



БИОДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО. ЧАСТЬ III. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА

Мазанов С.В.¹, Гумеров Ф.М.¹, Курдюков А.И.¹,
Габитова А.Р.¹, Усманов Р.А.¹, Сафиуллина Л.Х.¹, Зарипов З.И.¹, Шаповалов Ю.А.².

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

² Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика
Казахстан

serg989@yandex.ru

Резюме: *ЦЕЛЬ.* Цель работы заключалась в использовании ассоциатной парадигмы для корректного квантово-химического описания некаталитических и каталитических сверхкритических флюидных процессов переэтерификации триглицеридов спиртами и гидролиза триглицеридов и в моделировании одностадийного процесса получения биодизельного топлива, осуществляемого в сверхкритических флюидных условиях с его последующим масштабированием на коммерческий уровень. *МЕТОДЫ.* Для описания квантово-химических исследований использован программный продукт Gaussian09. Моделирование процесса проведено с использованием программного продукта «ASPEN Plus» v2006. Поведение термодинамических систем при высоких температурах и давлениях смоделировано с использованием «RK ASPEN EOS». Для моделирования процессов, осуществляемых при низких давлениях, использованы математические модели UNIQUAC и UNIFAC-LL. Масштабирование процесса проведено в программе VMGSim. *РЕЗУЛЬТАТЫ.* Третья часть обзора акцентирует внимание на квантово-химическом моделировании реакции переэтерификации, осуществляемой в сверхкритических флюидных условиях. Показано, что учет ассоциативной парадигмы позволяет получать расчетные константы скорости реакции, по порядку согласующиеся с экспериментальными величинами. А также проведен анализ и представлены результаты моделирования процесса получения биодизельного топлива и его масштабирования на коммерческий уровень, производительностью до 9000 т/год. *ЗАКЛЮЧЕНИЕ.* Проведенный анализ показал, что биодизельное топливо может быть конкурентноспособным топливом на нашем и мировом рынке.

Ключевые слова: квантово-химические исследования; ассоциатная парадигма; моделирование; переэтерификация; сверхкритические флюидные условия.

Для цитирования: Мазанов С.В., Гумеров Ф.М., Курдюков А.И., Габитова А.Р., Усманов Р.А., Сафиуллина Л.Х., Зарипов З.И., Шаповалов Ю.А. Биодизельное топливо. Часть III. Квантово-химическое исследование и моделирование процесса // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2023. Т.25. № 1. С. 24-44. doi:10.30724/1998-9903-2023-25-1-24-44.

BIODIESEL FUEL. PART III. QUANTUM CHEMICAL RESEARCH AND SIMULATION OF THE PROCESS

SV. Mazanov¹, FM. Gumerov¹, AI. Kourdioukov¹,
AR. Gabitova¹, RA. Usmanov¹, LKh. Safiullina¹, ZI. Zaripov¹, YuA. Shapovalov²

¹ Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

² Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan
serg989@yandex.ru

Abstract: *THE PURPOSE.* The purpose of this work was to use the associated paradigm for a correct quantum-chemical description of non-catalytic and catalytic supercritical fluid processes of transesterification of triglycerides with alcohols and hydrolysis of triglycerides and to model a

one-stage process for obtaining biodiesel fuel, carried out under supercritical fluid conditions with its subsequent scaling to the commercial level. METHODS. The Gaussian09 software product was used to describe quantum chemical studies. The process modeling was carried out using the ASPEN Plus® v2006 software product. The behavior of thermodynamic systems at high temperatures and pressures is modeled using "RK ASPEN EOS". For modeling processes carried out at low pressures, mathematical models UNIQUAC and UNIFAC-LL were used. The scaling of the process was carried out in the VMGSim program. RESULTS. The third part of the review focuses on the quantum-chemical modeling of the transesterification reaction carried out under supercritical fluid conditions. It is shown that taking into account the associative paradigm makes it possible to obtain calculated reaction rate constants that agree in order with the experimental values. And also an analysis was carried out and the results of modeling the process of obtaining biodiesel fuel and scaling it to a commercial level, with a capacity of up to 9000 tons / year, were presented. CONCLUSION. The conducted analysis showed that biodiesel fuel can be a competitive fuel in our and the world market.

