

УДК 662.75

КИНЕТИКА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ РАПСОВОГО МАСЛА НА ГЕТЕРОГЕННОМ БАРИЙ-АЛЮМООКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ С УЧЕТОМ ДАВЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

© 2013 г. **С.Г. Заварухин**¹,
А.С. Иванова¹,
Р.Г. Кукушкин²,
М.Ю. Лебедев¹,
А.Н. Симонов¹,
О.В. Шерстюк¹,
В.А. Яковлев¹,
Л.И. Трусов³

¹ Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

³ ООО «Ассоциация “Аспект”», г. Москва

Введение

В последние годы большое внимание уделяется каталитическим методам переработки возобновляемого сырья с целью получения моторных топлив различного назначения. Особое место занимает биодизель — моторное топливо, представляющее собой смесь сложных эфиров карбоновых кислот и являющееся экологически приемлемым заменителем традиционных дизельных топлив из нефти. Стандарты Евросоюза позволяют использовать биодизель в качестве существенной добавки (до 20 %) к дизельному топливу нефтяного происхождения. Биодизель получают путем переэтерификации легкими спиртами растительных масел, отработанных животных жиров, липидов микроводорослей, тало-

вого масла и другого растительного сырья [1, 2]. Обзор исследований и разработок в области получения биодизеля приводится в [3, 4].

В настоящее время биодизель производят в промышленных масштабах с использованием гомогенных щелочных или кислотных катализаторов. Однако использование гомогенных катализаторов имеет ряд недостатков. Так, в целях предотвращения образования мыла необходимо проводить предварительную очистку от свободных жирных кислот и глубокую осушку исходного сырья. Трудоемкими и затратными являются также стадии нейтрализации гомогенного катализатора и последующей отмывки и сушки полученного биодизеля. В связи с этим большой интерес вызывают технологии получения биодизеля с использованием гетерогенных катализаторов (см., например, обзоры [4—12]).

Кинетике переэтерификации растительных масел, необходимой для создания промышленных технологий, посвящено достаточно много работ, причем исследовали процессы как с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов, так и без катализатора. Несмотря на общность химических реакций переэтерификации во всех этих случаях, следует тем не менее отметить различия физического характера для вышеуказанных процессов. Так, переэтерификацию с гомогенным катализатором проводят, как правило, в условиях, когда все компоненты находятся в жидкой фазе и давление в реакторе не влияет на процесс переэтерификации. При

Заварухин С.Г. — канд. техн. наук, науч. сотрудник Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 326-96-58. E-mail: zsg@catalysis.ru

Иванова А.С. — д-р хим. наук, зав. лабораторией того же института. Тел.: (383) 326-97-72. E-mail: iva@catalysis.ru

Кукушкин Р.Г. — мл. науч. сотрудник Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 326-96-52. E-mail: roman@catalysis.ru

Лебедев М.Ю. — мл. науч. сотрудник института катализа СО РАН. Тел.: (383) 326-96-55. E-mail: lebedev@catalysis.ru

Симонов А.Н. — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-95-07. E-mail: san@catalysis.ru

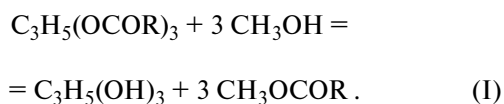
Шерстюк О.В. — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. E-mail: sherstuk@catalysis.ru

Яковлев В.А. — канд. хим. наук, зав. лабораторией того же института. Тел.: (383) 330-62-54. E-mail: yakovlev@catalysis.ru

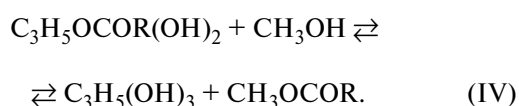
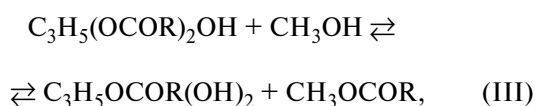
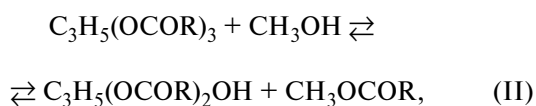
Трусов Л.И. — д-р, техн. наук, генеральный директор ООО «Ассоциация “Аспект”». Тел.: (495) 434-80-91. E-mail: aspect@aspect.ru

использовании гетерогенного катализатора, а также при некаталитической переэтерификации спирты (обычно метанол) могут находиться в газообразном состоянии и их парциальное давление может существенно влиять на скорость протекающих реакций. При проведении процесса в сверхкритических условиях по метанолу давление в реакторе также оказывает влияние на процесс переэтерификации.

