

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

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ РАПСОВОГО МАСЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

Ключевые слова: биодизельное топливо; гетерогенные катализаторы Al_2O_3 , $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; вакуумно-импульсная сушка; конверсия.

Приведена методика получения катализатора $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, получены экспериментальные зависимости концентрации этиловых эфиров жирных кислот как функция длительности процесса.

Keywords: biodiesel fuel; heterogeneous catalysts Al_2O_3 , $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; vacuum-drying pulse; conversion.

Describes a method for producing a catalyst $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, the dependence of the concentration of ethyl esters of fatty acids over time.

Сокращение ресурсов углеводородного сырья, а также рост цен на нефть и выбросы парниковых газов являются все более серьезной проблемой для многих стран. Поэтому сейчас растет интерес к возобновляемым видам топлива в качестве долгосрочного решения для устойчивого будущего. Биодизельное топливо является одним из возобновляемых видов топлива, который способен решить данные проблемы. Его получают из биомассы на масляной основе, включая отработанные масла, через реакцию этерификации и / или переэтерификации со спиртом [1].

Сверхкритическая переэтерификация, или получение биодизельного топлива в сверхкритических спиртах, имеет много преимуществ по сравнению с обычными каталитическими процессами. Оптимальными параметрами для производства биодизеля при сверхкритических условиях являются: высокое давление (19-45 МПа), высокая температура (320-350 °C) и высокое отношение спирта к маслу (40:1-42:1). Для снижения этих параметров и уменьшения экологических и экономических издержек производства биодизеля при СКФ-условиях, внедрение гетерогенных катализаторов является привлекательной идеей. Из большого многообразия катализаторов выбор пал на стабильные, дешевые и эффективные катализаторы в виде окислов металлов - Al_2O_3 и ZnO [2].

Получение катализатора

Катализатор Al_2O_3 в процессе получения биодизельного топлива использовался ранее [3]. Катализатор $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ был получен в результате предварительной пропитки гранул Al_2O_3 водным раствором азотнокислой соли цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98,1%). Необходимое количество раствора было подготовлено при полном растворении нитрата металла в воде при температуре окружающей среды, а затем добавлено к подложке и энергично перемешено при комнатной температуре в течение 2 часов. Полученную смесь затем выпаривали в течение 1 ч до частичного удаления влаги и сушили при помощи вакуумно-импульсной сушки при темпера-

туре 100 °C и атмосферном давлении до тех пор, пока масса образца не стала постоянной [4]. После всех этих процедур катализатор прокачивали в муфельной печи при температуре 500 °C в течение 4 ч, охлаждали и хранили в герметичной посуде до использования.

Элементный анализ катализаторов был проведен при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра СУР-02 «Реном ФВ». По результатам рентгенофлуоресцентного анализа видно, что концентрация Zn увеличилась с 0,03%, содержащегося в Al_2O_3 , до 1%.

Описание экспериментальной установки

На кафедре теоретических основ теплотехники ФГБОУ ВПО «КНИТУ» создана установка по получению биодизельного топлива в периодическом режиме [5]. Для осуществления реакции на установке был использован автоклав, представляющий собой цилиндр высокого давления, имеющий объем 53 мл., заглушенный с одного конца (рис.1).

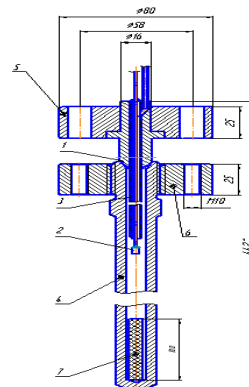


Рис. 1 - Реакционный автоклав: 1 – линза уплотнения; 2 – термopapa; 3 – трубка к датчику давления; 4 – корпус; 5, 6 – фланцы; 7 – капсула с катализатором

Для проведения каталитического процесса в автоклав помещалась капсула с катализатором. Она представляет собой полый металлический цилиндр с

боковой поверхностью из нержавеющей сетки. Такая конструкция позволяет располагать катализатор в неподвижном слое с максимально возможным использованием всей площади поверхности.

Экспериментальная часть

Сущность процесса получения и разделения продукта переэтерификации рапсового масла и этилового спирта представлена в работах [3,6].

В отличие от работы, представленной ранее, авторами дополнительно был использован ZnO/Al_2O_3 в качестве катализатора. Количество используемых катализаторов составляло 2,5% масс. от всей смеси. Эксперименты проводились при $T = 285-350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 30\text{ МПа}$, $t = 10$ и 30 мин. В результате экспериментов получены зависимости концентрации этиловых эфиров жирных кислот от температуры, представленные на рис.2.