Keywords: *quantum-chemical studies; associate paradigm; modeling; transesterification; supercritical fluid conditions.*

For citation: Mazanov SV, Gumerov FM, Kourdioukov AI, Gabitova AR, Usmanov RA, Safiullina LKh, Zaripov ZI, Shapovalov YuA. Biodiesel fuel. Part III. Quantum chemical research and simulation of the process. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2023; 25 (1): 24-44. doi:10.30724/1998-9903-2023-25-1-24-44.

Введение (Introduction)

В нашей научной деятельности исследователи уделяют большое внимание не только развитию новых технологических подходов к наиболее важным СКФ процессам, но и разрабатывают современные методологические подходы к теоретическому описанию их реакционной специфики посредством всестороннего квантово-химического моделирования. Представим тезисно фундаментальные наработки в контексте с актуальной проблематикой и современными достижениями СКФ-технологий мирового научного сообщества.

Использование ассоциатной парадигмы для корректного квантово-химического описания некаталитических и каталитических СКФ процессов переэтерификации триглицеридов спиртами и гидролиза триглицеридов

Принято считать, что физическое состояние сверхкритических флюидов напрямую влияет на химическую специфику процессов. Однако, как отмечалось в [1], “до сих пор не ясно, насколько существенным моментом для процессов растворимости и химических реакций в сверхкритических флюидах являются околокритические флуктуации”. В этой связи большое внимание исследователей уделяется физическому описанию динамического кроссовера (линии Френкеля) и молекулярному моделированию околокритических и сверхкритических состояний.

Литературный обзор (Literature Review)

Как утверждают авторы [1], области P, T -параметров относительно линии Френкеля могут существенным образом менять тип динамики в сверхкритических флюидах. Однако, с нашей точки зрения, большую фундаментальную и практическую значимость представляет собой не физическая, а химическая интерпретация сути сверхкритической специфики процессов, так как знание истинной диаграммы фазового равновесия чистых флюидов само по себе не может решить все вопросы химической технологии. К сожалению, в области СКФ качественных исследований по химическим аспектам изменений в ближнем порядке ассоциатных связей разного типа в литературе крайне мало. На природу микроскопических неоднородностей локальной плотности в сверхкритических флюидах как на возможные схемы химических реакций указывали авторы достаточно старого обзора [2], которые попытались ответить на эти вопросы, рассматривая влияние сверхкритических флюидов на простые мономолекулярные и бимолекулярные гомогенные реакции. При этом авторы сосредоточились на тех реакциях, которые можно наиболее четко объяснить влиянием структуры растворителя. В современном обзоре [3] рассматривается моделирование в масштабе молекулы (молекулярная динамика) и, более конкретно, в макромасштабе (термодинамические методы) с целью оценки термодинамических и транспортных свойств, а также кинетических параметров, необходимых для последующего моделирования процесса. В обзоре [4] приводится большое количество исследований по широкому ряду свойств СКФ, обобщаются существующие вычислительные подходы. Кратко представлены как методы молекулярного моделирования Монте-Карло, так и молекулярной динамики в их алгоритмическом разнообразии молекулярных моделей. Всё

большой популярностью пользуются построения моделей молекулярной динамики, из "первых принципов". Это так называемые методы *ab initio* молекулярной динамики (*AIMD*) [5]. Метод для эффективного вычисления поверхности свободной энергии как функции ограниченного набора коллективных переменных с использованием специальной стохастической молекулярной динамики (немарковский метод или метод метадинамики) был предложен Кар-Парринелло [6]. Реализация его численного квантово-механического кода была названа молекулярной динамикой Кар-Парринелло (*Car-Parrinello Molecular Dynamics, CPMD*) [5,7]. Методы *AIMD* и другие являются весьма перспективными и уже принесли реальные результаты по успешному моделированию линии Френкеля и физических свойств околокритических состояний. Тем не менее, поскольку они реализуют всё-таки динамическое упрощение в описании реальной кинетики СКФ процессов, то они формально не могут конкурировать с возможностями традиционных высокоточных квантово-химических приближений. Однако попытки квантово-химических описаний элементарных актов в СКФ являются пока единичными. Так, с точки зрения авторов работы [8] им удалось описать пути реакции разложения глюкозы в сверхкритической воде. При этом использовался метод DFT с уровнем теории *B3LYP/AGU-cc-pVDZ*. Было показано, что все реакции дегидратации ускоряются, когда молекулы воды принимают участие в реакции. Авторы [9-11] квантово-химически исследовали поверхности потенциальной энергии отдельных элементарных актов реакций горения в присутствии сверхкритического углекислого газа. В работе [11] были изучены три радикальных реакции: $\text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$, $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ и $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$. Результаты показывают, что среда CO_2 может оказывать каталитическое воздействие в реакциях горения, которые должны быть включены в кинетические механизмы горения в сверхкритическом CO_2 . Предсказанный активационный барьер, при этом оказался на один порядок ниже такового без участия CO_2 . В публикации [12] использовался *ab initio* метод высокого уровня CCSD с базовым набором cc-pVDZ10 и последующим single point расчётом CCSD(T)/aug-cc-pVQZ для изучения химической кинетики реакций $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO} + \text{O}$ и $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2$ при высоких давлениях и концентрациях CO_2 . Данные исследования объединяет то, что в рассчитанных химических трансформациях участвуют ассоциаты и это является принципиальным моментом.

