ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2020, том 492–493, с. 55–58

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.063.61,66.091.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА БИОДИЗЕЛЯ В СУБКРИТИЧЕСКОМ МЕТАНОЛЕ

© 2020 г.
Академик РАН В. П. Мешалкин[1,2], В. Н. Сапунов[1], Р. А. Козловский[1], И. А. Козловский[1], М. С. Воронов[1,*]

Поступило 26.06.2020 г.
После доработки 21.07.2020 г.
Принято к публикации 29.07.2020 г.

Впервые экспериментально установлено, что для процесса некаталитического синтеза биодизеля зависимость парциального давления метанола от мольной доли метанола в рапсовом масле показывает явно выраженное отрицательное отклонение от закона Рауля. Исследование изменения парциального давления метанола при некаталитической реакции переэтерификации рапсового масла за 8 ч реакции при 220°C показало, что эффективность увеличения мольного избытка метанола уменьшается, а при более чем 10-кратном мольном избытке количество прореагировавшего метанола остается постоянным.

Ключевые слова: переэтерификация, метанол, рапсовое масло, некаталитический синтез

DOI: 10.31857/S2686953520040056

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных способов промышленного синтеза биодизеля алкоголизом натуральных жиров метанолом по реакции (1)

$$C_3H_5(-OOCR)_3 + 3CH_3OH \rightleftarrows C_3H_5(OH)_3 + 3CH_3OOCR \quad (1)$$

наиболее энергоэффективным является некаталитический процесс, не требующий включения в состав промышленной химико-технологической системы (ХТС) сложных стадий разделения продуктов реакции [1]. Основная проблема инжиниринга процесса обусловлена двухфазностью реакционной смеси. Эта проблема устраняется гомогенизацией смеси большим избытком сверхкритического метанола [2, 3]. Применение сверхкритических условий и большого избытка метанола (20–40-кратного, хотя по стехиометрии нужен всего трехкратный мольный избыток) соответствует принципам “зеленой” химии, т.к. позволяет отказаться от использования растворителей-гомогенизаторов [4, 5], однако, не в полной мере отвечает критериям энергоэффективности из-за жесткости технологического режима и необходимости рецикла избыточного количества метанола. Проведение синтеза при температурах ниже критической (513.15 K), т.е. в субкритическом метаноле, позволяет смягчить режим процесса [6]. Однако проблема большого избытка метанола остается.

Целью настоящего исследования впервые ставилось научно-обоснованное определение значений технологических параметров (температуры, мольного избытка метанола), позволяющих с высокой эффективностью проводить некаталитический синтез биодизеля из рапсового масла в субкритических условиях. Критерием эффективности выбрано изменение скоростей реакции расходования масла и суммарного образования биодизеля при увеличении избытка метанола с шестикратного (двукратного по стехиометрии) до 21- или 27-кратного (семи или девятикратного по стехиометрии) по отношению к маслу (далее соотношение мольного количества метанола и рапсового масла обозначено как MeOH : M).

Диапазоны варьирования технологических параметров определены в результате обзора ряда научных работ [7–12]. Фирма “BIOX” (Канада) для гомогенизации реакционной смеси в процессах некаталитического алкоголиза предлагает использовать в качестве сорастворителя продукт реакции – биодизель [7, 8]. С увеличением содержа-

[1] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
[2] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
**E-mail: mvoronoff@muctr.ru*

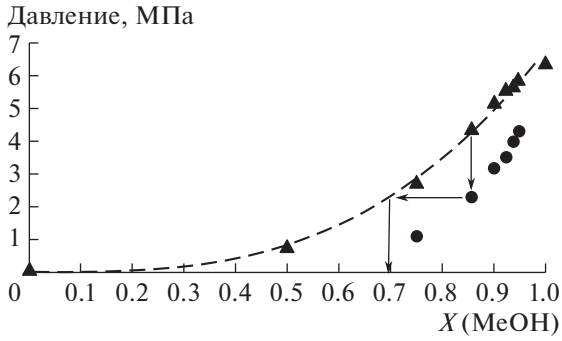

Рис. 1. Изменение давления в автоклаве в зависимости от мольной доли метанола *X*(MeOH) при метанолизе рапсового масла при 220°C. Символ (▲) соответствует начальному моменту реакции, (●) – моменту через 8 ч после начала реакции.

