

Улучшение экономических показателей процесса получения биодизельного топлива (биодизеля) по сверхкритической флюидной технологии (СКФТ) [1,2] возможно путем снижения рабочих параметров процесса давления, температуры, мольного соотношения спирта к маслу и времени реакции. В обзорной статье [3] проведен анализ работ по данной теме. Обзор проведен по исследованиям, проведенным в реакторах объемом от 2 до 250 мл и двух типов - автоклавном и проточном. Основной целью данных исследований было достижение максимального значения конверсии, т.е. максимальной концентрации метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в получаемом продукте. Достижение высших значений эфирной конверсии наблюдается при высоких значениях давления (19-45 МПа), температуры (320-350°C) и мольных соотношениях масла к метанолу (40:1-42:1), как это было показано в ранних исследованиях [4-6]. В действительности из-за высокого давления и температуры реакции требуется не только дорогостоящий реактор, но ещё сам процесс получается энергоёмким и небезопасным в обслуживании. Кроме этого, высокое мольное соотношение метанола к маслу требует существенного потребления энергии для возврата избытка метанола. Использование ранее упомянутых параметров позволяет получить результаты несколько выше, чем при обычном процессе с гомогенным катализатором. Поэтому поток исследований был направлен на снижение давления, температуры и мольного соотношения спирта к маслу, требуемых для производства биодизеля в СКФ условиях. Параметры реакции: давление, температура и мольное соотношение метанола к маслу, использованные в ранних исследованиях были значительно уменьшены, благодаря ряду технологий, таких как добавление со-растворителей, катализаторов и применение усовершенствованного СКФ процесса. Добавление со-растворителей Авторами статьи [3] выявлено, что добавление со-растворителей позволяет уменьшить такие эксплуатационные параметры процесса, как температура, давление и мольное соотношение спирт-масло, так как растворитель помогает системе П-Ж-Ж (пар-жидкость-жидкость) смеси метанола с маслом осуществить переход к системе П-Ж (пар-жидкость) и далее стать однофазной. CO₂ является хорошим растворителем для небольших и средних размеров органических молекул, в то время как, пропан - превосходный растворитель для растительных масел. Обычно используется небольшое количество растворителя, например, 0,10 моль CO₂ или 0,05 моль пропана и 1 моля метанола [7,8] (см. табл.1, 2) и в результате получается высокая конверсия при относительно низких рабочих параметрах, так как со-растворители повышают однородность системы, не затрагивая при этом механизм реакции. Таблица 1 - Методы снижения рабочих параметров производства биодизеля в СКФ условиях

Авторы	Технология	Параметр	Со-растворитель
Сао и др. [7]	Т, Р, Мс, τ	Нап	и др.
[8]	Т, Р, Мс, τ	Anitescu	и др.
[9]	Р, Мс, τ	Wang	и др.
[14]			

Катализатор - 0.5% NaOH Т, Р, Мс, τ Yin и др. [15] Катализатор - 0.1% KOH Т, Р, Мс, τ Wang и др. [16] Катализатор - 0.2% H₃PO₄ Т, Р, τ Demirbas [17] Катализатор - 3% CaO Т, Р, τ Wang и Yang [13] Катализатор - 3% Nano-MgO Т, Мс, τ Minami и Saka [18] 2-х стадийная технология Т, Р, Мс, τ D'Ippolito и др. [19] 2-х секционный реактор Т, Р, Мс

Сокращения: Т - температура, Р- давление, Мс- мольное соотношение метанол- растительное масло, τ - время реакции

Таблица 2 - Новые рабочие параметры производства биодизеля в СКФ условиях (согласно таблице 1)

Авторы	Т, 0С	Р, МПа	Мс τ, мин	Тип мас-ла	Peak-тор	К, %	Cao
[7] Han	280	280	400	250	160	310	252
[8] Anitescu	280	280	250	280	290	12,8	14,3
[9] Wang	280	280	250	280	290	20,0	6,0
[14] Yin	280	280	250	280	290	10,0	13,0
[15] Wang	280	280	250	280	290	24,0	20,0
[16] Demirbas	280	280	250	280	290	14,0	24:1
[17] Wang	280	280	250	280	290	24:1	6:1
[13] Minami	280	280	250	280	290	24:1	24:1
[18] D'Ippolito	280	280	250	280	290	40:1	41:1
[19]	280	280	250	280	290	36:1	24:1
	280	280	250	280	290	10:1	10
	280	280	250	280	290	10	10
	280	280	250	280	290	1,6	10
	280	280	250	280	290	10	12
	280	280	250	280	290	6	10
	280	280	250	280	290	30	30
	280	280	250	280	290	98	98
	280	280	250	280	290	98	98
	280	280	250	280	290	98	98
	280	280	250	280	290	97	98
	280	280	250	280	290	98	96
	280	280	250	280	290	98	96
	280	280	250	280	290	95	99