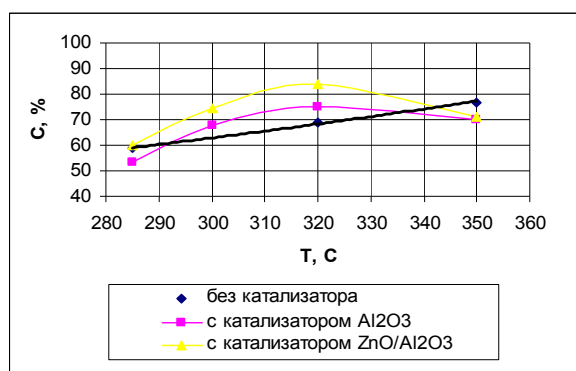


Рис. 2 – Зависимость концентрации этиловых эфиров жирных кислот от температуры

Зависимость концентрации эфиров от длительности реакции процесса представлена на рис.3. Была рассмотрена изотерма в $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ в качестве определяющей, в связи с тем, что при этой температуре выход эфиров получился максимальным.

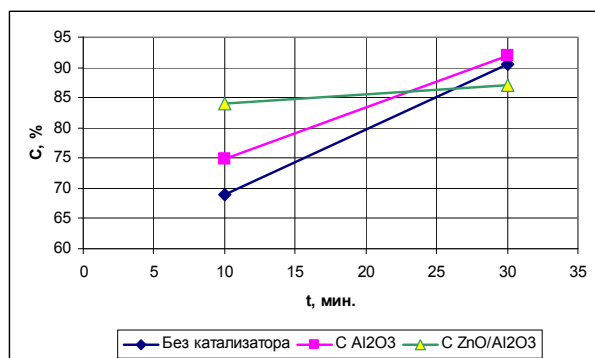


Рис. 3 – Концентрация этиловых эфиров жирных кислот в зависимости от длительности реакции при $T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$

Заключение

Подводя итог можно сказать, что:

1). При одних и тех же параметрах процесса концентрация эфиров в продукте с использованием катализаторов выше, чем без них. Наибольший эффект наблюдается при $T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2). Время реакции оказывает существенное влияние на конечную концентрацию продукта реакции переэтерификации. При использовании катализатора ZnO/Al_2O_3 заметного роста конверсии с течением времени не наблюдается. Зато его использование дает более лучшие результаты при малом времени проведения реакции, что делает этот катализатор выгодным решением для увеличения скорости реакции переэтерификации.

Таким образом, можно заключить, что использование гетерогенных катализаторов в виде окислов металлов является верным решением в процессе получения биодизельного топлива, обусловленное хорошим выходом конечного продукта, в отличие от тех случаев, когда катализатор не был использован, и простотой (дешевизной) его получения.

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

Литература

1. Saka, S., Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 2001, 80, 225–231.
2. Ruengwit Sawangkeaw, Pornicha Tejvirat, Chawalit Ngamcharassrivichai and Somkiat Ngamprasertsith. Supercritical Transesterification of Palm Oil and Hydrated Ethanol in a Fixed Bed Reactor with a CaO/Al_2O_3 Catalyst. *Energies* 2012, 5, 1062-1080.
3. Мазанов С.В. Исследование процесса переэтерификации рапсового масла сверхкритическим этанолом в присутствии гетерогенного катализатора / С.В. Мазанов, С.Н. Картапов, А. Р. Габитова, Р.А. Усманов // Вестник Казан. технолог. ун-та. - 2013. - Т.16. - №7. - С. 178 - 179.
4. Гайфуллина Р.Р. Экспериментальная установка для исследования кинетики сушки капиллярно-пористых материалов по вакуумно-импульсной технологии. / Р.Р. Гайфуллина, М.С. Курбангалеев, З.И. Зарипов, Д.А. Анашкин // Вестник Казанского государственного технологического университета. – Казань. – 2011. – №2 – С. 132 – 137.
5. Sh.A.Bikhtashev, 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.
6. Габитова А.Р. Экспериментальное исследование зависимости концентрации этиловых эфиров жирных кислот от вязкости / А. Р. Габитова, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов // Вестник Казан. технолог. ун-та. - 2013. - Т.16. - №8. - С. 302-304.