ния биодизеля в реакционной смеси растворимость метанола увеличивается, а при его массовой доле ≈70% смесь гомогенизируется при комнатной температуре [9].

При температурах ниже 200°C некаталитическая реакция практически не идет [10], тогда как в сверхкритических условиях (250–350°C, 35–60 МПа) она завершается за несколько минут [2, 11]. Повышение температуры позволяет уменьшить количество сорастворителя вплоть до его исключения [6]. Однако при высоких температурах происходит изомеризация природных *цис*-изомеров биодизеля в *транс*-эфиры (до 16–30%) [12], что ухудшает низкотемпературные свойства биодизеля.

Авторами впервые предложена оригинальная методика экспериментально-расчетного исследования влияния технологических параметров на эффективность некаталитического синтеза биодизеля в субкритическом метаноле.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали рафинированное пищевое рапсовое масло и метанол (99.9%), предоставленные фирмами Dorwil (Аргентина) и Sigma–Aldrich (США) соответственно.

На этапе 1 исследовали гомогенизацию смеси исходных реагентов биодизелем. В стеклянных ампулах смешивали рапсовое масло и метанол (содержание влаги – менее 0.05 мас. %) в различных мольных соотношениях [(3–6) : 1], с разным количеством биодизеля в диапазоне 5–20 мас. % в интервале температур 20–40°C. Гомогенность смеси оценивали визуально.

На этапе 2 исследовали глубину протекания реакции (1) в субкритических условиях при соотношениях MeOH : M = (1–18) : 1. Первоначально глубину превращения оценивали по убыли давления паров в автоклаве (объем – 0.7 л, коэффициент заполнения – 0.8) при 220°C, обусловленную снижением концентрации метанола. Состав реакционной массы определяли хроматографически.

На этапе 3 исследовали влияние начального соотношения MeOH : M (6 : 1, 21 : 1 и 27 : 1) и температуры в субкритической области (220, 230 и 235°C соответственно) на скорость реакции. Использовали метод трансформации кинетических кривых расходования масла и накопления биодизеля, заключающийся в подборе для всех опытов коэффициентов масштабирования шкалы времени η, обеспечивающих статистически достоверное наложение кинетических данных на единую линию тренда, с последующим анализом зависимости η от технологических параметров. В качестве базового ($\eta_0 = 1$) был выбран опыт с начальным соотношением MeOH : M = 6 : 1 и температурой 230°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На этапе 1 установлено, что реакционная смесь с соотношением MeOH : M = 1 : 1 гомогенизируется при 20°C при добавлении в нее 20 мас. % биодизеля. Увеличение температуры до 30 и 40°C позволяет уменьшить количество биодизеля до 10% и 5% соответственно. Без добавления биодизеля гомогенизация наблюдается при температуре 140–150°C.

Следовательно, эффект от большого избытка метанола заключается не столько в гомогенизации смеси, сколько в смещении равновесия в сторону образования продукта и ускорении реакции. При этом эффекта от сокращения времени синтеза в среде сверхкритического метанола до нескольких минут [2] недостаточно для компенсации увеличения металлоемкости ХТС, обусловленной высоким рабочим давлением.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные изменения давления паров реакционной массы, полученные на этапе 2 исследований. Они соответствуют закону Рауля с отрицательным отклонением, что согласуется с литературными данными [13, 14]. Это согласуется с допущением, что общее давление над реакционной смесью в основном определяется парциальным давлением метанола и пропорционально его концентрации в реакционном растворе. Изменение мольной доли метанола определяли по изменению давления в реакторе за 8 ч реакции.

