

### Литература

1. Egina Yu.S A study of the polymerisation temperature of hydrogel and the properties of the copolymers synthesized / Burmistrov I.N.; Kolesnichenko N.A.; Panova L.G. // International Polymer Science and Technology – 2009. – Volume 36. -No.4. - P.53-56.
2. Бурмистров И.Н. Анализ взаимодействия компонентов в заливочных гидрогелях / Бурмистров И.Н., Панова Л.Г. // Химическая промышленность сегодня. - 2006. - №11. - С.26-29.
3. Бурмистров И.Н., Определение оптимального значения времени полимеризации акриловой кислоты в составе гидрогеля для огнезащитных прослоек в пожаробезопасном стекле / Егина Ю.С., Панова Л.Г.// Пластические массы. - 2009. - № 1. - С. 18-19.

### **Исследование влияния катализатора на процесс получения биодизеля сверхкритическим метанолом**

Чл.-корр. РАН, д.т.н. проф. Систер В.Г., к.т.н. доц. Иванникова Е.М.,  
к.т.н. ст. препод. Киршанкова Е.В.

*Университет машиностроения*

8 (499) 267-19-70, vgs001@mail.ru, iegh510@yandex.ru, evk-mknt@rambler.ru

*Аннотация.* Рассмотрены различные способы получения биодизельного топлива: в присутствии гомогенных катализаторов, в присутствии гетерогенных катализаторов, в сверхкритическом метаноле. Экспериментально подтверждено, что процесс получения метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в сверхкритическом метаноле по селективности, съему целевого продукта и стабильности процесса во времени может конкурировать с каталитическими методами. Исследована эффективность применения катализатора при переэтерификации рапсового масла в сверхкритическом метаноле при следующих параметрах процесса: температура 300 °С, давление 300 атм, объемная доля масла 0,5. Определено, что в течение первого часа после подачи реагентов в реактор в присутствии катализатора  $TiO_2/Ti$  концентрация МЭЖК в масляном слое продуктов реакции больше, чем в некатализируемой реакции. Однако, приблизительно через час после начала процесса активность катализатора резко снижается, и выход МЭЖК становится меньше, чем без катализатора. Посредством масс-спектрального анализа продукта, экстрагированного с поверхности катализатора, выявлено образование в процессе переэтерификации малолетучих и малорастворимых веществ, блокирующих активные центры катализатора. Кроме того, обнаружено снижение каталитической активности в результате частичного разрушения поверхностного слоя  $TiO_2$ . Установлено, что помывка отработанного катализатора смесью растворителей с последующим прокаливанием при 350 °С позволяет в значительной степени восстановить активность катализатора.

*Ключевые слова:* биодизель, переэтерификация, катализатор, сверхкритические режимы.

### Введение

Быстрое сокращение ресурсов ископаемого энергетического сырья заставляет интенсивно осваивать возобновляемые энергетические ресурсы, среди которых первое место по объемам потребления возобновляемой энергии занимает растительная биомасса. В настоящее время за счет топливно-энергетических ресурсов (ТЭР), произведенных из биомассы, в развитых странах покрывается 35 % энергопотребления. Большинство технологий получения возобновляемых энергетических ресурсов основано на использовании растительных масел из биомассы и само неочищенное растительное масло иногда тоже называют “биодизелем”,

несмотря на то, что прямая замена топлива может вызвать проблемы в немодифицированных двигателях [1, 2]. Так, относительно высокая вязкость и низкая реакционная способность растительных масел могут привести к засорению инжектора, залипанию поршней и т.д. [3, 4, 5]. Такие эффекты можно снизить или устранить переэтерификацией триглицеридов растительных масел в соответствующие метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) более низкой вязкости. [6]. В результате переэтерификации высококачественного растительного масла получается биодизель – топливо, по многим характеристикам подобное дизельному топливу.