Кинетику переэтерификации растительных масел с использованием гомогенных катализаторов рассматривали в работах [13–19]. Брутто-реакция переэтерификации растительного масла, являющегося смесью триглицеридов жирных кислот, метанолом с образованием метиловых эфиров и глицерина имеет вид



Согласно кинетическим исследованиям механизм реакции (I) включает в себя три последовательные обратимые реакции с образованием промежуточных соединений — диглицеридов и моноглицеридов жирных кислот [13]:



В работах [13, 14, 18, 19] для использованных гомогенных катализаторов определены кинетические константы всех вышеуказанных стадий. В работах [15–17] использовали упрощенные кинетические схемы. Так в [15] в механизме (II)–(IV) пренебрегали обратными реакциями и каждой реакции приписывали второй порядок по глицеридам, в [16] использовали одну реакцию первого порядка по триглицериду и первого по метанолу, а в [17] в стадии (IV) пренебрегали обратной реакцией.

Кинетику некаталитической переэтерификации растительных масел как в докритических, так и в сверхкритических условиях по метанолу исследовали в [20–23]. Эксперименты проводили в автокла-

ве при различных температурах: в [20] — при 220 и 235 °C; в [21] — в диапазоне температур 200–500 °C; в [22] — при 210–280 °C; в [23] — при 250–310 °C. Экспериментальные данные описывали на основе упрощенных кинетических моделей: в [20] — три необратимые реакции первого порядка по глицеридам, в [21, 22] — одна необратимая реакция первого порядка по триглицериду, в [23] — одна необратимая реакция, кажущийся порядок которой по концентрации триглицерида менялся в зависимости от температуры от 1,2 до 1,7.

Кинетику гетерогенной переэтерификации исследовали в работах [24–35]. В [24] изучали модельную реакцию метанолиза этилацетата на катализаторе MgO в диапазоне температур 10–60 °C при атмосферном давлении. Предложена кинетическая модель реакции на основе механизма Или–Ридила. Аналогичный подход использовали при моделировании переэтерификации триолеина [25]. В [26, 27] проведены исследования кинетики переэтерификации соевого масла для ряда металлооксидных катализаторов при температурах 100 и 215 °C в реакторе закрытого типа (автоклаве). Обработку данных проводили в рамках формального подхода на основе одной необратимой реакции. В [26] наибольшую активность показал катализатор BaO, для которого найденные порядки реакции по концентрациям реагентов составили: 2 по концентрации триглицерида и 1 по концентрации метанола. В [27] для катализатора Na–Si–La порядки реакции составили: 1 по концентрации триглицерида и 2 по концентрации метанола. В [28] исследовали в автоклаве переэтерификацию трибутирина метанолом на гидротальците Mg–Al при температуре 60 °C. При обработке данных использовали кинетическую модель с тремя необратимыми реакциями псевдопервого порядка по концентрациям глицеридов. В [29] переэтерификацию на катализаторе Mg(OCH₃)₂ проводили в диапазоне температур 50–65 °C в реакторе закрытого типа. В кинетической модели выделены три области по времени реакции: сначала процесс контролируется массообменом внутри катализатора, потом протекает в кинетической области необратимой реакции псевдовторого порядка по триглицериду и затем в кинетической области обратимой реакции (I) вблизи равновесия. В [30] эксперименты проводили в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора Ca(C₃H₇O₃)₂/CaCO₃ при температурах 40, 50 и 60 °C. Предложена кинетическая модель на основе механизма Ленгмюра–Хиншельвуда, в кото-

ром за скоростьопределяющую стадию принята обратимая реакция взаимодействия адсорбированных на катализаторе триглицерида и метанола. В [31] обработку данных, полученных при переэтерификации соевого масла метанолом в автоклаве при 65 °С, проводили на основе одной необратимой реакции псевдопервого порядка по концентрации триглицерида с учетом массообмена на границах масло — метанол и метанол — катализатор. В [32] исследования проводили в проточном реакторе со стационарным слоем гидротальцита в диапазоне температур 40—60 °С с использованием изопропилового эфира как растворителя триглицерида и метанола. Для описания кинетики переэтерификации предложена модель на основе механизма Или—Ридила, в которой скоростьопределяющей стадией является реакция триглицерида с адсорбированным на катализаторе метанолом. В [33] исследовали кинетику процесса получения биодизеля из отработанного масла на твердых кислотных катализаторах при температурах 180—220 °С. При обработке данных использовали псевдогомогенную модель, включающую четыре обратимые реакции первого порядка по каждому компоненту.

