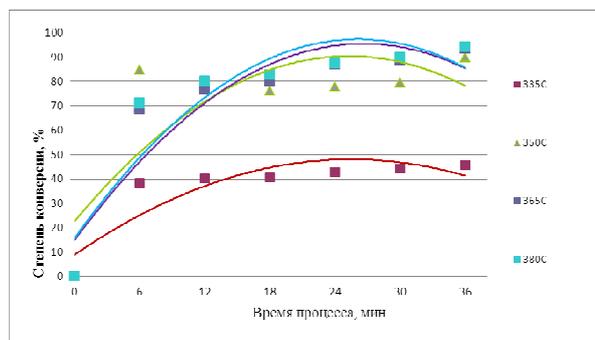
Свойство	Рапсовое масло (триглицерид)	Этанол	БДТ	Глицерин
Химическая формула	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-R}_1 \\   \\ \text{CH}_2\text{-R}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{-R}_3 \end{array}$ Здесь R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> – радикалы основных кислот	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-} \\   \\ \text{CH}_2\text{-} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-} \\   \\ \text{CH}_2\text{-R}_1 \\   \\ \text{CH}_3\text{-} \\   \\ \text{CH}_2\text{-R}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{-} \\   \\ \text{CH}_2\text{-R}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-} \\   \\ \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{-} \\   \\ \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{-} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
Молекулярная масса, г/моль	932,33	46,24	285,677	95,0
Плотность, г/л	914,0	49,3	860,0	1261,0

Полученные образцы отбирались после установления стационарного режима каждые 6 минут в течение 30 мин проведения процесса.

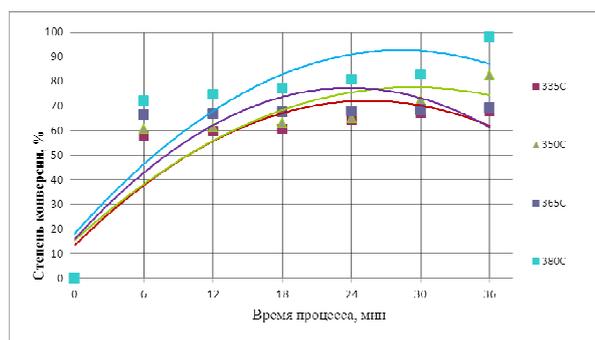
Степень конверсии эфиров резко возрастает с повышением температуры. Результаты экспериментов представлены на графиках зависимости степени конверсии этиловых эфиров жирных кислот от времени реакции при молярных соотношениях «этиловый спирт - рапсовое масло» 18 : 1, 20 : 1 (рис. 2-3). Способ по определению степени конверсии был описан ранее в работах [10-12].

Помимо температуры существенное влияние на рост конверсии оказывает и избыток спирта. При более высоких молярных соотношениях степень конверсии продукта возрастает (рис. 4).

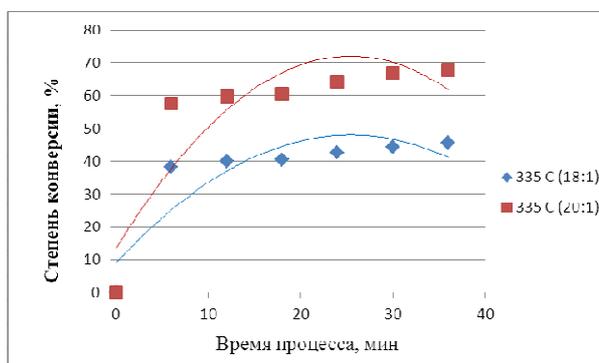
Авторами был произведен хроматографический анализ образцов продукта реакции. Хромато-масс-спектрометрическое исследование проводилось на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия). Метод ионизации: электронный удар. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов 280 °С.



**Рис. 2 – Зависимость степени конверсии от времени при молярном соотношении «этанол – рапсовое масло» 18:1**



**Рис. 3 – Зависимость степени конверсии от времени при молярном соотношении «этанол – рапсовое масло» 18:1**

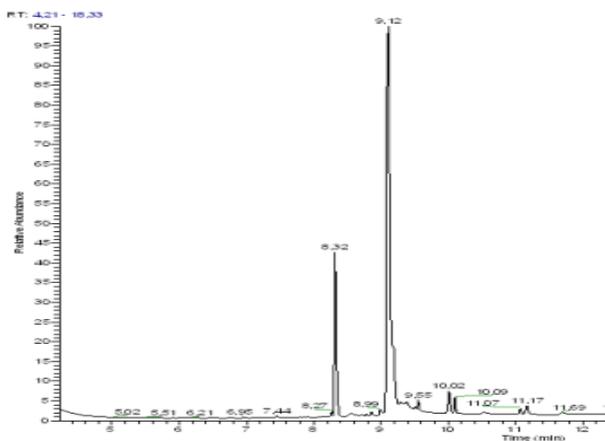


**Рис. 4 - График зависимости степени конверсии этиловых эфиров от времени при изотерме 335°C при различных молярных соотношениях исходной смеси «этанол – рапсовое масло».**

Использовалась капиллярная колонка ID-BP5X (аналог DB-5MS), длина - 50 м, диаметр -0.32 мм. Толщина слоя фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий. Обработка масс-спектральных данных проводилась с использованием программы «Xcalibur». Проба разводилась в этаноле в соотношении: 1:100. Хроматограмма одного из образцов представлена на рис.5.