#### Основная часть

Сырьем для производства биодизеля служат жирные масла различных растений и водорослей. Стандартные технологии производства метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), как основного компонента биодизельного топлива (БДТ), используют каталитические реакции переэтерификации растительных масел (рапсового, пальмового, соевого и т. п.). Присутствие катализатора необходимо для понижения энергетического барьера химического процесса, в ходе которого происходит отделение остатков жирных кислот от глицерольного стержня и присоединение к образовавшимся радикалам метиловых групп. Преодолеть энергетический барьер реакции термическим путем не удастся ввиду низкой температуры кипения метанола. На сегодняшний день наиболее распространены технологии, базирующиеся на использовании гомогенного или гетерогенного катализаторов.

В настоящее время практически всё производство МЭЖК осуществляется с использованием гомогенных катализаторов. В качестве гомогенного катализатора обычно используют гидроокислы щелочных металлов, которые выходят из реактора в виде метанольно-глицеринового раствора. Для повторного использования катализатора требуется провести достаточно затратную процедуру регенерации. Применение гетерогенных катализаторов позволяет исключить из технологии производства стадию нейтрализации, однако процесс протекает в более жестких условиях (200-300 °С и 20 атм), и катализатор довольно быстро теряет активность. Регенерация катализатора производится в коррозионно-агрессивных условиях (воздухом при 700-800 °С). Кроме того, гетерогенный катализатор со временем теряет активность и нуждается в периодической реактивации [7-9].

Одним из методов, позволяющих отказаться от катализаторов, является метод сверхкритического состояния, т.е. при температуре и давлении выше критических (для метанола 240 °С и 7,85 МПа), который находит все большее применение в химических технологиях. В сверхкритических условиях вещество характеризуется промежуточными между газообразным и жидким состоянием свойствами (сверхкритический флюид). Сверхкритический флюид обладает плотностью, близкой к жидкости, вязкостью, близкой к газу, и коэффициентом диффузии, промежуточным между жидкой и газовой фазой. В таблице 1 отражены параметры переэтерификации триглицеридов растительных масел, полученные сопоставлением экспериментальных параметров и показателей процесса переэтерификации триглицеридов в сверхкритическом метаноле с аналогичным процессом в докритическом метаноле.

**Параметры переэтерификации триглицеридов растительных масел**

Параметр	Процесс		
	Катализируемый		В сверхкритическом метаноле
	Гомогенный	Гетерогенный	
Селективность	>90 %	80-90%	>90%
Нагрузка	2-3 г/(мл·час)	0,5-1 г/(мл·час)	2,5 г/(мл·час) при отдельной подаче реагентов >5 г/(мл·час) при подаче реагентов в виде эмульсии
Стабильность катализатора	Через 2-5 часов активность катализатора уменьшается на 30-50%, регенерация катализатора через 100-200 часов	Катализатор одноразовый	Катализатора нет, съем МЭЖК со временем не уменьшается
Требования к реагентам	Не более 1% воды и 1% свободных кислот	Не более 1% воды и 1% свободных кислот	В присутствии 5% воды и 5% карбоновой кислоты изменение съема МЭЖК несущественно