Сокращения: С - соевое; Р - рапсовое; П - подсолнечное; АВ - автоклав со встряхиванием; Пр проточный; А - автоклав; К - конверсия

Anitescu и его коллеги [9] предположили, что производство биодизеля со сверхкритическим метанолом должно осуществляться в диапазоне температур 350-400 0С, давлении 10-30 МПа и времени реакции 2-3 мин. с CO₂ в качестве со-растворителя. При этих условиях они обнаружили, что происходит разложение (или обезвоживание) глицерина и проходит реакция трансэтерификации. Авторы утверждают, что инертные со-растворители (например, CO₂) могут использоваться для повышения смешиваемости и растворимости смеси спирт-масло и так же выступать в качестве разбавителей, что позволяет замедлить термическое разложение МЭЖК. CO₂ увеличивает смешиваемость и растворимость смеси метанол-масло и мольное соотношение может быть снижено до 6:1, при сохранении почти полной конверсии. Кроме этого, эти авторы утверждают, что нет необходимости в большом излишке метанола в температурном диапазоне 350-400 0С, когда реагирующие вещества разогреты до температуры реакции. В результате реакция проходит мгновенно на входе реактора, а затем образуется однородная фаза и реакция завершается вскоре после этого. Imahara и его коллеги [10] предположили, что помимо этого, CO₂ улучшает преобразования в автоклавном реакторе, поскольку в системе возрастает давление, т.к. давление системы, содержащей CO₂ выше, чем состоящей только из метанола и растительного масла в изотермическом реакторе. Данная гипотеза была проверена при мягких условиях 270 0С и 10,8 МПа для замедления прохождения реакции и с целью выявления действия от добавления CO₂ на процесс. Тем не менее, было обнаружено, что добавление CO₂ не повышают значительно содержание метиловых эфиров как в автоклавном, так и в проточном реакторах при квази-постоянном давлении. Кроме того, увеличение количества CO₂ снижает скорость реакции за счет разбавления и препятствует взаимодействию реагентов. Относительно других со-растворителей, таких как N₂, гексан и тетрагидрофолиевая (ТГФ) кислота, в настоящее время проводятся

исследования по их влиянию на производство биодизельного топлива в СКФ условиях. На сегодняшний день, не получено результатов, позволяющих говорить о существенном увеличении конверсии, в частности, о снижении высоких значений молярного соотношения метанол-масло. Например, Imahara и его коллеги [10] сообщили о том, что они не могут сделать выводы о снижении молярного соотношения метанола к маслу ниже 42:1. Однако, Anitescu и его коллеги [9] исследовали двухфазную смесь метанола и соевого масла при 400 °C и 20 МПа с молярным соотношением метанола к маслу 6:1, которая превратилась в однофазную с почти 100% конверсией при добавлении 4% CO₂ в метанол. Авторами сделано заключение, что необходимы дополнительные исследования по изучению влияния растворителей при низких молярных соотношениях метанола к маслу для выяснения роли растворителями в производстве биодизеля в СКФ условиях. С точки зрения очистки получаемого продукта и утилизации со-растворителей, газообразные со-растворители, такие как CO₂ и пропан, являются предпочтительнее жидких. Так как, необходимо небольшое количество газообразных со-растворителей (0,1 моль растворителя на 1 моль метанола) для снижения рабочих параметров и их легко отделить от конечного продукта при расширении. В то время как, жидкие растворители и метанол одновременно могут быть возвращены дистилляцией в точке кипения близкой к метанолу (соответственно 65, 66 и 69 °C для метанола, ТГФ и н-гексана), что требует подвода дополнительной энергии. С одной стороны, гексан смешивается с метанолом и фазовое разделение необходимо для утилизации гексана, а с другой стороны, ТГФ полностью смешивается с метанолом и улучшает растворимость метанола с растительным маслом и образует однофазную смесь растительного масла с метанолом и ТГФ при температуре и давлении окружающей среды [11,12]. Такое фазовое поведение выгодно, так как метанол/ТГФ смеси могут быть переработаны с небольшим количеством метанола, кроме этого требуется добавление его для компенсации потерь в цикле. Добавление катализаторов Было выявлено, что добавление катализаторов позволяет снизить рабочие параметры реакции - оптимальную температуру и время реакции, однако при этом невозможно снизить молярное соотношение метанол-масло. Например, катализатор нано-MgO увеличивает константу скорости в 11,2 раза с $4,20 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ до $4,72 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 250 °C и трансэтерификация доходит до максимальной конверсии при более низких температурах быстрее, чем при отсутствии катализатора [13]. Wang и его коллеги [14] исследовали реакцию нерафинированного рапсового масла с сверхкритическим метанолом (СКМ) с добавлением катализатора NaOH и сообщили, что при этом не образуются продукты омыления в СКФ условиях и что скорость реакции выше, чем при отсутствии катализатора. Нерафинированное рапсовое масло, используемое в данной работе, содержало 1% воды и неизвестное количество свободных жирных кислот (СЖК). Можно предположить,