Объемная концентрация этиловых эфиров жирных кислот, полученная путем корреляции с кинематической вязкостью, составляет 92,592%, хроматографический анализ показал концентрацию 94,35%, что свидетельствует о том, что аналитический метод, выбранный авторами в качестве определяющего, позволяет определять содержание этиловых эфиров в пределах погрешности. Анализ по-

лученных проб показал отсутствие глицерина в образцах, полученных при температурах выше 340С. Это можно объяснить алкилированием глицерина с образованием моно- и дитритиловых эфиров, происходящим в процессе с предварительным ультразвуковым эмульгированием исходной смеси в проточной кювете (амплитуда 80 мкм, 1000 Вт, 21 кгц) в течении 20 минут под избыточным давлением 3,5 бар.



**Рис. 5 - Хроматограмма образца биодизельного топлива, время проведения процесса - 30 мин. при температуре 365 С и молярном соотношении исходной смеси «этанол - рапсовое масло» 18:1.**

### Заключение

Подводя итог можно сказать, что:

1) Максимальная степень конверсии этиловых эфиров жирных кислот, равная 98,3126 % получена при молярном соотношении «этанол : рапсовое масло» 20:1 и температуре 380 С, что позволяет говорить о том, что повышение температуры и молярного соотношения исходной смеси дает положительный эффект в сторону увеличения выхода продукта.

2) Рассчитанные авторами значения содержания этиловых эфиров жирных кислот хорошо согласуются с результатами хроматографического анализа, что свидетельствует о том, что выбранный метод позволяет быстро и просто определить содержание этиловых эфиров, что чрезвычайно важно, поскольку состав этого вида топлива меняется.

Полученные результаты позволяют проводить исследования кинетики процесса, определить значения констант скорости реакции при определенной температуре, энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Данные величины будут необходимы для моделирования проточной установки в промышленном масштабе, математиче-

ского описания рассматриваемой реакции и решения так называемой прямой задачи - определения концентраций веществ при различных внешних условиях (температуре, давлении, концентрации исходной смеси и т.д.).

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

### Литература

1. Kok Tat Tan, Keat Teong Lee. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 2452–2456.
2. Kusdiana, D.; Saka, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* 2001, 80, 693.
3. Kusdiana, D.; Saka, S. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *J. Chem. Eng. Jpn.* 2001, 34, 383.
4. Бухаркина Т.В. Основы построения кинетических моделей: учебное пособие / Т.В.Бухаркина, Н.Г.Дигуров // - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2002. – 63с.
5. Степановских Е.И. Определение параметров кинетических уравнений: учебное пособие / Е.И.Степановских, Ю.Н.Макурин, Л.Н.Маскаева, И.М.Морозова // - Екатеринбург: УГТУ. – УПИ, 2008. – 73с.
6. Liang Ming-Tsai, Tsai Pey-Fen, Chang Chang-Jang, Liang Zu-Chien. *Proceedings of the 8th Internat. Symp. on Supercritical Fluids. Kyoto (Japan).* 2006. P. 2-12.
7. Valle P., Velez A, Hegel P, Brignole E.A. *Proceedings of the 11th European Meeting on Supercritical Fluids. Barcelona (Spain).* 2008. P-PR-4.
8. 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.
9. 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. Пилотная установка для непрерывной трансэтерификации растительных масел в среде сверхкритических метанола и этанола. *Сверхкритические флюиды: Теория и Практика.* Т.6. №3, 2011.
10. С.В. Мазанов, С.Н. Картапов, А. Р. Габитова, Р.А. Усманов *Исследование процесса переэтерификации рапсового масла сверхкритическим этанолом в присутствии гетерогенного катализатора / // Вестник Казан. технол. ун-та.* - 2013. – Т.16. - №7. - С. 178 - 179.
11. А. Р. Габитова, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов *Экспериментальное исследование зависимости концентрации этиловых эфиров жирных кислот от вязкости // Вестник Казан. технол. ун-та.* - 2013. – Т.16. - №8. - С. 302-304.
12. P.De Filippis, C. Giavarini, M. Scarsella, M.Sorrentino. *Transesterification Processes for Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content, JACCS, Vol.72, № 1, Rome, Italy, 1995.*

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