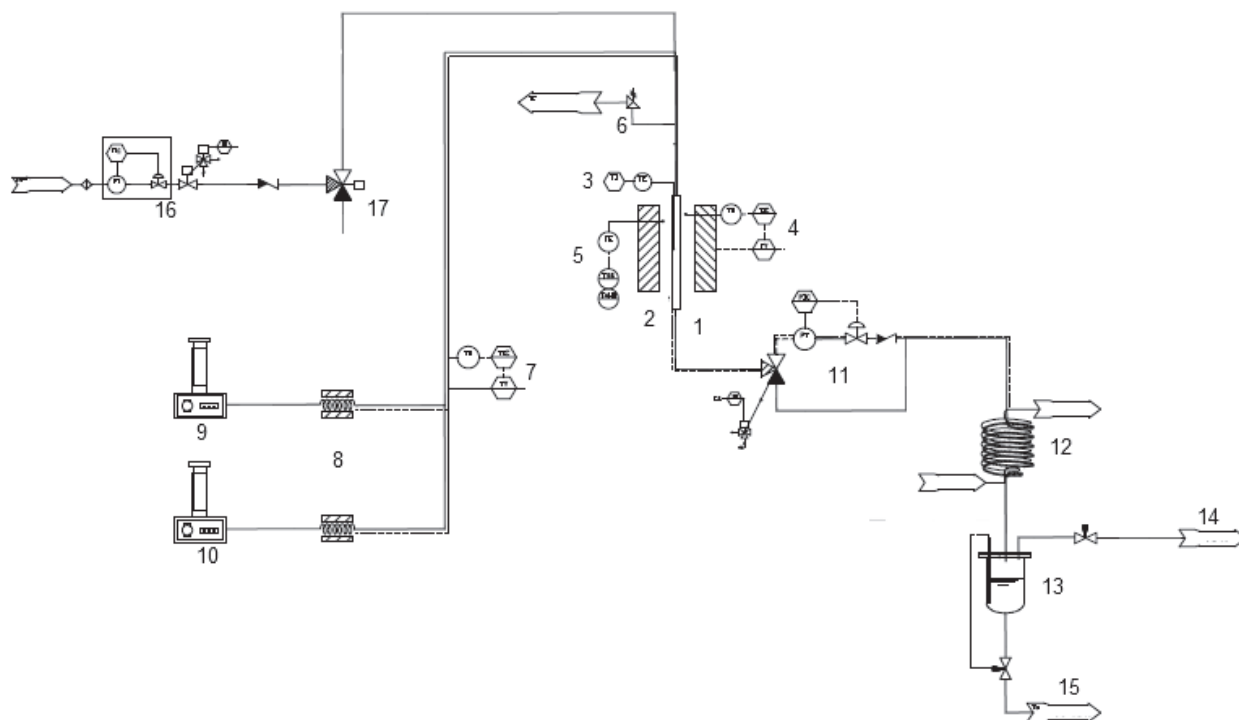
К основным параметрам и показателям процесса переэтерификации триглицеридов относятся: селективность, часовой съем продукта с единицы объема реактора (нагрузка), стабильность катализатора, требования к реагентам. Из приведенного сопоставления, можно сделать вывод о том, что процесс получения МЭЖК в сверхкритическом метаноле по селективности, по съему целевого продукта и стабильности параметров процесса во времени может конкурировать с методами получения биодизеля с применением катализаторов.

**Методика эксперимента**

Схема экспериментальной лабораторной установки для получения биодизеля из триглицеридов жирных кислот показана на рисунке 1.

Реактор 1 из стали 08X12H10T уплотняется сверху и снизу с помощью стандартного уплотнительного кольца из графита, меди или фторопласта (последний применяется только для температур до 260 °С). Масло и метанол подаются в проточную систему через дозирующие насосы 9 и 10 и предварительно нагреваются в нагревателях 8, после чего попадают в трубчатый реактор 1. Не вступившие в реакцию вещества и продукты реакции после регулятора давления 11 охлаждаются в холодильнике 12 и попадают в сборник 13. Температура подогревателя и реактора задается и поддерживается цифровыми контроллерами 4, 7. Термореле 5 и предохранительный клапан 6 обеспечивают защиту установки от перегрева и превышения допустимого давления. Система подачи инертного газа 16 предназначена для продувки реактора и сборника инертным газом при остановке установки и аварийных ситуациях.

Целью проведения исследований являлось определение эффективности катализаторов переэтерификации триглицеридов рапсового масла в сверхкритическом метаноле. Катализатор должен был ускорять химическую реакцию переэтерификации рапсового масла в сверхкритическом метаноле и при этом не оказывать существенного сопротивления потоку флюида и масла. Исследования включали приготовление катализаторов, проведение экспериментов по переэтерификации триглицеридов рапсового масла в присутствии катализаторов, выявление зависимости содержания МЭЖК в продуктах реакции от времени проведения эксперимента, определение химической и механической стойкости катализатора в условиях проведения переэтерификации.