что реакция между NaOH и СЖК происходит быстрее из-за сильных разноименных зарядов обоих видов. Авторами сделан вывод, что реакция между СКМ и СЖК возможно проходит быстрее, чем между сильной основой и слабой кислотой и как следствие не происходит мылообразования в СКФ реакции. При добавлении 0,1% KOH [15] реакция рафинированного соевого масла идет к завершению при более мягких условиях. С другой стороны, в ходе исследования реакции окисленного и очищенного соевого масла в среде СКМ с катализатором H_3PO_4 и без него, окисленное соевое масло обеспечивает более высокое содержание МЭЖК, чем рафинированное, так как СЖК, вероятно, действует как катализатор [16]. Кроме этого H_3PO_4 заметно ускоряет реакцию, т.к. это более сильная кислота, чем СЖК. Таким образом, присутствие слабой кислоты в исходном сырье или добавление H_3PO_4 , увеличивает содержание МЭЖК в СКФ реакции при этих условиях. Однако, применение гомогенных катализаторов в СКФ реакции малопривлекательная идея, несмотря на ускорение результирующей скорости реакции, чем в бескаталитическом процессе, из-за проблем, возникающих с последующей очисткой продукта и утилизацией отходов. Гетерогенные катализаторы, такие как нано-MgO и CaO применяются для получения биодизеля с СКМ [13,17], где максимальная конверсия достигается при относительно низких температурах и давлениях в сравнении с бескаталитическим процессом. Добавление гетерогенных катализаторов в СКФ реакции является привлекательной идеей для снижения эксплуатационных параметров, с последующим отделением и переработкой катализатора, в отличие от гомогенных катализаторов. В заключение отмечено, что необходимы дополнительные исследования по применению гетерогенных катализаторов в СКФ реакции, к примеру, действие воды и СЖК, а так же представляет интерес вопрос о длительности использования и возможности рецикла катализаторов.

Модернизация СКФ реакции

Первая модернизация СКФ реакции, названная «2-х этапным» или «Saka-Dadan процессом» была представлена Minami и Saka [18]. На первом этапе растительное масло реагирует с водой, находящейся в докритическом состоянии (280 °C и 20 МПа) с образованием жирных кислот. Затем, глицерин и вода отделяются от жирных кислот при высоком давлении на этапе сепарации. На втором этапе, жирные кислоты этерифицируются в среде СКМ при 280 °C и 20 МПа в биодизель. 2-х этапный процесс успешно снижает оптимальные параметры реакции по ряду причин. Во-первых, реакцию гидролиза не нужно доводить до завершения, т.к. все глицериды (моно-, ди-, триглицериды) преобразуются в МЭЖК на следующем этапе. Во-вторых, моно- и диглицериды имеют более высокую реакционную способность, чем триглицериды и таким образом, проходит почти полная реакция. В-третьих, реакции этерификации и трансэтерификации в среде СКМ проходят успешно в результате удаления побочных продуктов (воды и глицерина). В-четвертых, жирные кислоты имеют лучшую растворимость в СКМ, т.к. они имеют

сравнительно меньшие молекулы с высокой полярностью, чем триглицериды. И, наконец, Minami и Saka сообщили, что скорость реакции этерификации повышается, поскольку жирные кислоты действуют как кислотные катализаторы [18]. Однако 2-х этапный процесс является более сложным, чем одноэтапный, особенно с точки зрения конструктивного исполнения и сложности управления процессом. Для процесса необходимы реакторы высокого давления, подключенные к линии сепарации высокого давления водно-глицериново-СЖК фазы. Кроме того, водный раствор глицерина содержит некоторое количество СЖК и требуется дополнительный блок разделения. Например, дистилляционная колонна является самой простой установкой разделения водного раствора глицерина, но она потребляет большое количество энергии так же, как и в случае рецикла метанола. Вторая модернизация СКФ реакции - 2-х реакторный процесс выполнена D'Ippolito и его коллегами [19], которые предложили методику с использованием двух реакторов с промежуточными удалением глицерина при сниженных рабочих параметрах. Эта технология была исследована в производстве биодизеля с использованием гомогенных, гетерогенных и ферментных каталитических систем [20-22]. Компьютерное моделирование показывает, что с помощью этой методики, мольное соотношение метанола к маслу может быть снижено с 42:1 до 10:1 и давление с 14 до 10 МПа, но при этом температура не может быть значительно снижена без потери эффективности реакции трансэтерификации. Эти авторы показывают, что около 75% конверсии может быть достигнуто в первом реакторе и что реакция завершается во втором реакторе. Сделан вывод, что 2-х реакторный процесс позволяет значительно улучшить экономическую целесообразность производства биодизеля с СКМ и по результатам компьютерного моделирования снижаются оптимальные рабочие параметры, но необходимы экспериментальные проверки этих результатов.