

Р. Р. Габитов, Р. А. Усманов, Ф. М. Гумеров

## ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВЛИЯНИЮ ПАРАМЕТРОВ СКФ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ НА КОНВЕРСИЮ

*Ключевые слова: сверхкритическая флюидная трансэтерификация, конверсия, температура, давление, мольное соотношение спирта к маслу, время реакции.*

*Приведены результаты анализа литературных данных по исследованию влияния термодинамических параметров проведения реакции сверхкритической флюидной трансэтерификации на величину конверсии.*

*Keywords: supercritical fluid transesterification, conversion, temperature, pressure, molar ratio of alcohol to oil, reaction time.*

*Results of the analysis of literature data on the influence of thermodynamic parameters of reactions of supercritical fluid transesterification on the conversion value.*

При исследовании процесса получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных (СКФ) условиях [1,2] необходимо проведение анализа результатов, опубликованных в печати по данной тематике.

Скорость реакции трансэтерификации и химическое равновесие зависит от экспериментальных параметров, таких как - температура, давление, мольное соотношение спирта к маслу и время реакции.

В статье [3], приведены результаты трансэтерификации пальмового масла метанолом в СКФ условиях в реакторе периодического действия (автоклаве) объемом 4,7 см<sup>3</sup>. Для нагрева использован сосуд с расплавленной солью. Было исследовано влияние времени реакции, температуры и мольного соотношения «спирт-масло».

В работе [4] приведен обзор работ по этой теме и так же исследовано влияние температуры, давления и молярного «метанол - масло» отношения на выход продукта.

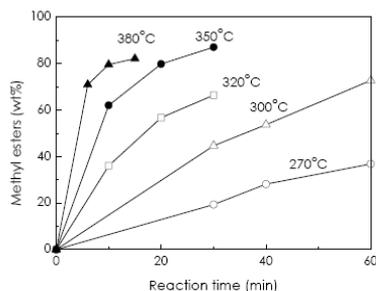
Общие результаты по каждому параметру процесса:

1) Температура. Все рассмотренные исследования показывают, что температура реакции наиболее важный параметр для определения скорости реакции (см. рис. 1), особенно при прохождении через критическую температуру метанола (239,6°C). В статье [3] представлен график зависимости конверсии пальмового масла от температуры для периодического реактора (см. рис.1). Увеличение температуры реакции повышает уровень конверсии и уменьшает время реакции. Это происходит главным образом, благодаря изменению свойств метанола и увеличению константы скорости реакции, согласно уравнения Аррениуса. Уровень содержания метиловых эфиров увеличивается в 2-3 раза при увеличении температуры с 200 до 300°C при постоянном давлении и молярном отношении «метанол: масло». Рост температуры сильно влияет на скорость конверсии. Для примера, скорость постоянно увеличивается ~ до 7 раз при увеличении температуры от 210 до 280°C при давлении 28 МПа и мольном отношении 42:1. При этом энергия активации увеличивается от 11,2 КДж/моль при 210-230°C (субкритическая зона) до

56 КДж/моль при 240-280°C (сверхкритическая зона) при 28 МПа и мольном отношении 42:1.

Хотя температура благоприятно влияет на скорость реакции, чрезмерно высокая температура оказывает негативное влияние на содержание получаемых эфиров и имеются 2 главных недостатка: термическое разложение и увеличение потребляемой энергии. Термическое разложение ненасыщенных жирных кислот (НЖК) описано в ряде работ с температурным пределом 320-350°C.

Так в работе [3] показано, что при температуре выше 375°C содержание МЭЖК уменьшилось. KusdianauSaka [5] получили подобные результаты для рапсового масла и показали, что реакция термического разложения имела место при температуре выше 400°C. W. Nik и др. [6] исследовали триглицериды (ТГ) пальмового масла в атмосфере азота и заключили, что менее 1% веса пальмового масла разлагается около 279°C и максимальное разложение происходит при 381°C.