В предыдущей работе авторов данной статьи [34] эксперименты проводили в проточном реакторе со стационарным слоем барий-алюмооксидного катализатора, прокаленного при 700 °С (Ba-Al-O^{700}), при температурах 200—260 °С и давлении 2 МПа. При этом метанол в реакторе находился в газообразном состоянии. Результаты экспериментов были обработаны с использованием упрощенной кинетической модели с одной необратимой реакцией псевдопервого порядка по концентрации триглицерида. Было установлено, что учет изменения объема жидкой фазы вследствие химической реакции, которое не превышало 15 %, лишь незначительно влияет на кинетические параметры модели. При обработке данных без учета изменения объема жидкой фазы использовали следующие зависимости:

$$w = kC, \quad (1)$$

$$x = [1 - \exp(-kt)]100, \quad (2)$$

$$k = A \exp[-(E/RT)], \quad (3)$$

где w — скорость превращения триглицерида, отнесенная к единице объема реактора, заполненного катализатором [моль/(л·ч)]; k — кажущаяся константа скорости реакции псевдопервого порядка (ч^{-1}); C — концентрация триглицерида (моль/л); x — конверсия рапсового масла (%), A — предэкспоненци-

альный множитель (ч^{-1}); E — энергия активации (Дж/моль); R — универсальная газовая постоянная [$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$]; T — температура (К), t — время контакта (ч), которое рассчитывали по формуле

$$t = V/Q, \quad (4)$$

где V — объем слоя катализатора (мл), Q — расход масла (мл/ч) при температуре реакции. При расчете расхода масла при температуре T учитывали объемное расширение масла

$$Q = Q_0 [1 + \alpha(T - T_0)], \quad (5)$$

где Q_0 — расход масла (мл/ч) при температуре $T_0 = 293 \text{ К}$; α — коэффициент объемного расширения масла ($\alpha = 0,721 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$).

В результате обработки экспериментальных данных были получены значения $\ln A = 8,49$, $E = 32,1 \text{ кДж/моль}$.

В работе [35] переэтерификацию соевого масла проводили в автоклаве при температуре 45—65 °С на катализаторе CsF/CaO . Кинетическая модель включала одну обратимую реакцию (I) с первым порядком реакции по каждому компоненту.

Большая часть работ по кинетике гетерогенной переэтерификации относится к случаю, когда метанол находился в жидком состоянии. В работах [26, 27, 34—38] использовали метанол в газообразном или сверхкритическом состоянии, но целью работ не являлось исследование влияния парциального давления метанола на процесс переэтерификации.

Влияние парциального давления метанола на процесс переэтерификации изучали только в отсутствие катализатора в работах [22, 39]. В [22] переэтерификацию соевого масла проводили в автоклаве при температуре 280 °С и изменении давления метанола в диапазоне от 8,7 до 36 МПа. При повышении давления от 8,7 до 15,5 МПа наблюдался заметный рост выхода эфиров, в диапазоне давлений от 15,5 до 25 МПа рост замедлялся, а при давлении более 25 МПа выход эфиров практически не менялся. Кинетическое описание проводили на основе одной реакции псевдопервого порядка по концентрации триглицерида, а влияние давления метанола учитывали на основе теории переходного состояния путем введения зависимости константы скорости реакции от давления метанола согласно выражению $k = A \exp\{-(E^\ddagger + P\Delta V^\ddagger)/RT\}$, где $V^\ddagger$ — активационный объем реакции. В [39] влияние парциального давления метанола исследовали в проточном реакторе при температуре 300 °С и давлении 10—40 МПа.

При увеличении давления метанола наблюдался небольшой рост выхода эфиров.

Таким образом, анализ опубликованных работ по исследованию кинетики переэтерификации позволяет сделать вывод, что предложено много различных кинетических моделей и в ряде случаев процесс переэтерификации удовлетворительно описывали на основе упрощенных моделей. При этом при использовании гетерогенного катализатора вопрос о влиянии парциального давления метанола на конверсию масла не исследовали. В связи с этим целью настоящей работы было исследование влияния парциального давления метанола на конверсию рапсового масла при переэтерификации на гетерогенном катализаторе. Опыты по влиянию давления метанола проводили с использованием барий-алюмооксидного катализатора, прокаленного при температуре 1200 °С (Ba-Al-O^{1200}). Данные были обработаны на основе кинетической модели с одной необратимой реакцией второго порядка (первого порядка по маслу и первого порядка по метанолу). Результаты обработки были обобщены на катализатор Ba-Al-O^{700} , для которого в данной работе были проведены также ресурсные испытания. Настоящая работа является продолжением работ [34, 38, 40].

