

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 $85^{\circ}C$ 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 $^{\circ}C$. 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: $v = (g \cdot T \cdot K) / 9.807$, (1) где K постоянная вискозиметра ($K=0,01$ для ВПЖ-2 с диаметром 0,56 мм); T - время истечения жидкости в секундах; v - кинематическая вязкость жидкости; g - ускорение свободного падения (m/s^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, $^{\circ}C$	v, мм ² /с	б/к	C, %	б/к
285	9,3	58,79	10,72	53,31
300	8,78	44,27	8,10	67,63
320	7,12	74,20	7,88	69,05
350	6,76	76,89	7,73	70,03

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] $C = A \cdot \ln(v) + B$, (2) где C - концентрация образца биодизельного топлива, %; v - кинематическая вязкость, мм²/с, A = -51,061 и B = 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 Al₂O₃, 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°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 Al₂O₃.

Рис. 4 – Хроматограмма образца биодизельного топлива, полученного каталитическим методом (Al₂O₃) в сверхкритических условиях

Таблица 2 – Содержание этиловых эфиров жирных кислот в образцах биодизеля без катализатора и с катализатором Al₂O₃

Образец	№	ком-по-нен-та	Название	Вре-мя на-хож-дения	Со-дер-жа-ние, %	Вре-мя на-хож-дения	Со-дер-жа-ние, %
Образец без катализатора	1	C18H36O2	25,50	5,15	25,52	6,56	
	2	C20H36O2	30,49	10,22	30,49	6,25	
	3	C20H38O2	30,93	61,64	30,89	64,62	
	4	C20H36O2	31,03	9,33	31,05	9,39	
	5	C18H40O2	31,86	2,29	31,87	2,65	
	6	C21H46O2	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/ Al₂O₃ (τ=10 минут) имеют более высокое содержание этиловых эфиров жирных кислот (84,11%) в сравнении с образцами, полученными с применением катализатора Al₂O₃ (74,80%), в связи с более высокой активностью, что подтверждает данные, полученные ранее [6].