**Рисунок 1. Проточная установка для получения биодизеля:**

- 1 – проточный реактор; 2 – нагреватель реактора; 3 – терморара;**  
**4 – контроллер нагревателя реактора; 5 – термореле защиты от перегрева;**  
**6 - предохранительный клапан; 7 – контроллер подогревателя;**  
**8 – нагреватель подогревателя; 9 – насос подачи масла; 10 – насос подачи метанола;**  
**11 – регулятор давления; 12 – водяной холодильник;**  
**13 – сборник жидких продуктов; 14 – газообразные продукты;**  
**15 – жидкие продукты; 16 - система подачи инертного газа; 17 – клапан.**

Образцы катализатора получены электрохимическим анодным окислением алюминиевой и титановой фольги размером  $50 \times 50$  мм и толщиной 0,05 мм. Состав электролита: серная кислота – 200 г/л, виннокаменная кислота – 50 г/л. Плотность тока - 30 мА/см<sup>2</sup>, температура 25°C, время анодирования 15 мин. Анодированные полоски фольги промывали трижды по 100 мл дистиллированной водой, высушивали на воздухе и нагревали при 350 °С в течение 2 ч. Полоски анодированной фольги размером  $30 \times 30$  мм свертывали в цилиндр и помещали внутрь реактора.

Переэтерификацию триглицеридов рапсового масла сверхкритическим метанолом в присутствии катализаторов изучали в установке с отдельной подачей рапсового масла и метанола при следующих параметрах процесса: давление 300 атм, температура 300 °С, время контакта 2 мин, объемное соотношение масл-метанол 1:1. Отбор проб начинали через 15 мин после начала подачи исходных веществ в реактор. Состав продуктов реакции и их содержание определяли методами ГЖХ, хроматомасс-спектрометрии и масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом (70 эВ) и прямым вводом образца (DIP).

По совпадению времен удерживания с метиловыми эфирами жирных кислот стандартной смеси Supelco 37 FAME идентифицированы метиловые эфиры: пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой, линолэладиновой, альфа линоленовой, арахидиновой и 11-эйкозеновой кислот (рисунок 2).