Экспериментальная часть

Чтобы приблизиться к промышленным условиям проведения процесса переэтерификации в экспериментах использовали технический метанол (г. Томск, Россия) и рапсовое масло (Алтай, Россия). Согласно ^{13}C -ЯМР-спектроскопии рапсовое масло имело следующий состав, мас. %: триглицериды жирных кислот — 95,5, диглицериды — 0,6, свободные жирные кислоты — 3,4, влагосодержание — 0,5. Жирные кислоты, входящие в состав триглицеридов рапсового масла, указаны в таблице.

В качестве гетерогенных катализаторов использовали барий-алюмооксидные образцы с соотношением компонентов, характерным для структуры гексаалюмината — BaAl_2O_9 . Катализаторы были получены осаждением растворов азотнокислых солей алюминия и бария концентрированным водным раствором гидрокарбоната аммония при постоянных значениях pH 7,5–8,0 и температуры 70 °С с последующим старением при этих же условиях в течение 2 ч. После этого суспензию отфильтровывали, осадок промывали горячей дистиллированной водой и сушили сначала на воздухе при комнат-

Жирные кислоты, входящие в состав триглицеридов рапсового масла

Кислота	Структура*	Мас. %
Стеариновая	18 : 0	6
Олеиновая	18 : 1	63
Линолевая	18 : 2	19
Линоленовая	18 : 3	12

* Число атомов углерода : число двойных связей.

ной температуре в течение дня, а затем при 110 °С в течение 12–14 ч. Прокалку образцов проводили в течение 4 ч в муфельной печи в токе воздуха при температурах 700 и 1200 °С. Физико-химические и каталитические свойства полученных таким образом катализаторов приведены в работах [34, 38, 40].

Каталитические эксперименты по получению биодизеля проводили на проточной установке (рис. 1), состоящей из блоков подачи рапсового масла и метанола, проточного обогреваемого реактора с неподвижным слоем катализатора, обогреваемого регулятора давления «до себя» для поддержания постоянного давления в реакторе и сепаратора для сбора жидких продуктов реакции. Реактор был изготовлен из нержавеющей стали и имел внутренний диаметр 14 мм. Объем слоя катализатора, загружаемого в реактор, составлял 5 мл, размер частиц катализатора — 0,25–0,5 мм, движение рапсового масла и метанола в реакторе — снизу вверх. В сепараторе поддерживалась постоянная температура 70 °С. Эксперименты проводили при температуре

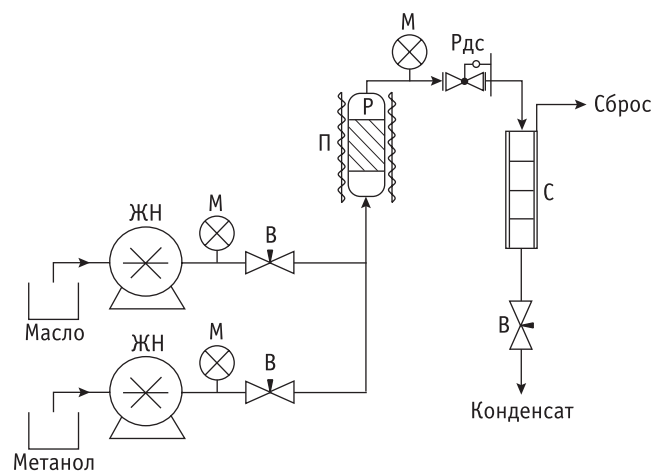


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

ЖН — жидкостный насос; М — манометр; В — вентиль; П — печь; Р — реактор с неподвижным слоем катализатора; Рдс — редуктор давления «до себя»; С — сепаратор

200 °С, давлении 0,1–2,5 МПа и расходе рапсового масла 10 мл/ч (при 20 °С). Удельный расход рапсового масла (отношение расхода масла к объему катализатора) при этом составлял 2 ч^{-1} . Расход метанола рассчитывали, исходя из мольного соотношения метанол : масло = 9 : 1. Расходы масла и метанола задавали непосредственно жидкостными насосами с периодическим контролем с помощью мерного цилиндра и секундомера. При вышеуказанных условиях экспериментов метанол находился в газообразном состоянии, а масло, эфиры и глицерин — в жидком. Первую пробу жидкости из сепаратора отбирали через 1–3 ч после начала реакции, затем пробы отбирали через каждый час. Для каждого режима проводили от трех до шести измерений, по которым рассчитывали среднее значение.

