

УДК 664.8.022

**Р. Р. Габитов, Р. А. Усманов, О. А. Лонцаков,  
Ф. М. Гумеров**

**РЕАКЦИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ И ЕЁ КИНЕТИКА**

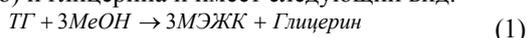
*Ключевые слова: сверхкритическая флюидная трансэтерификация, конверсия, температура, давление, кинетика, константа скорости.*

*Приведены результаты анализа литературных данных по исследованию реакции сверхкритической флюидной трансэтерификации и её кинетики.*

*Keywords: supercritical fluid transesterification, conversion, temperature, pressure, kinetics, a constant speed.*

*Results of the analysis of literature data on studying the reaction supercritical fluid transesterification and its kinetics.*

Реакция трансэтерификации основная реакция в получении биодизельного топлива [1,2]. Как известно [3], реакция трансэтерификации происходит между триглицеридами растительных или животных масел/жиров и спиртом с образованием эфиров жирных кислот (биодизельное топливо) и глицерина и имеет следующий вид:



Основная цель, достигаемая с помощью реакции трансэтерификации — уменьшение вязкости, которая у полученных эфиров на порядок меньше, чем у растительного масла. Любое растительное масло — это смесь триглицеридов, т. е. эфиров, в которых молекула трехатомного спирта глицерина соединена с тремя жирными кислотами. Именно глицерин придает вязкость и плотность растительному маслу и задача при получении биодизельного топлива — удалить глицерин, заменив его на спирт. Как видно при этой реакции из глицеридов жирных кислот образуются метиловые эфиры. Такой обмен спиртов в сложных эфирах называют алкоголизом или по названию применяемого спирта - метанолизом, этанолизом и т.д. В общем, алкоголиз аналогичен гидролизу жиров. Различие заключается в том, что вместо воды действующим агентом является спирт. В качестве спиртов в данной реакции в основном используются метанол и этанол, особенно метанол, т.к. его цена ниже и выгоднее физико-химические свойства.

Глубина алкоголиза глицеридов зависит от состава реагирующих эфиров и спирта. В случае алкоголиза триглицеридов глубина его наибольшая при применении метилового спирта (достигает около 95%). С увеличением молекулярной массы действующего спирта глубина алкоголиза уменьшается, определяясь положением установившегося равновесия. Глубина алкоголиза, например, подсолнечного масла при применении этилового спирта равна 35,3%, а при использовании амилового спирта она составляет всего 11,5%. Равновесие алкоголиза может быть сдвинуто изменением соотношения между количествами триглицеридов и спирта, или при выведении из зоны

реакции одного из образующихся продуктов, например, глицерина [3].

Стехиометрическое соотношение для реакции трансэтерификации требует на 3 моли спирта 1 моль триглицерида, которые обеспечивают выход 3-х молей эфиров жирных кислот и 1 моли глицерина. Более высокое мольное соотношение повышает выход эфиров в более короткое время. Поэтому для повышения скорости реакции растительное масло подвергается трансэтерификации при соотношении мольных объемов спирта и масла 6:1 (каталитический метод) и 42:1 (в сверхкритических условиях).

Впервые на практике реакцию сверхкритической флюидной трансэтерификации в 2001 году осуществили японские исследователи S. Saka и KusdianaD. [4] и получили биодизельное топливо из рапсового масла и метанола, используя сверхкритические условия. Данный процесс осуществлялся за один этап за 240 секунд при температуре 350<sup>0</sup>С, давлении 19-45 МПа и мольном соотношении спирта к маслу 42:1 и получил название «Saka процесс».

На выход реакции (конверсию) по превращению жирных кислот в эфиры влияют как температура, так и давление. Однако температура наиболее значимый параметр. Выход эфиров (конверсия) при повышении температуры до 366,85<sup>0</sup>С составляет 96,8 – 97,9% для различных масел. Выбор температуры и продолжительности реакции зависит от используемого масла [4].

Известно, что на выход и успешность проведения реакции при традиционном методе щелочного катализа большое влияние оказывают присутствие воды и СЖК. В работах Saka и Kusdiana [4,5] убедительно показано, что в сверхкритических условиях реакция трансэтерификации происходит без катализатора весьма успешно и быстро, при этом количество воды и качество сырья, каким бы низким оно не было, не влияет на полноту и выход реакции.