**Рис. 1 - Конверсия рапсового масла в МЭЖК в СКФ условиях при различных температурах (20МПа, м.с. 42:1) [7]**

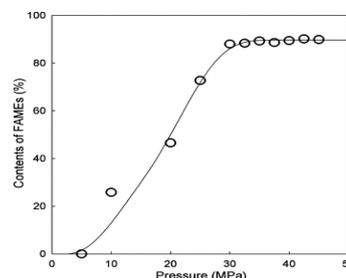
Для примера, Sawangkeaw [8] обнаружил термическое разложение НЖК в 250 мл реакторе, благодаря температурному градиенту между стенкой реактора и остальной жидкостью. Постепенный нагрев реакционной смеси показал свою эффективность в уходе от термического разложения НЖК [9]. Реакционная смесь была нагрета в реакторе постепенно до 340°C и получено содержание МЭЖК от 77% (при 310°C однородном нагреве) до 96% (при постепенном нагреве от 100°C до 320°C). Несколько исследований показали, что

термическое разложение НЖК при 350°C значительно снижает содержание МЭ, но незначительно повышает точку помутнения [10] и вязкость [11] полученного биодизельного топлива. Для примера, МЭЖК полученные из рапсового и льняного масла разложились на 20% и 50% (по весу), соответственно при 350°C после 40 минут контакта, в то время как точка помутнения увеличилась только на 1°C или 2°C. Соответственно, предпочтительная температура для получения биодизельного топлива в сверхкритических условиях в изотермической системе должна быть ниже 300°C и предпочтительно ниже 270°C для получения максимального содержания метиловых эфиров в биодизельном топливе [10]. Термическое разложение эфиров НЖК, триглицерида и глицерина при 400-450°C в сверхкритических условиях, как сообщается, приводит к появлению нескольких низкомолекулярных компонентов, которые могут улучшить такие свойства биодизельного топлива, как вязкость [12]. Так как НЖК, частично уменьшаются, благодаря термическому разложению и тем самым увеличивается сопротивление окислению и стабильность при хранении биодизельного топлива. Термическое разложение при 400°C одновременно обращает эфиры НЖК, триглицерид и глицерин в окисленное жидкое топливо с триглицеридной конверсией 99,5% и без потери газообразного продукта. В дополнение, глицериновая дегидратация не только увеличивает выход топлива на 10 %, но так же уменьшает количество глицеринового со-продукта [13]. Тем самым уменьшение выхода глицерина является полезным последствием и одновременное превращение глицерина в жидкое топливо есть альтернативное дополнение к увеличению выхода биодизельного топлива в производстве в сверхкритических условиях. Далее, трансэтерификация при 400-450°C уменьшает требуемое время реакции при значительном изменении химической кинетики трансэтерификации и других сторон реакции.

2) Давление. Большинство исследований проводилось в небольших по объему автоклавах (5-11 см<sup>3</sup>) и результаты получены при условиях, в которых давление не контролировалось. В других экспериментах проведенных в непрерывном режиме (в проточных реакторах) давление контролировалось вентилем в конце реактора. Величина воздействия давления на производство МЭЖК в сверхкритических условиях ограничено, так как эти реакции принципиально могут быть проведены в периодических реакторах. Давление в реакторе не может быть проконтролировано независимо от плотности, т.к. оно различается у обоих реагентов и продуктов. На практике давление реакции в автоклаве может быть подобрано путем изменения начального количества масла и метанола, рассчитанных с применением соответствующих уравнений основного и смешанного правил для триглицеридов и метанола, но окончательное давление будет отличаться от расчётных значений в

виду изменения состава в течение реакции. В статье [3] представлен график зависимости конверсии пальмового масла от давления (см. рис. 2).

Давление при ряде условий влияет на температуру эксперимента, «метанол-масло» соотношение и на количество реагентов. Существенно давление увеличивается около 320°C. Увеличение мольного соотношения «метанол-масло» также показало увеличение давления реакции, благодаря подобно смеси чистому метанолу [4]. Хотя высокие давления увеличивают плотность реагентов и таким образом облегчают конверсию, они так же увеличивают размер водородонесущих групп и таким образом уменьшают силу нуклеофильных атак. Поэтому эти конкурирующие между собой явления не позволяют давлению значительно влиять на выход продукта. Это было определено количественно в продолжительных экспериментах по исследованию влияния давления на выход продукта [4].