Содержание триглицеридов жирных кислот определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе Милихром А-02 («Эконова», Россия), оснащенном микроколоной ProntoSIL-120-5-C18 AQ (25×2 мм) и УФ-детектором. Для удаления остатков метанола из анализируемых образцов рапсового масла непосредственно перед анализом образцы прогревали в течение 1 ч при 70 °С. После этого образцы охлаждали и навеску пробы массой 75 мг растворяли в 530 мг (600 мкл) тетрагидрофурана. В качестве стандарта использовали исходное рапсовое масло, пробу которого готовили для анализа аналогичным образом. Объем анализируемой пробы — 1 мкл. Элюент А — 100 об.% ацетонитрил (Ос. ч., сорт 0). Элюент Б — 45 об.% гексана (Ос. ч., сорт 1) и 55 об.% изопропанола (Ос. ч.). Анализ проводили со скоростью элюирования 150 мкл/мин в градиентном режиме, линейно изменяя содержание элюента Б от 30 до 33 об.% в течение 22 мин. Температуру колонки во время анализа поддерживали постоянной и равной 45 °С. Перед анализом каждой пробы колонку регенерировали. Регистрацию отклика проводили на длине волны 214 нм. Содержание диглицеридов и моноглицеридов не определяли.

Кинетическая модель

Учитывая, что для прикладных целей можно ограничиться упрощенными кинетическими моделями, обработку экспериментальных данных, как и в работе [34], проводили при следующих допущениях.

1. Принимали, что концентрация метанола в жидкой фазе не меняется вдоль реактора. Данное

допущение основывается на том, что на входе в реактор метанол подавали в трехкратном избытке по сравнению со стехиометрическим количеством по брутто-реакции (I) и согласно оценкам работы [34] процесс растворения метанола в рапсовом масле протекает намного быстрее химического процесса переэтерификации рапсового масла.

2. Процесс упрощенно рассматривали как брутто-реакцию (I), не учитывая промежуточные соединения, так как кинетические исследования гомогенной переэтерификации [13–19] свидетельствуют о малости концентраций диглицеридов и моноглицеридов по сравнению с суммой концентраций триглицеридов и глицерина.

3. Для реакции (I) пренебрегали обратной реакцией, так как равновесие в системе сильно смещено в сторону образования эфиров.

4. Порядок реакции по концентрации триглицерида принимали, как и в работах [14, 17–19, 34], равным единице.

5. Порядок реакции по давлению метанола принимали также равным единице, что обосновывается тем, что концентрация метанола в жидкой фазе согласно закону Генри пропорциональна парциальному давлению метанола и при исследовании переэтерификации в жидкой фазе в ряде работ [24, 26, 30, 32] порядок прямой реакции по метанолу был равным единице.

6. В качестве модели реактора использовали одномерный изотермический реактор идеального вытеснения без изменения объема реакционной смеси.

Таким образом, принимали, что процесс переэтерификации рапсового масла протекает в кинетической области и описывается одной необратимой реакцией второго порядка, скорость которой имеет вид

$$w = k_1 CP, \quad (6)$$

где w — скорость реакции, отнесенная к единице объема реактора, заполненного катализатором, [моль/(л·ч)]; k_1 — эффективная кажущаяся константа скорости реакции ($\text{МПа}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$); C — концентрация триглицерида (моль/л); P — давление метанола (МПа).

С учетом того, что давление метанола и его концентрация в жидкой фазе не меняются вдоль реактора, выражение для конверсии триглицерида имеет вид

$$x = [1 - \exp(-k_1 Pt)]100, \quad (7)$$

где t — время контакта, рассчитанное по зависимостям (4) и (5).

Значение константы скорости реакции k_1 , входящее в выражение (7), определяли методом наименьших квадратов путем сравнения экспериментальных данных по конверсии рапсового масла с данными, рассчитанными по зависимости (7). При этом минимизировали следующую целевую функцию:

$$F(k_1) = \sum_i [x_i - x(P_i, k_1)]^2, \quad (8)$$

где x_i и $x(P_i, k_1)$ — соответственно экспериментальные и расчетные значения конверсии рапсового масла для i -й экспериментальной точки.

Все расчеты были выполнены с использованием программы Mathcad.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные по конверсии рапсового масла с указанием среднеквадратичного отклонения экспериментальных данных в зависимости от давления метанола представлены точками на рис. 2.