Так, для начальной мольной доли метанола 0.86 (MeOH : M = 6 : 1) давление было 4.4 МПа, а через 8 ч оно упало до 2.3 МПа, что соответствует мольной доле метанола 0.7 на линии тренда исходной кривой. Учитывая стехиометрию реакции (1), вычисляли количество прореагировавшего метанола. Расчеты для всех данных рис. 1, представленные на рис. 2, показали, что при уве-

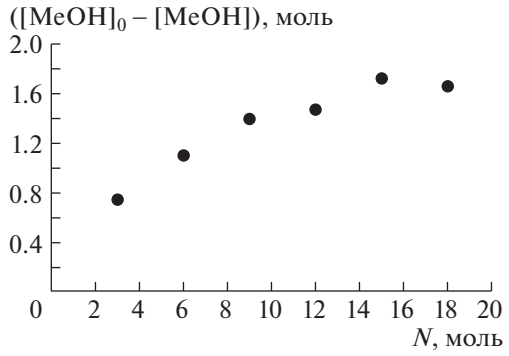

Рис. 2. Расчетная зависимость изменения количества молей метанола от начального соотношения MeOH : M = = N : 1 за 8 ч при 220°C.

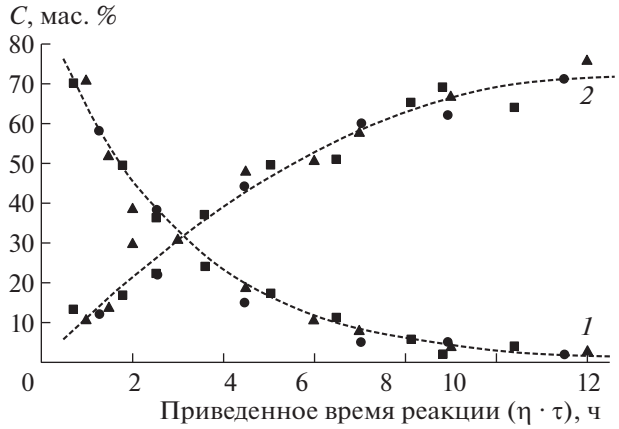

Рис. 3. Зависимости изменения относительных концентраций C масла (*1*) и биодизеля (*2*) от приведенного времени реакции (η · τ). Температура, мольное соотношение MeOH : M, (символ): 230°C, 6 : 1, (▲); 220°C, 27 : 1 (■) и 235°C, 21 : 1 (●). Для удобства сопоставления мольное количество биодизеля уменьшено в три раза.

личении начального соотношения MeOH : M выше 12 : 1 расходование метанола стабилизируется, то есть прирост выхода биодизеля прекращается, повышается только давление в реакторе.

На этапе 3 методом трансформации обработан массив кинетических данных по изменению концентраций масла и биодизеля, полученных ранее авторами (230°C, MeOH : M = 6 : 1) [15] и их коллегами [10] для температуры 220 и 235°C и соотношения MeOH : M равному 27 : 1 и 21 : 1 соответственно. Установлено, что все экспериментальные данные с высокой достоверностью аппроксимации (R^2 = 0.97–0.98) образуют группы с общими линиями тренда в координатах “концентрация – приведенное время” (рис. 3).

Коэффициенты трансформации η_i являются количественной мерой эффективности влияния массива технологических параметров на скорость реакции. Значения η_1 = 1.3 и η_2 = 2.3 для опытов с соотношением MeOH : M равном 27 : 1 (при 220°C) и 21 : 1 (при 235°C) показывают, во сколько раз увеличивается скорость реакции по сравнению с базовыми условиями (230°C, MeOH : M = = 6 : 1, η_0 = 1). Это достаточно убедительное доказательство малой эффективности использования большого избытка метанола с шестикратного (двукратного по стехиометрии) до 21- или 27-кратного (семи- или девятикратного по стехиометрии).

ВЫВОДЫ

В результате сравнения коэффициентов трансформации η_i для экспериментов с разными мольными избытками метанола относительно масла при разных температурах впервые установлено слабое влияние избытка метанола в некаталитическом процессе и значительное влияние малого изменения температуры на увеличение скорости реакции.