Для повышения эффективности процесса, в 2004 году исследователи S. Saka и DadanK. [6] разработали и осуществили 2-х стадийный процесс получения биодизельного топлива в СКФ условиях,

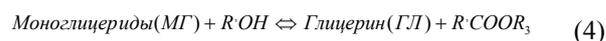
который получил название «Saka - Dadan процесс». Сущность этого метода заключается в том, что процесс проходит в 2 этапа: 1 этап- гидролиз растительного масла в субкритической воде при температуре 270 °С и давлении 10МПа в течение 20 минут и 2 этап – этерификация при тех же параметрах. В 1 этапе триглицериды жирных кислот в субкритической воде разделяются на глицерин и жирные кислоты. Во 2 этапе жирные кислоты вступают в реакцию с метанолом в СКФ условиях и в результате реакции получают эфиры жирных кислот и вода. Основное преимущество 2-х стадийного процесса - снижение параметров проведения реакции – температуры и давления. Это явление можно объяснить следующим образом: поскольку вода, как и метанол, в сверхкритических условиях для метанола так же ионизируется, она тоже приобретает кислотные свойства и становится кислотным катализатором, более сильным, чем метанол. Поэтому конверсия метиловых эфиров может достигать до 100%. Таким образом, присутствие воды положительным образом воздействует на образование метиловых эфиров при трансэтерификации триглицеридов и этерификации жирных кислот в сверхкритических условиях.

Исследователями [6] сверхкритической флюидной трансэтерификации было обнаружено, что сверхкритический метанол образует однофазную в противоположность 2-х фазной природе смеси метанол - масло, имеющей место при окружающих условиях. По мнению авторов, это стало возможно благодаря уменьшению диэлектрической постоянной метанола в сверхкритическом состоянии. Реакция была проведена в очень короткое время за 2-4 минуты. В данном способе предварительные и после - реакционные процессы прошли намного проще и без получения больших объёмов сточных вод, как это имеет место в каталитическом процессе.

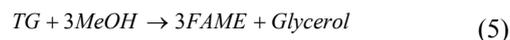
Основная идея СКФ технологий заключается в существовании взаимосвязи между давлением и температурой и их влиянием на теплофизические свойства растворителя (метанола), такие как диэлектрическая константа, вязкость, удельный вес и полярность. Например, степень ионизации, которая является важным показателем в химической реакции, может быть повышена при увеличении давления. Таким образом, метанол в добавок к своему воздействию как реагента, выполняет роль кислотного катализатора. Плюс к этому, диэлектрическая постоянная метанола сильно изменяется, приближаясь к диэлектрической постоянной растительного масла, что позволяет образовываться гомогенной смеси в сверхкритических условиях [7].

Таким образом, многочисленные исследования показали, что достоинство метода состоит в том, что реакция сверхкритической флюидной трансэтерификации может проходить без катализатора, имеет упрощенный процесс очистки и разделения продуктов реакции и более высокий выход.

Кинетика реакции сверхкритической трансэтерификации рассматривается в ряде работ, посвященных получению биодизельного топлива в сверхкритических условиях. Так в работе [8], опубликованной в 2008 году, исследована кинетика трансэтерификации пальмового масла в сверхкритических условиях с учётом результатов, полученных другими авторами. Трансэтерификация пальмового масла есть ряд последовательных и обратимых реакций (2-4), где каждый шаг обратимый и при этом получается 1 моль МЭЖК:



В этой работе [8] метанол был использован в избытке более чем в 15 раз стехиометрически требуемого. Поэтому, первая реакция становится доминирующей и каждый шаг реакции может считаться как необратимая реакция. Реакция трансэтерификации триглицеридов (ТГ) имеет следующий вид:



Скорость расхода триглицеридов (моль/дм<sup>3</sup>):

$$-r_{\text{TG}} = -\frac{dC_{\text{TG}}}{dt} = kC_{\text{TG}}^a C_{\text{MeOH}}^b \quad (6)$$

где  $C$  – концентрация компонентов (моль/дм<sup>3</sup>),  $t$  – время (с),  $k$  – константа кинетической скорости,  $a$  и  $b$  – реакционные порядки для ТГ и метанола.