Как видно из рисунка, конверсия масла увеличивается с ростом давления метанола.

В результате обработки данных было получено $k_1 = 1,125 \pm 0,14 \text{ МПа}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Из сравнения экспериментальной и расчетной зависимостей конверсии рапсового масла от давления метанола (см. рис. 2) видно, что в первом приближении при описании кинетики процесса переэтерификации скорость превращения триглицеридов, действительно, можно рассчитывать по зависимости (6).

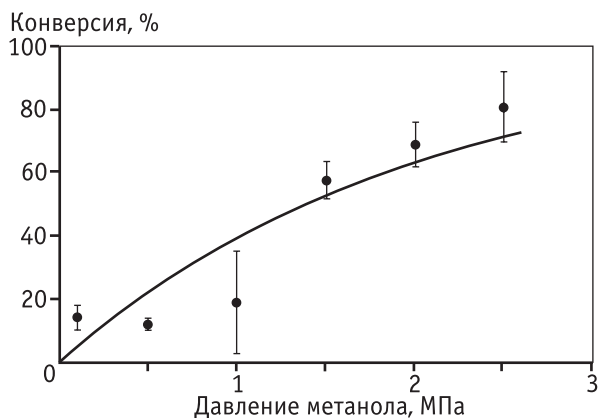


Рис. 2. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) зависимости конверсии рапсового масла от парциального давления метанола для катализатора Ва-Al-O¹²⁰⁰ при температуре 200 °С и удельном расходе масла 2 ч⁻¹

В работе [34] для катализатора Ва-Al-O⁷⁰⁰ эксперименты были проведены при одном давлении, равном 2 МПа, и различных временах контакта и температурах. При обработке данных давление метанола фактически было включено в предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции. Естественно предположить, что зависимость (6) справедлива и для катализатора Ва-Al-O⁷⁰⁰. Сравнивая зависимости (1) и (6) и выделяя давление метанола из предэкспоненциального множителя зависимости (1), можно получить для катализатора Ва-Al-O⁷⁰⁰ выражение для скорости реакции в зависимости от температуры, давления метанола и концентрации триглицерида

$$w = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{P}{2} C. \quad (9)$$

Соответственно при парциальном давлении метанола 2 МПа выражение (9) переходит в (1). Сравнивая (6) и (9), получим

$$k_1 = \frac{A}{2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = A_1 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (10)$$

где $A_1 = A/2 = \exp(8,49)/2 = 2,43 \cdot 10^3 \text{ МПа}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Таким образом, для катализатора Ва-Al-O⁷⁰⁰ на основании зависимостей (7) и (10) можно рассчитывать конверсию рапсового масла в зависимости от температуры, давления и времени контакта.

Для оценки влияния внутренидиффузионного торможения в порах катализатора был рассчитан параметр Тиле ψ

$$\psi = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{k}{D_{ef}}}, \quad (11)$$

где d — размер частиц катализатора; D_{ef} — эффективный коэффициент диффузии компонента в порах катализатора; k — константа скорости реакции псевдопервого порядка по субстрату превращения, отнесенная к единице объема катализатора. При этом реакцию переэтерификации считали реакцией псевдопервого порядка и парциальное давление метанола вводили в константу скорости реакции. При расчете параметра Тиле были использованы следующие зависимости и допущения.

1. Константу k рассчитывали по формуле

$$k = A_1 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{P}{(1-\epsilon)3600}, \quad (12)$$

где A_1 и E — приведенные выше кинетические параметры; ϵ — порозность слоя катализатора ($\epsilon = 0,4$);

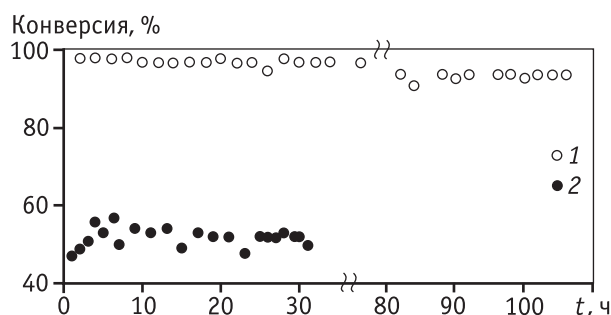


Рис. 3. Конверсия рапсового масла в зависимости от времени для катализатора Ba-Al-O⁷⁰⁰ при условиях: 1 – температура 250 °C, парциальное давление метанола 4 МПа, удельный расход масла 1 ч⁻¹; 2 – температура 200 °C, парциальное давление метанола 2 МПа, удельный расход масла 2 ч⁻¹

3600 — коэффициент пересчета часов в секунды. Давление метанола принимали максимальным ($P = 2,5$ МПа).

