

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: (1) 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°C, 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°C 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 происходят 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 0C 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: (2) (3) (4) 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: (5) Скорость расхода триглицеридов (моль/дм³): , (6) где C – концентрация компонентов (моль/дм³), 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: (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: (8) Конверсия может быть представлена массой фракции или содержанием МЭЖК в биодизельном образце: , (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): , (10) где R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль К), T –температура (К). Интегрирование уравнения (12) по времени реакции t даёт следующее уравнение: (11) Правая сторона уравнения (11) может быть интегрирована с первоначальными условиями при $t = 0$: (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): , (13) (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- Кутта 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: (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 Не и другие [13] изучили действие давления на конверсию в диапазоне 239-280°C и изменили уравнение Аррениуса (6), включив параметр давление: , (16) где k – константа скорости, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, V_a – объем активации реакции, P – давление, R – универсальная газовая постоянная и T – температура. По мнению авторов, измененное уравнение Аррениуса (16) точнее оценивает константу скорости реакции СКФ трансэтерификации.