Ранее было продемонстрировано на примере квантово-химических исследований механизм реакции Михаэлиса-Арбузова [13-17], установления истинного механизма реакции электрофильного присоединения галогенводородов к алкенам (детализация правил Марковникова и Фармера) [18,19] и др., что для корректного описания ассоциатного эффекта даже для нормальных физических условий не обязательно квантово-химически моделировать всю сольватную оболочку, а самодостаточным является учет только специфических ассоциатных связей молекул флюида, реагентов или сореагента, которые непосредственно участвуют в элементарном акте, так как именно такие ассоциатные взаимодействия определяют природу элементарного акта, снимая структурное напряжение активационного комплекса и кардинально снижая при этом энергии активации реакционной системы. Для жидкофазных условий лишь в отдельных случаях для сильно полярных растворителей и реагентов необходимо учитывать некоторые возможности внешних ассоциатных связей с участием молекул окружения. Показателем необходимости учёта таких внешних ассоциатных связей при формировании переходных состояний являются высокие значения диэлектрической постоянной флюида (сольвента) (ϵ). В этих случаях необходимо проводить супермолекулярные квантово-химические или континуальные РСМ расчёты [20]. Суть последних сводится к размещению целевой реакционной системы в соответствующую её объёму полость в сольватном слое, физический эффект которого аппроксимируется диэлектрической проницаемостью (ϵ) конкретного сольвента. Однако в сверхкритических флюидных условиях диэлектрическая проницаемость флюидов, например, воды и метанола по сравнению с обычными условиями критически снижается. Так, известно, что диэлектрическая постоянная воды резко падает с увеличением температуры и снижается с 80 (при 20 °С) до 2 (при 300 °С) [21], то есть в 40 раз, приближаясь по величине к значению неполярных органических растворителей! Диэлектрическая проницаемость метанола [22] в различных условиях принимает значения ϵ при 32 °С и давлении 1 бар = 31.9, при 42000 бар = 36.4, а при 252 °С и 4200 бар = 7.2. Очевидно, что в условиях СКФ диэлектрическую проницаемость вообще не имеет смысла учитывать в расчётах активационных характеристик реакционных систем, так, как хорошо известно, что диэлектрическая проницаемость, близкая к $\epsilon = 2-3$, даёт энергетику процессов фактически идентичную таковой для газофазного приближения. Таким образом, как ни странно, газофазное квантово-химическое приближение как нельзя лучше соответствует сверхкритическим условиям. Можно утверждать, что именно такие взаимодействия в основном определяют реакционную специфику высокотемпературных процессов, в том числе и СКФ процессов. Внешние же ассоциатные связи, не участвующие непосредственно в ядре структурной

трансформации, оказывают существенное влияние на физические свойства растворов и флюидов, то есть влияют на показатели преломления вещества, теплоёмкость, теплопроводность, плотность, вязкость и другие физические свойства. Они непосредственно влияют на диаграмму фазовых равновесий, в том числе применительно к описанию линии Френкеля и флуктуационной специфики плотностей флюидов в околокритической и сверхкритической области, но практически не влияют при этом на активационную энергетику элементарных актов. Поэтому методологически важно чётко разделять природу химического акта и физические условия процесса, то есть микроскопические и макроскопические факторы. Последние контролируются PVT-параметрами и концентрационной спецификой, что существенным образом влияет на константы скоростей реакций. Однако без корректного описания микроскопической природы явления, то есть без локализации переходных состояний в достаточно хорошем квантово-химическом приближении и описания энергетической специфики элементарных актов, макроскопическая интерпретация процессов, особенно в СКФ условиях, полностью теряет смысл.

