

В настоящее время актуальны исследования по получению биодизельного топлива методом переэтерификации растительного масла сверхкритическим этанолом [1,2]. Данный метод является альтернативой каталитическому традиционному методу получения биодизельного топлива и в дальнейшем призван заменить его. При СКФ-условиях выход продукта возможен уже после 5 минут реакции без присутствия катализатора, по сравнению с 60-120 минутами при каталитическом традиционном режиме. На сегодняшний день уделяется большое внимание на то, чтобы уменьшить режимные параметры (температура, давление) для СКФ-условий. Для этого предлагается использовать катализаторы, которые должны в свою очередь ускорить процесс переэтерификации и увеличить выход этиловых эфиров жирных кислот, при этом снизив режимные параметры, которые влияют на экономику процесса. На кафедре ТОТ КНИТУ создана установка по получению биодизельного топлива в периодическом режиме (рис.1). Для осуществления реакции на установке был использован автоклав, изготовленный из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Он представляет собой цилиндр высокого давления, имеющий объем 65 мл. и заглушенный с одного конца. Рис. 1 - Реакционный автоклав: 1 – термopара; 2 – датчик давления; 3 – линза уплотнения; 4 – корпус; 5, 6 – фланцы; 7 – болтовое соединение. Процесс переэтерификации описан в работах [3, 4, 5]. Известно большое количество катализаторов, которые могут быть применены для ускорения процесса переэтерификации: гомогенные и гетерогенные катализаторы, гомогенные и гетерогенные кислоты, энзимы, сверхкритические ацетат и диметил карбонат и др. [6]. Было принято решение использовать гетерогенные твердые катализаторы. Это обусловлено тем, что, в отличие от других катализаторов они имеют ряд преимуществ: от них не нужно очищать полученную смесь, в отличие от гомогенных катализаторов; возможно многократное использование; доступны для регенерации и очистки; недорогие по сравнению с другими катализаторами. Также к преимуществам относится и то, что оксиды металлов могут быть нанесены друг на друга и, тем самым, производят больший эффект на выход конечного продукта, чем при раздельном применении. Единственный недостаток – это малая поверхность контакта фаз. В качестве гетерогенного катализатора авторы использовали гранулированную нефторированную Al_2O_3 марки А-64, основываясь на работе [7]. Авторы провели опыты на установке периодического типа. Количество катализатора составляло 2,5% масс. от всей смеси и засыпали в автоклав. Эксперименты проводились при $T = 285-350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 15-30\text{ МПа.}$, $t = 30\text{ мин.}$ После завершения опыта полученную смесь отделяли от непрореагировавшего спирта с помощью пленочного испарителя. После чего измеряли вязкость и плотность отделившегося продукта, на основании которых определяли содержание этиловых эфиров жирных кислот. Полученный график зависимости концентрации от температуры представлен на рис. 2. Как видно из данного графика, при одних и тех же режимных параметрах

концентрация эфиров в продукте, в каталитическом процессе выше, чем без катализатора. Также стоит отметить и то, что с ростом температуры происходит рост концентрации. Это объясняется тем, что кинетическая энергия каждой молекулы возрастает быстрее, чем потенциальная энергия взаимодействия между ними [8]. Объемная концентрация этиловых эфиров оценивалась по значениям кинематической вязкости [9]. При 350 С наблюдается падение концентрации. Рис. 2 – Зависимость концентрации этиловых эфиров жирных кислот от температуры. Также были проведены эксперименты при изотерме 350 С и различных давлениях. Результатами чего послужил рис. 3. Рис. 3 – Зависимость концентрации этиловых эфиров жирных кислот от давления. Здесь мы наблюдаем противоположную картину. С ростом давления концентрация падает. Отсюда можно заключить, что высокие температура и давление уменьшают устойчивость триглицеридов жирных кислот, и они более подвержены таким реакциям как полимеризация, гидролиз и гидрирование. Заключение Таким образом, представленный в статье процесс переэтерификации рапсового масла сверхкритическим этанолом в присутствии гетерогенного катализатора (Al_2O_3) позволяет получать высокие концентрации этиловых эфиров жирных кислот по сравнению со средой без катализатора. Анализ полученных зависимостей и объяснение этих феноменов будут представлены в следующих публикациях. А также будут проанализированы и другие окислы металлов.