2. $D_{ef} = 0,1D$, где D — коэффициент диффузии одного компонента в другом [41].

3. В качестве оценки коэффициента диффузии D принимали значение коэффициента диффузии рапсового масла в биодизеле, которое является наиболее тяжелым компонентом реакционной смеси. Значение коэффициента диффузии рассчитывали методом Вильке–Ченга [42]. Необходимый для расчета мольный объем рапсового масла при нормальной температуре кипения рассчитывали методом Шредера [42], заменяя рапсовое масло триолеином. Вязкость биодизеля определяли путем экстраполяции экспериментальных данных, приведенных в [43], на основе корреляции Андраде [42].

Расчеты показали, что при изменении температуры от 200 до 260 °C параметр Тиле менялся от 0,42 до 0,49, при этом степень использования зерна составляла 98–99 %.

Катализатор Ba-Al-O⁷⁰⁰ был исследован на стабильность при температуре 200 °C, парциальном давлении метанола 2,0 МПа и удельном расходе масла 2 ч⁻¹ в течение 30 ч и при 250 °C, парциальном давлении метанола 4,0 МПа и удельном расходе масла 1 ч⁻¹ в течение 110 ч. На рис. 3 представлены зависимости конверсии рапсового масла от времени. Видно, что данный катализатор является стабильным в течение 30 ч работы, а при увеличении времени работы до 110 ч конверсия медленно уменьшается на несколько процентов. Средняя конверсия рапсового масла при данных условиях равнялась 52 % при 200 °C и 95 % при 250 °C. Расчетные значения кон-

версии масла по предложенной модели составили 46 % при 200 °C и 99 % при 250 °C, что вполне согласуется с данными, приведенными на рис. 3. Ресурсные испытания катализатора Ba-Al-O¹²⁰⁰ были проведены ранее в работе [40].

Заключение

Исследование влияния парциального давления метанола на процесс получения биодизеля путем переэтерификации рапсового масла метанолом в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора Ba-Al-O¹²⁰⁰ показало, что в исследованном диапазоне параметров (температура 200 °C, удельный расход масла 2 ч⁻¹, мольное соотношение метанол : масло = 9 : 1, парциальное давление метанола 0,1–2,5 МПа) конверсия рапсового масла значительно увеличивается с увеличением парциального давления метанола. Процесс переэтерификации можно описать на основе упрощенной псевдогомогенной кинетической модели с одной необратимой реакцией второго порядка (первого порядка по концентрации триглицерида и первого порядка по давлению метанола). Для катализатора Ba-Al-O¹²⁰⁰ определено значение константы скорости реакции при 200 °C, а для катализатора Ba-Al-O⁷⁰⁰ — значение предэкспоненциального множителя, что позволяет для последнего катализатора рассчитывать конверсию рапсового масла в зависимости от температуры, давления и времени контакта. Ресурсные испытания катализатора Ba-Al-O⁷⁰⁰, проведенные при температуре 200 °C и давлении 2,0 МПа в течение 30 ч и при температуре 250 °C и давлении 4,0 МПа в течение 110 ч, показали стабильную работу катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного контракта № 16.526.11.6003 Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.».

Литература

1. Demirbas A. Biodiesel. A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. London: Springer, 2008. P. 208.
2. The biodiesel handbook. ed.: Knothe G., Krahl J., Gerpen J.V. 2nd ed. Urbana: AOCS Press, 2010. P. 501.
3. Vasudevan P.T., Briggs M. // J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 2008. Vol. 35. P. 421.
4. Lam M.K., Lee K.T., Mohamed A.R. // Biotechnol. Adv. 2010. Vol. 28. P. 500.