**Рис. 2 - Зависимость конверсии от давления (350°C, 40 мин., м.с. метанола к маслу 60)**

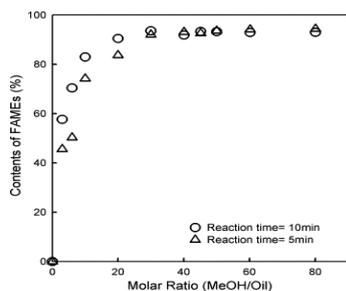
Действие давления на степень конверсии можно исследовать в проточном реакторе [8], в котором давление системы контролируется вентилем в конце реактора. Широкий разброс действующего давления от 10 до 35 МПа был исследован с учетом получения максимальной конверсии МЭЖК. Ниже 20 МПа, воздействие давления реакции на содержание МЭ значительно при температуре в пределах 270-350°C, но эффект уменьшается при превышении этого давления [14]. Для примера, при 280°C и 30 минутах и мольном отношении 42:1, содержание МЭЖК значительно увеличивается от 55% до 85%, когда давление возросло от 7,5 до 20 МПа и только незначительно возросло до 91% при 35 МПа. Давление реакции незначительно влияет на конверсию при 400°C и скорее немного изменяет состав продукта [15]. При давлении реакции от 10 до 30 МПа при 400°C, мольном отношении от 3:1- 9:1 и времени реакции от 3-10 минут в реакторах проточного типа полная конверсия составила более 99% [12].

Из сказанного выше следует, что для уменьшения цены конструкции реактора процесс желательно проводить при возможно низких давлениях, в свете этих работ варьирование между 10 и 20 МПа считается разумным.

3) Мольное отношение. Мольное отношение «спирт - растительное масло» один из наиболее важных параметров для выхода МЭЖК. Реакция трансэтерификации требует стехиометрическое

мольное отношение метанола к маслу 3:1, в то время как используемое отношение варьируется от 3:1 до 42:1. Что бы сдвинуть реакцию трансэтерификации вправо, необходимо использовать большой избыток спирта или удалить один из продуктов из реакционной смеси. С высоким мольным отношением увеличивается скорость реакции, обычно отношение 6:1 используется в традиционных промышленных процессах с использованием катализаторов. Общее заключение большинства исследователей, что конверсия выше при исследованных высоких «метанол-масло» отношениях, например, 42:1 [16]. Высокое «метанол-масло» отношение имеет два преимущества: первое уменьшение критической температуры и во-вторых достижение равновесия со стороны продукта.

В статье [3] Eun-Seok Song и др. представлен график зависимости конверсии от мольного соотношения (см. рис. 3). Содержание МЭЖК увеличивалось круто вверх до мольного отношения 30 и держалось почти постоянной после 30. В данной работе сделан вывод, что для полной конверсии пальмового масла требуется время больше 10 мин. и мольное отношение 30.



**Рис. 3 - Зависимость конверсии от м.с. метанола к маслу (40МПа; 350°C; время реакции 5 и 10 мин.)**

Сверхкритическую трансэтерификацию можно отнести к сверхкритическому состоянию только одного спирта, одного масла или смеси масла и спирта. Чтобы достичь гомогенную сверхкритическую фазу необходимо работать выше критической точки этих смесей [12].

Хотя высокое мольное отношение позволяет легко создавать гомогенную сверхкритическую фазу, имеются следующие проблемы в коммерческом масштабе процессов:

- увеличение цены оборудования, связанное с большими пропускными объемами;
- увеличение потребляемой энергии, вызванное тем, что необходимо нагреть большую массу жидкости для достижения желаемого производственного уровня;
- увеличение трудности разделения, так как высокое «метанол-масло» отношение увеличивает трудность фазового разделения биодизельное топливо/глицерин.

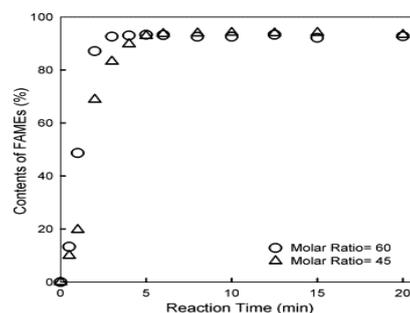
МЭЖК, полученные при 270-350°C составили 95% для периодического реактора и 85% для непрерывного реактора при мольном отношении

40:1. Высокое мольное отношение увеличивает область контакта и уменьшает температуру перехода [5]. Однако, дальнейшее увеличение мольного отношения выше 50:1 не выгодно. Когда мольное отношение от 6:1- 9:1 при 400-450°C может быть достигнута полная конверсия, однако избыточный метанол также применяется для других термических реакций, таких как этерификация глицерина [12]. Относительно высокое мольное отношение требует большего расхода энергии для возвращения избыточного метанола на рецикл, т.к. требуется большой объем метанола в пределах возвратного цикла. Энергетические затраты играют важную роль в цене процесса и экологии биодизельного производства в сверхкритических условиях.

Исследования показали что, биодизельное производство при одностадийной СКФ трансэтерификации потребляет больше энергии для возврата избыточного метанола, чем для перекачки сырья и нагрева реактора и так же создаёт значительную экологическую нагрузку [11].