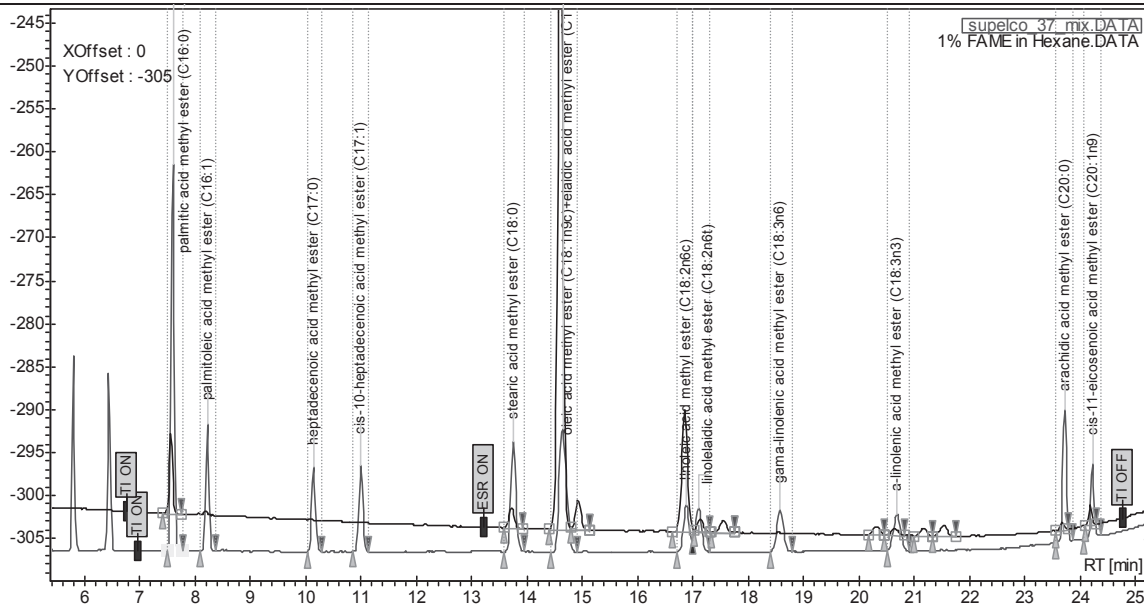


Рисунок 2. Хроматограммы: а – продукты перэтерификации рапсового масла; б – стандартная смесь МЭЖК Supelco 37 Comp. FAME mix