Впервые доказана принципиальная возможность повышения энергоресурсоэффективности создаваемой промышленной химико-технологической системы некаталитического синтеза биодизеля за счет сокращения энергетических затрат на рекуперацию метанола и металлоемкости процесса некаталитического синтеза биодизеля в субкритическом метаноле.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ (проект № 18–29–24009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кафаров В.В., Мешалкин В.П.* Анализ и синтез химико-технологических систем. Учебник для вузов. М.: Химия, 1991. 432 с.
2. *Kusdiana D., Saka S.* Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol // Fuel. 2001. V. 80. P. 693–698. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00140-X
3. *Ortiz F.J.G.* Techno-economic assessment of supercritical processes for biofuel production // J. Supercrit. Fluids. 2020. V. 160. 104788. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104788
4. *Meshalkin V.P., Khodchenko S.M.* The nature and types of engineering of energy- and resource-efficient chemical process systems // Polym. Sci. Ser. D. 2017. V. 10. № 4. P. 347–352. https://doi.org/10.1134/S1995421217040128
5. *Anastas P., Warner J.* Green Chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford University Press, 1998. 152 p.
6. *Glišić S.B., Skala D.U.* Phase transition at subcritical and supercritical conditions of triglycerides methanoly-

sis // J. Supercrit. Fluids. 2010. V. 54. № 1. P. 71–80. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.03.005

7. *Kanna R.* Biodiesel production from waste cooking oil using co-solvent technique // International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology. 2018. V. 6. № 1. P. 1573–1574. https://doi.org/10.22214/ijraset.2018.1241
8. *Aghel B., Mohadesi M., Sahraei S.* Effect of different co-solvents on transesterification of waste cooking oil in a microreactor // Chem. Eng. Technol. 2018. V. 41. № 3. P. 598–605.
9. *Zhou H., Lu H., Liang B.* Solubility of multicomponent systems in the biodiesel production by transesterification of *Jatropha curcas* L. oil with methanol // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. P. 1130–1135. https://doi.org/10.1021/je0600294
10. *Diasakou M., Louloudi A., Papayannakos N.* Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil // Fuel. 1998. V. 77. P. 1297–1302. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00025-8
11. *Mujeeb M.A., Vedamurthy A.B., Shivasharana C.T.* Current strategies and prospects of biodiesel production: A review // Adv. Appl. Sci. Res. 2016. V. 7. № 1. P. 120–133.
12. *Kasim N.S., Tsai T.-H., Gunawan S., et al.* Biodiesel production from rice bran oil and supercritical methanol // Bioresource Technology. 2008. V. 100. № 8. P. 2399–2403. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.041
13. *Shimoyama Y., Iwai Y., Jin B.S., et al.* Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for methanol + + methyl laurate and methanol + methyl myristate systems near critical temperature of methanol // Fluid Phase Equilib. 2007. V. 257. № 2. P. 217–222. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.01.034
14. *Glišić S., Montoya O., Orlović A., et al.* Vapor–liquid equilibria of triglycerides–methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol // J. Serb. Chem. Soc. 2007. V. 72. № 1. P. 13–27. https://doi.org/10.2298/JSC0701013G
15. *Сапунов В.Н., Кустов А.В., Жилин В.Ф. и др.* Получение биодизеля в субкритическом метаноле в трубчатом реакторе // Химическая промышленность сегодня. 2012. № 12. С. 13–20.

EXPERIMENTAL-CALCULATED STUDY OF THE EFFECTIVENESS ON THE PROCESS OF NON-CATALYTIC SYNTHESIS OF BIODIESEL IN A SUBCRITICAL METHANOL

Academician of RAS V. P. Meshalkin[a,b], V. N. Sapunov[a], R. A. Kozlovskiy[a], I. A. Kozlovskiy[a], and M. S. Voronov[a,#]

[a] *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*

[b] *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: mvoronoff@muctr.ru*

For the first time, it was experimentally established that for the non-catalytic process of biodiesel synthesis, the dependence of the partial pressure of methanol on the molar fraction of methanol in oil shows a clearly expressed negative deviation from Raoult law. An analysis of the change in the partial pressure of methanol during the non-catalytic transesterification reaction of rapeseed oil for 8 hours at 220°C showed that the efficiency of using a molar excess of methanol decreases as it grows, and with a more than 10-fold molar excess, the amount of reacted methanol remains constant.

Keywords: transesterification, methanol, rapeseed oil, non-catalytic synthesis