В ходе реакции 1 моль ТГ реагирует с 3 молями метанола и получается 3 моли МЭЖК.

Скорость получения МЭЖК при трансэтерификации ТГ имеет следующий вид:

$$r_{\text{FAME}} = \frac{dC_{\text{FAME}}}{dt} = -3\frac{dC_{\text{TG}}}{dt} = 3kC_{\text{TG}}^a C_{\text{MeOH}}^b \quad (7)$$

Если потери при пиролизе или разложении пальмового масла или биодизельного топлива незначительны, конверсия пальмового масла может быть представлена как мольное отношение получаемого МЭЖК и загруженного (исходного) ТГ:

$$X = 1 - \frac{C_{\text{TG}}}{C_{\text{TG},0}} = 1 - \frac{C_{\text{TG},0} - C_{\text{FAME}}/3}{C_{\text{TG},0}} = \frac{C_{\text{FAME}}}{3C_{\text{TG},0}} \quad (8)$$

Конверсия может быть представлена массой фракции или содержанием МЭЖК в биодизельном образце:

$$X = \frac{C_{\text{FAME}}}{3C_{\text{TG},0}} = \frac{m_{\text{FAME}}/M_{\text{FAME}}}{3m_{\text{TG},0}/M_{\text{TG}}} = \frac{m_{\text{FAME}}/3M_{\text{FAME}}}{m_{\text{TG},0}/M_{\text{TG}}} \approx \frac{m_{\text{FAME}}}{m_{\text{TG},0}} \approx \text{содержание МЭЖК} \quad (9)$$

где  $M$  – молекулярный вес (г/моль),  $m$  – масса (г).

Как показано выше конверсия может быть получена из содержания МЭЖК без анализа концентрации ТГ. Энергия активации ( $E_a$ ) и предэкспоненциальный множитель ( $A$ ) были введены в уравнение (9):

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_{TG}^a C_{MeOH}^b, \quad (10)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль К),  $T$  – температура (К).

Интегрирование уравнения (10) по времени реакции  $\tau$  даёт следующее уравнение:

$$C_{TG}(\tau) = -\int_0^{\tau} A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_{TG}^a C_{MeOH}^b dt \quad (11)$$

Правая сторона уравнения (11) может быть интегрирована с первоначальными условиями при  $t = 0$ :

$$C_{TG} = C_{TG,0}, C_{MeOH} = C_{MeOH,0} \quad (12)$$

Содержание МЭЖК (%) в этой работе были измерены согласно европейского стандарта на биодизельное топливо EN14103:2003 при различных условиях реакции. Экспериментальные варьируемые параметры были температура, время реакции и начальная концентрация ТГ и метанола. Из набора экспериментальных данных, неизвестные параметры, такие как реакционные порядки, предэкспоненциальный множитель и энергия активации были подогнаны. Алгоритм Levenberg-Marquardt был использован для расчета параметров и минимизации суммы квадрата ошибки (SSQ), которая находится следующим образом (exp и pred – экспериментальная и предсказанная величины):

$$SSQ = \sum_{n=1}^{N_{exp}} (X_{exp} - X_{pred})^2, \quad (13)$$

$$X_{pred}(\tau) \equiv 1 - \frac{C_{TG}(\tau)}{C_{TG,0}} \quad (14)$$

Конверсия ТГ была предсказана уравнением (14) после интегрирования уравнения (11). Это значение и полученные экспериментальные значения были использованы для расчета SSQ в уравнении (13). Подпрограмма `mrqmin` была использована для минимизирования SSQ. Интегрирование уравнения (11) было проведено по схеме 4 порядка Рунге-Кутты с начальными условиями. Всего 58 экспериментальных данных, полученных при трансэтерификации пальмового масла, были использованы для данных расчетов.