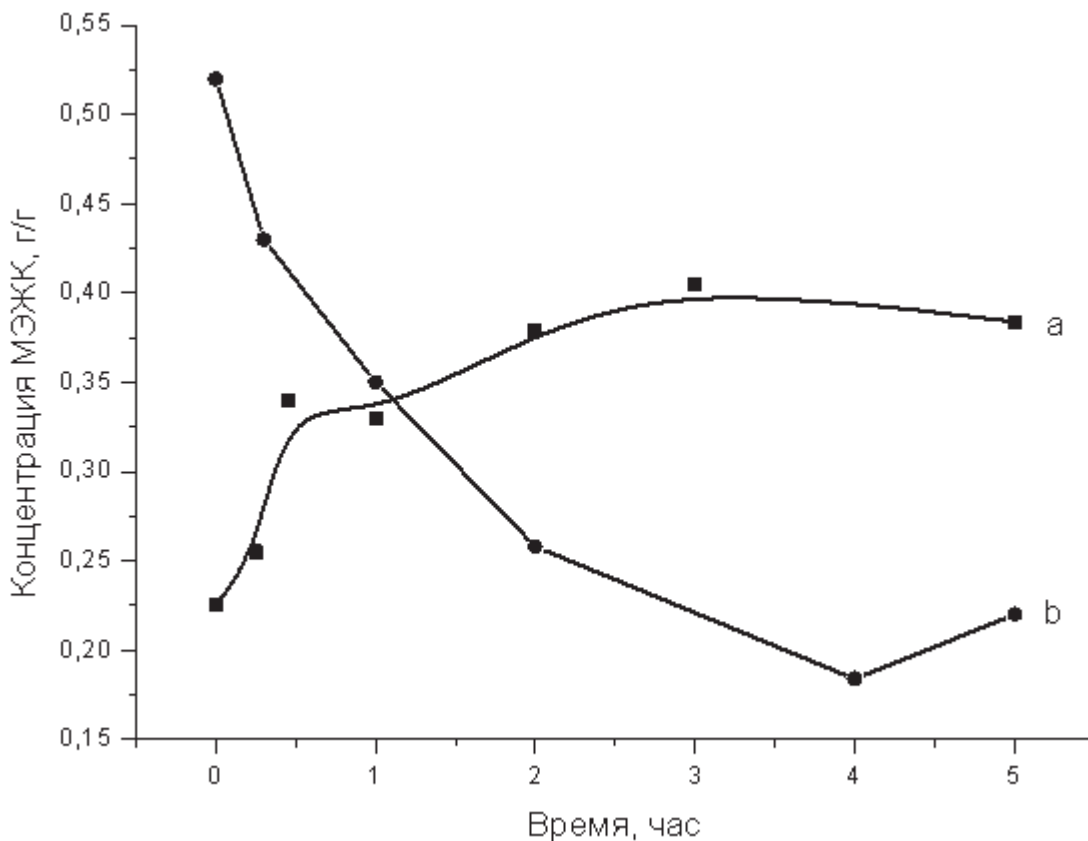
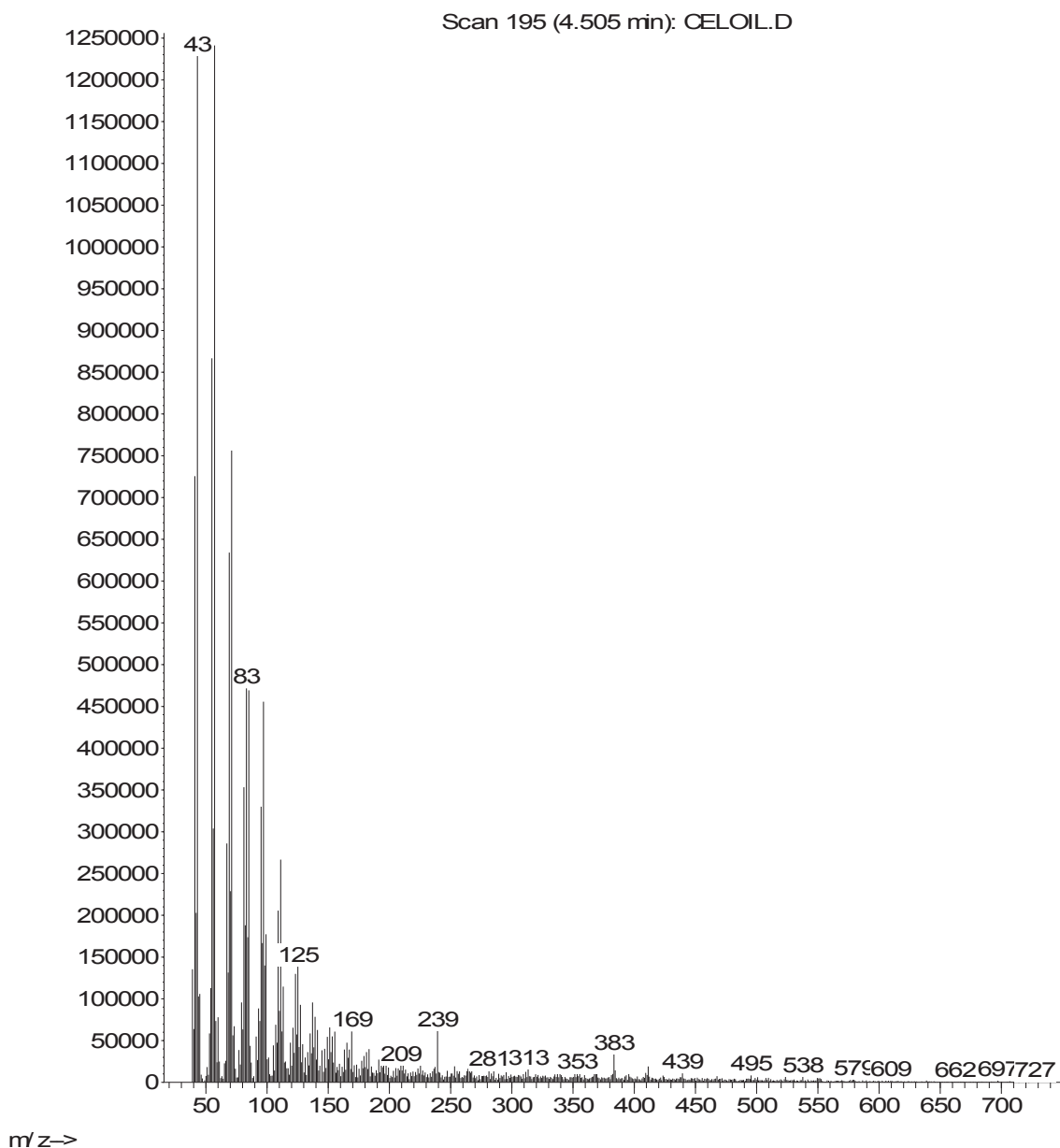


Рисунок 3. Зависимость концентрации МЭЖК в продуктах перэтерификации от времени пропускания смеси метанол-масло: а – без катализатора; б – катализатор  $TiO_2/Ti$ . Давление 300 атм, температура 300 °С, объемная доля масла 0,5