Методологический подход к описанию реальных реакций с учётом специфического участия ассоциатов разного типа в формировании переходных состояний получил собственное наименование – ассоциатная парадигма. Именно использование ассоциатной парадигмы позволило нам весьма качественно квантово-химически описать такие СКФ процессы как переэтерификация и гидролиз триглицеридов [23-25], сверхкритическая экстракция асфальтенов [26], окислительный аквагермолиз с участием пероксида водорода [27], окислительные процессы с участием кислорода [28-30], пиролиза как такового и окислительного пиролиза, была решена на уровне элементарных актов проблематика сверхкритического водного окисления и роль процессов с участием стенок реактора. Однако в данном сообщении кратко остановимся только на квантово-химическом описании элементарных актов СКФ переэтерификации триглицеридов метанолом и стадий гидролиза триглицеридов.

В работах [24,25] по моделированию переэтерификации и гидролиза триглицеридов было показано, что упрощённые газофазные реакционные системы с участием мономерной формы метанола или воды являются гипотетическими, так как активационные барьеры такого типа трансформаций имеют величину порядка 46,50 ккал/моль и больше. Такие активационные барьеры непреодолимы даже в условиях СКФ, тем более что при этом имеются более выгодные реакционные направления.

Моделирование одностадийного процесса получения биодизельного топлива, осуществляемого в СКФ условиях и его масштабирование на коммерческий уровень.

Рассмотрев различные способы совершенствования процесса получения биодизельного топлива, а также квантово-химические исследования, нельзя не сказать о моделировании технологического процесса и его масштабировании на коммерческий уровень. Моделированию технологического процесса, посвящено достаточно большое количество публикаций [31-39]. Однако, свое внимание остановим лишь на работах [31,33], поскольку именно в них процедуре моделирования предшествовал подробный и критический анализ существующих и использованных в иных работах принципов моделирования. В работе [33] сопоставлены технико-экономические показатели нескольких вариантов процесса получения биодизельного топлива, использующего СбКФ и СКФ состояния реакционной смеси. Необходимость подобного сопоставления обусловлена тем, что сингулярное поведение свойств термодинамической системы в окрестности критической точки далеко не ограничивается лишь сверхкритическим флюидным состоянием и не единичны случаи, когда результаты технико-экономического анализа указывали на преимущества или жизнеспособность и приемлемость процессов, осуществленных в субкритической области состояния рабочих сред.

Процессы, осуществляемые на промышленной установке мощностью 10000 тонн МЭЖК в год (330 рабочих дней в году и 7900 часов рабочего времени в год) смоделированы с использованием программного продукта «ASPEN Plus»® v2006 (Aspen Technology Inc., Cambridge, Massachusetts, USA). Поведение термодинамических систем при высоких температурах и давлениях смоделировано с использованием «RK ASPEN EOS» [39]. Для моделирования процессов, осуществляемых при низких давлениях, использованы математические модели UNIQUAC и UNIFAC-LL. Ключевыми компонентами моделируемых процессов явились триглицерид олеиновой кислоты (триолеин), широко представленный в большинстве растительных масел (каноловом, рапсовом, подсолнечном и др.), и метиловый эфир олеиновой кислоты (метиолеат). Технологическая схема процесса получения биодизельного топлива в рамках реакции, осуществляемой в суб- или сверхкритических флюидных условиях, представлена на рисунке 1 [31,33].

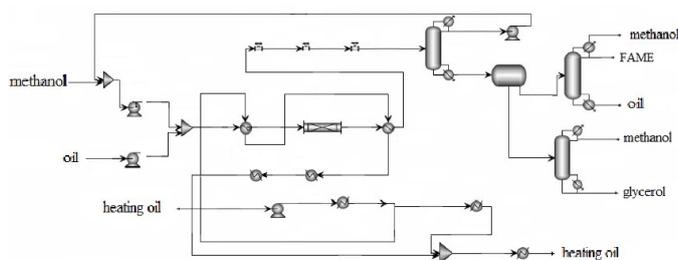


Рис. 1. Технологическая схема процесса получения биодизельного топлива в рамках реакции, осуществляемой в СБКФ и СКФ условиях

Базовые характеристики сопоставляемых реакций, использованные в процессе моделирования, приведены в таблице 1. Природа этих величин, их происхождение, а также обоснование выбора охарактеризованы в работе [33]. Результаты моделирования приведены в таблице 2.