Сравнение результатов на графике показало хорошее схождение между экспериментальными и предсказанными концентрациями МЭЖК. Коэффициент определения  $r^2$  был 0,9578 и это указывает, что 95,78% первоначального предсказанного были подтверждены моделью. Экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнением скорости реакции:

$$\frac{dC_{TG}}{dt} = -(4,3376 \times 10^5) \times \exp\left(-\frac{1,0527 \times 10^5}{RT}\right) \cdot C_{TG}^{0,9565} \cdot C_{MeOH}^{1,0493} \quad (15)$$

Авторы [8] отмечают, что KusdianauSakarассчитали константу кинетической скорости для трансэтерификации рапсового масла с использованием CM, применив интегральный метод. Они предположили реакцию 1-го порядка для неметиловых эфиров, таких как ТГ, ДГ, МГ и глицерин и не представили энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Авторы [8] рассчитали кинетические параметры из значений константы кинетической скорости, имеющих в литературе. Энергия активации была около 20 КДж/моль для значений выше 300°C и 16,7 КДж/моль для значений ниже 270°C.

Авторы [8] отмечают, что Diasakou и др. исследовали СКФ трансэтерификацию соевого масла при 220-235°C и представили два рода энергии активации для каждого шага реакции (7,8). Энергия активации была 117 КДж/моль для перехода ТГ в ДГ и 128 КДж/моль для перехода ДГ в МГ. Stamenkovic и др. [9] изучили кинетику метанолиза подсолнечного масла при низких температурах с щелочным катализатором. Были исследованы два вида схем реакции - обратимые и необратимые, энергия активации составила 53,5 КДж/моль для необратимой реакции.

В обзорной работе [10] отмечено, что уравнения скорости реакции трансэтерификации были впервые предложены Diasakou в 1998 и упрощены Kusdiana и Saka в 2001г. При избытке метанола, метанольная концентрация принята постоянной в течение реакции, поэтому упрощенное уравнение есть псевдо-первый порядок относительно к концентрации триглицерида. Константы скорости реакции для трансэтерификации рапсового масла при температуре от 200 до 487°C увеличиваются четко при 280°C [11]. Автор Hegel [12] нашел подобный результат, используя соевое масло и объяснил, что четкое увеличение было благодаря переходу от 2-х фазного состояния к 1 фазному. Развитие трансэтерификации соевого масла в температурном диапазоне 210-280°C показало, что константы скорости четко увеличиваются при критической температуре метанола (239°C) [13].

Авторы He и другие [13] изучили действие давления на конверсию в диапазоне 239-280°C и изменили уравнение Аррениуса (6), включив параметр давление:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E^\ddagger + P\Delta V^\ddagger}{RT}\right), \quad (16)$$

где  $k, k_0, E^\ddagger, \Delta V^\ddagger, P, R$  и  $T$  - константа скорости, предэкспоненциальный множитель, энергия активации, объем активации реакции, давление, универсальная газовая постоянная и температура.

По мнению авторов, измененное уравнение Аррениуса (16) точнее оценивает константу скорости реакции СКФ трансэтерификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант ОФИ-М № 13-03-12078).

## 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. технолог. ун-та, 9, 62-63(2012).
3. В.В. Слюсаренко, Problemeleenergeticiregionale, №3(14), С. 36-42(2010).
4. D. Kusdiana, S.Saka, 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, 5-9 June 2000, Vol.1.
5. D. Kusdiana, S. Saka, 5th International Biomass Conference of the Americas, Orland, FL, USA, 2001.
6. D. Kusdiana, S. Saka, Applied Biochem, Biotechnol, 781-791.
7. <http://www.ideasandmoney.ru/Ppt/Details/29773>
8. Eun-Seok Song, Jung-won Lim, Hong-Shik Lee, Youn-Woo Lee, J. of Supercritical Fluids, 44, 356-363(2008).
9. O.S. Stamenkovic, Z.B. Todorovic, M.L. Lazic, V.B. Veljkovic, D.U. Scala, Bioresour. Technol., 99, 1131-1140 (2008).
10. R. Sawangkeaw, K. Bunyakiat, S. Ngamprasertsith, J. of Supercritical Fluids, 55, 1-13(2010).
11. D. Kusdiana, S. Saka, Fuel, 80, 693-698(2001).
12. P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda, E.A. Brignole, Industrial & Engineering Chemistry Research, 46, 6360-6365(2007).
13. H. He, S. Sun, T. Wang, S. Zhu, Journal of the American Oil Chemists Society, 84, 399-404(2007).

---

© **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; **О. А. Лонцаков** - канд. техн. наук, доц. той же кафедры; **Ф. М. Гумеров** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, gum@kstu.ru