5. *Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K.* // Bioresour. Technol. 2011. Vol. 102. P. 2151.
6. *Sharma Y.C., Singh B., Korstad J.* // Fuel. 2011. Vol. 90. P. 1309.
7. *Sharma Y.C., Singh B., Korstad J.* // Biofuels, Bioprod. Bioref. 2011. Vol. 5. P. 69.
8. *Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтияров В.И.* // Успехи химии. 2011. № 80. С. 955.
9. *Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Kim J., Fernando W.J.N.* // Appl. Cat., A. 2009. Vol. 363. P. 1.
10. *Lee D.-W., Park Y.-M., Lee K.-Y.* // Catal. Surv. Asia. 2009. Vol. 13. P. 63.
11. *Zabeti M., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K.* // Fuel Process. Technol. 2009. Vol. 90. P. 770.
12. *Di Serio M., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E.* // Energy Fuels. 2008. Vol. 22. P. 207.
13. *Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 1986. Vol. 63. P. 1375.
14. *Noureddini H., Zhu D.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 1997. Vol. 74. P. 1457.
15. *Darnoko D., Cheryan M.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 2000. Vol. 77. P. 1263.
16. *Foon C.S., May C.Y., Ngan M.A., Hock C.C.* // J. Oil Palm Research. 2004. Vol. 16. P. 19.
17. *Vicente G., Marténez M., Aracil J., Esteban A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 5447.
18. *Karmee S.K., Chandna D., Ravi R., Chadha A.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 2006. Vol. 83. P. 873.
19. *Narvaez P.C., Rincon S.M., Sanchez F.J.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 2007. Vol. 84. P. 971.
20. *Diasakou M., Louloudi A., Papayannakos N.* // Fuel. 1998. Vol. 77. P. 1297.
21. *Kusdiana D., Saka S.* // Fuel. 2001. V. 80. P. 693.
22. *He H., Sun S., Wang T., Zhu S.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 2007. Vol. 84. P. 399.
23. *Cheng J., Li Y., He S., Shen W., Liu Y., Song Y.* // Energy Sources. 2008. Vol. 30. P. 681.
24. *Dossin T.F., Reyniers M.F., Marin G.B.* // Appl. Cat., B. 2006. Vol. 61. P. 35.
25. *Dossin T.F., Reyniers M.F., Berger R.J., Marin G.B.* // Appl. Cat., B. 2006. Vol. 67. P. 136.
26. *Singh A.K., Fernando S.D.* // Chem. Eng. Technol. 2007. Vol. 30. P. 1716.
27. *Singh A.K., Fernando S.D.* // Energy Fuels. 2009. Vol. 23. P. 5160.
28. *Xi Y., Davis R.J.* // J. Catal. 2008. Vol. 254. P. 190.
29. *Huang K., Xu Q., Zhang S., Ren Z., Yan Y.* // Chem. Eng. Technol. 2009. Vol. 32. P. 1595.
30. *Hsieh L.-S., Kumar U., Wu J.C.S.* // Chem. Eng. J. 2010. Vol. 158. P. 250.
31. *Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S.* // J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114. P. 3750.
32. *Xiao Y., Gao L., Xiao G., Lv J.* // Energy Fuels. 2010. Vol. 24. P. 5829.
33. *Shu Q., Gao J., Liao Y., Wang J.* // Chin. J. Chem. Eng. 2011. Vol. 19. P. 163.
34. *Заварухин С.Г., Лебедев М.Ю., Симонов А.Н., Матвиенко Л.Г., Иванова А.С., Пармон В.Н., Систер В.Г., Шерстюк О.В., Бухтиярова М.В., Яковлев В.А.* // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 10. С. 14.
35. *Liu C.-C., Lu W.-C., Liu T.-J.* // Energy Fuels. 2012. Vol. 26. P. 5400.
36. *Furuta S., Matsushashi H., Arata K.* // Catal. Commun. 2004. Vol. 5. P. 721.
37. *McNeff C.V., McNeff L.C., Yan B., Nowlan D.T., Rasmussen M., Gyberg A.E., Krohn B.J., Fedie R.L., Hoyer T.R.* // Appl. Catal., A. 2008. Vol. 343. P. 39.
38. *Sherstyuk O.V., Ivanova A.S., Lebedev M.Y., Bukhtiyarova M.V., Matvienko L.G., Budneva A.A., Simonov A.N., Yakovlev V.A.* // Appl. Catal., A. 2012. Vol. 419—420. P. 73.
39. *Warabi C., Kusdiana D., Saka S.* // Appl. Biochem. Biotechnol. 2004. Vol. 115. P. 793.
40. *Ivanova A.S., Sherstyuk O.V., Bukhtiyarova M.V., Kukushkin R.G., Matvienko L.G., Plyasova L.M., Kaichev V.V., Simonov A.N., Yakovlev V.A.* // Catal. Commun. 2012. Vol. 18. P. 156.
41. *Бесков В.С., Сафронов В.С.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии. М.: Химия, 1999. С. 472.
42. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 592.
43. *Марков В.А., Девянин С.Н., Семенов В.Г., Шахов А.В., Багров В.В.* Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях. М.: ООО НИЦ «Инженер» (Союз НИО), ООО «Онико-М», 2011. С. 536.