Кроме того, был проведен масс-спектральный хромотографических пиков, которые соответствуют метиловому эфиру элаидиновой кислоты (пик 1), метиловому эфиру геометрическому изомера линолевой кислоты (пик 2), метиловым эфирам изомеров линоленовой

кислоты (пик 3 и пик 4).  
Abundance



**Рисунок 4. Масс-спектр продукта, экстрагированного с поверхности катализатора, реактора, коммуникаций**

Испытания эксплуатационной стабильности катализаторов проводили при отдельной подаче метанола и масла в реактор. Экспериментальные данные показывают, что в течение первого часа после подачи реагентов в реактор в присутствии катализатора  $TiO_2/Ti$  концентрация МЭЖК в масляном слое продуктов реакции больше, чем в некатализируемой реакции. В ходе процесса, начиная приблизительно со второго часа, после подачи реагентов активность катализатора снижается и выход МЭЖК становится меньше чем без катализатора (рисунок 3).

На поверхности отработанного катализатора обнаружено частичное (очаговое) разрушение слоя  $TiO_2$ , кроме того на плунжере клапана регулятора давления обнаружен белый налет порошка двуокиси титана. Эти данные указывают на частичное разрушение катализатора в условиях реакции.



Обнаружено, что после завершения эксперимента, в ходе которого через реактор было пропущено 200 мл рапсового масла, поверхность отработанного катализатора, реактора и коммуникаций покрыта темным воскообразным налетом. Катализатор, реактор и коммуникации были промыты смесью ацетон – хлороформ – бензол в соотношении 1:1:1 (150 мл). Испарения растворителей получено 1,1 г вязкой массы коричневого цвета, в состав которой входят МЭЖК (приблизительно 70% по данным ГЖХ). В масс-спектре прямого ввода полученного продукта наряду с ионами, характерными для компонентов МЭЖК рапсового масла, присутствуют ионы  $m/z$  43, 55, 57, 71, 83, 125, 169, 239, 383, 439 характерные для веществ с длинным углеродным скелетом (рисунок 4).

Вышеперечисленные данные позволяют полагать, что на поверхности катализатора протекает олигомеризация сложных эфиров непредельных жирных кислот или фосфолипидов с образованием малолетучих и малорастворимых веществ. Эти вещества блокируют активные центры гетерогенного катализатора, что приводит к снижению каталитической активности катализатора.

Другой причиной снижения каталитической активности  $TiO_2/Ti$  является разрушение поверхностного слоя  $TiO_2$ .

Промытый смесью растворителей отработанный катализатор был промыт дистиллированной водой, высушен на воздухе и прокален при  $350^\circ C$ . Эксперимент показал, что такая обработка частично восстанавливает активность катализатора (таблица 2).

Таблица 2

**Концентрация МЭЖК в продуктах катализируемой переэтерификации. Температура  $300^\circ C$ , давление 300 атм, объемная доля масла 0,5, время контакта 5 мин**

Катализатор	Концентрация МЭЖК, г/г
Новый	0,43 (через 0,25 час после подачи реагентов)
Отработанный	0,184 (через 4 час после подачи реагентов)
Регенерированный	0,35 (через 0,25 час после подачи реагентов)

В итоге, можно сказать, что в течение первого часа после подачи реагентов в реактор в присутствии катализатора  $TiO_2/Ti$  концентрация МЭЖК в масляном слое продуктов реакции больше, чем в некатализируемой реакции. Однако, приблизительно через час после начала процесса активность катализатора резко снижается, и выход МЭЖК становится меньше, чем без катализатора. Посредством масс-спектрального анализа продукта, экстрагированного с поверхности катализатора, выявлено образование в процессе переэтерификации малолетучих и малорастворимых веществ, блокирующих активные центры катализатора. Кроме того, обнаружено снижение каталитической активности в результате частичного разрушения поверхностного слоя  $TiO_2$ . Установлено, что помывка отработанного катализатора смесью растворителей с последующим прокаливанием при  $350^\circ C$  позволяет в значительной степени восстановить активность катализатора.