Следует вывод, что повышение конверсии биодизельного топлива при низких мольных отношениях «спирт-масло» возможно за счет увеличения контакта между спиртовой и масляной фазой, которое может быть осуществлено посредством эмульгирования реакционной смеси.

4) Время реакции. В работе [8] влияние времени реакции на конверсию рассмотрено для периодического и проточного реакторов. В периодическом реакторе действие времени реакции на эффективность конверсии биодизельного топлива в СК условиях следует общим законам. Содержание эфиров увеличивается со временем реакции и выравнивается тогда, когда достигается их максимальное содержание или оптимальная точка. Оптимальное время реакции варьирует между 4 и 30 мин. В статье [3] представлен график зависимости конверсии от времени реакции (см. рис. 4).



**Рис. 4 - Зависимость конверсии от времени реакции (40МПа; 350°C; м. с. метанола к маслу 45 и 60)**

Максимальная конверсия была достигнута за 4 минуты.

Скорости обогрева и охлаждения реактора должны быть максимальными для более точного измерения времени реакции в периодическом реакторе. Для примера, точное оптимальное время реакции получено Saka и Kusdiana [3], используя быстрый нагрев (30°C/c) и охлаждение (100°C/c).

Saka и Kusdiana использовали расплавленное олово, как греющую среду, тогда, как в других работах использовали электрический нагрев. Различные источники нагрева могут влиять на результаты.

В непрерывном (проточном) реакторе время нахождения  $\tau$  [17] описывается следующим уравнением:

$$\tau = \frac{V}{F_M(\rho_M / \rho'_M) + F_0(\rho_0 / \rho'_0)},$$

где  $V$ - объем реактора,  $F$ - уровень (скорость) объёмного потока при окружающих условиях и  $p/p'$  - есть отношение плотностей при окружающих и сверхкритических условиях, обозначения « $m$ » и « $o$ » относятся соответственно к метанолу и к маслу.

### Литература

1. Р.А. Газизов, Р.А. Усманов, Ш.А. Бикташев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Вестник Казан.технолог. ун-та, 13, 2, 221-224 (2010);
2. Р.Р. Габитов, Р.А. Усманов, А.Р. Габитова, Ф.М. Гумеров, Вестник Казан. Технологического университета, 9, 62-63(2012);
3. Eun-Seok Song, Jung-won Lim, Hong-Shik Lee, Youn-Woo Lee J. of Supercritical Fluids, 44 (2008). P. 356-363;
4. Karne de Boer, Parisa A. Bahri Biomass and Bioenergy, 35 (2011). P. 983-991;
5. D. Kusdiana, S. Saka Fuel 80 (2001). P. 693-698;
6. W. B. Wan Nik, F.N. Ani, H.H. Masjuki Energy Conversion and Management, 46 (2005). P. 2198-2215;
7. D. Kusdiana, S. Saka 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, 5-9 June 2000, Vol.1;
8. R. Sawangkeaw, K. Bunyakiat, S. Ngamprasertsith J. of Supercritical Fluids, 55 (2010). P. 1-13;
9. S. Glisic, O. Montoya, A. Orlovic, D. Scala Journal of the Serbian Chemical Society 72 (2007). P. 13-27;
10. H. Imhara, E. Minami, S. Hari, S. Saka Fuel 87 (2008). P. 1-6;
11. Demirbas, A. Energy, Exploration & Exploitation 25 (2007). P. 63-70;
12. V.F. Marulanda, G. Anitescu, L.L. Tavlarides Energy & Fuels, (2009). 24: 253-260;
13. N. Aimaretti, D.L. Manuale, V.M. Mazzieri, C.R. Vera, J.C. Yori Energy & Fuels 23 (2009). P. 1076-1080;
14. H. He, S. Sun, T. Wang, S. Zhu Journal of the American Oil Chemists Society, 84 (2007). P. 399-404;
15. M.N. Varma, G. Madras Industrial & Engineering Chemistry Research, 46 (2007). P. 1-6;
16. D. Kusdiana, S. Saka 5th International Biomass Conference of the Americas, Orland, FL, USA, 2001;
17. E. Minami, S. Saka Fuel 85 (2006). P. 2479-2483.

© Р. Р. Габитов – зав. лаб. СКФТ каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, radif1954@mail.ru; Р. А. Усманов – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, usmanoff@gmail.com; Ф. М. Гумеров – д-р техн. наук, проф., зав. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, gum@kstu.ru.