#### Литература

1. Goering, C. E., Schwab, A. W., Dagherthy, M. J., Pryde, E. H., Heakin, A. J. Fuel properties of eleven vegetable oils // Transaction of the ASAE. 1982, 25(6), 1472-1477.
2. Bagby, M. O., Freedman, B., Schwab, A. W. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable-oils. // Fuel, 1987, 66(10), 1372-1378.
3. Clark, S. J., Wagner, L., Schrock, M. D., Piennaar, P. G. Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel-engines // J. Amer. Oil Chemists Soc. 1984, 61(10), 1632-1638.
4. Pestes, M. N., Stanislaw, J. Piston ring deposits when using vegetable oil as a fuel // J. Testing Eval. 1984, 12(2), 61-68.
5. Vellguth, G. Vegetable oil as diesel fuel substitute // Landbauforschung Völkenrode. 1988, 38(1), 12-16.

6. Kusdiana, D., Saka, S. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol // J. Chem. Eng. Japan. 2001, 34(3), 383-387.
7. Систер В.Г., Иванникова Е.М. Экспериментальное исследование процесса переэтерификации рапсового масла метанолом в сверхкритических условиях // Альтернативная энергетика и экология, 2012. - №11, с. 38-42.
8. Заварухин С.Г., Яковлев В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г., Иванникова Е.М., Елисеева О.А. Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокоцетановые компоненты дизельного топлива // Химия и технология топлив и масел. М., 2010. - №1. - с. 3-7.
9. Систер В.Г., Соколов В.В., Лукшо В.А., Теренченко А.С., Извеков Д.В., Иванникова Е.М. Анализ физико-химических и химмотологических свойств образцов биодизельных топлив с различным содержанием метиловых эфиров жирных кислот // Химическое и нефтегазовое машиностроение. М., 2008. - № 11. – с. 42-44.

**Выщелачивание цветных металлов из металлургических шлаков  
сернокислыми растворами трехвалентного железа,  
полученными путем биоокисления**

д.т.н. проф. Фомченко Н.В., Кайнова А.А., к.т.н. Муравьев М.И.

*Университет машиностроения*

*Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН*

*(499) 135 04 21, natalya.fomchenko@gmail.com*

*Аннотация.* В статье приведены результаты исследования выщелачивания меди, никеля, кобальта и железа из шлаков металлургического производства. Показано, что сернокислые растворы трехвалентного железа, полученные при окислении ионов двухвалентного железа ассоциациями ацидофильных хемолитотрофных бактерий, позволяли достаточно полно перевести цветные металлы в жидкую фазу за 1,0 ч при температуре 70 °С. При этом извлечение меди в раствор достигало 90%, никеля – 88%, кобальта – 67%, а извлечение железа в раствор составило всего около 30%.

*Ключевые слова:* выщелачивание, шлаки, цветные металлы, хемолитотрофные бактерии, извлечение.

**Введение**

Шлаки являются отходом пирометаллургической переработки сульфидного сырья цветных металлов. В среднем при производстве 1 т меди образуется 2,2 т шлака, а годовое производство медеплавильных шлаков в мире составляет около 25 млн. т [1]. Шлаки могут рассматриваться как техногенное сырье для производства цветных металлов, содержание которых часто превышает содержание их в перерабатываемых рудах. Кроме того, высокая стоимость цветных металлов делает переработку подобного сырья экономически привлекательной.

Гидрометаллургические способы извлечения ценных компонентов из шлаков являются перспективным направлением их переработки. К ним относятся: выщелачивание с применением хлората [2], пероксида водорода [3], растворами серной кислоты [4], сульфатом или хлоридом трехвалентного железа [5], дихроматом калия [6], водными растворами диоксида серы [7, 8]. Ни один из указанных выше способов не нашел промышленного применения вследствие высокой стоимости и токсичности реагентов, а также технологических свойств получаемых продуктов. При этом при переработке отходов образуются сточные воды, утилизация которых может являться более серьезной экологической проблемой, нежели хранение в отвалах самих шлаков.