Таблица 1

Базовые характеристики сопоставляемых реакций, использованные в процессе моделирования [33]

Варианты	I	II	III	IV	V
Условия	СБКФ	СКФ	СБКФ + катализ	СКФ	СБКФ + катализ
t, °C	150	280	150	280	150
P, МПа	20	28	20	35	20
Метанол/масло	42:1	42:1	42:1	42:1	15:1
Конверсия, % масс	80.9	97.0	97.0	100.0	97.0
Константа скорости реакции, 1/с	$3.63 \cdot 10^{-4}$	$7.30 \cdot 10^{-4}$	$7.30 \cdot 10^{-4}$	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$7.30 \cdot 10^{-4}$
Приведенный объём реактора (V/V_{IV})	0.47	1.03	0.39	1.0	0.23

Таблица 2

Характеристики продукта и энергопотребление промышленных установок, рассчитанных на производство 10000 тонн биодизельного топлива в год [33]

Варианты	I	II	III	IV	V
Характеристики продукта					
Чистота МЭЖК, % масс	99.8	99.8	99.8	99.4	99.8
Производительность, кг/ч	1136.9	1226.7	1226.7	1283.08	1226.8
Компоненты биодизельного топлива, % масс					
Триолеин	$0.9 \cdot 10^{-5}$	0.186	0.186	0	0.151
Глицерин	0.062	0.00453	0.0453	0.052	0.0135
Метанол	0.178	0.009	0.009	0.548	0.0795
Чистота глицерина, % масс	96.4	96.4	96.4	95.5	96.4
Производительность, кг/ч	125.4	135.3	135.3	137.6	135.2
Энергопотребление, кВт/кг					
Реактор	-4.67	-11.38	-4.64	-11.46	-4.62
Подогреватель	414.17	1157.80	345.42	1114.34	180.37
Насосы	30.67	35.87	25.58	43.53	15.15
Рецикл метанола *	1778.50	1503.86	1504.39	1467.95	430.06
Очистка МЭЖК*	886.01	530.87	530.87	-	560.75
Очистка глицерина *	25.26	8.56	8.56	3.47	8.56
Теплообменник	-	-815.39	-	-790.67	-
Всего	3134.61	2421.57	2414.82	1838.62	1194.89

*энергопотребление в кипятильниках дистилляционных колонн

Из сопоставления результатов моделирования для II и III вариантов осуществления процесса можно заключить, что при одной и той же степени конверсии, но значительных отличиях в значениях температуры и давления в рамках химической реакции, полное энергопотребление является практически одинаковым. Это объясняется тем фактом, что тепловая энергия реакционной смеси, покидающей реактор, независимо от ее количественного уровня, может быть успешно рекуперирована.

Значения полного энергопотребления указывают на то, что оно в значительной степени зависит и определяется степенью конверсии исходного сырья в целевой продукт и величиной соотношения «метанол/масло» в процессе. В частности, при увеличении степени конверсии с 80.9 % (вариант I) до 97 % (вариант II) энергопотребление на ступени очистки сокращается на 40 %, а в варианте IV со 100% конверсией вообще отсутствует потребность в очистке биодизельного топлива. Сопоставление величин энергозатрат в вариантах реализаций III и V, характеризуемых одинаковыми значениями температуры, давления и степени конверсии формирует вывод о том, что уменьшение соотношения «метанол/масло» с 42:1 до 15:1 существенно сокращает энергозатраты на подогрев смеси и восстановление избыточного метанола с последующим его возвращением на рецикл. Именно, этап восстановления избыточного метанола и его последующего возвращения на рецикл является наиболее энергоёмкой ступенью процессов, осуществляемых в суб- или сверхкритическом флюидных условиях.

И, наконец, поскольку наилучший вариант (V), характеризуемый высокой степенью конверсии при малом мольном соотношении «метанол/масло» (15:1), возможен лишь при использовании гетерогенного катализатора, то авторы [33] делают вывод о том, что перспектива снижения энергозатрат в процессе получения биодизельного топлива в СКФ-условиях в значительной степени будет связана с разработкой эффективного гетерогенного катализатора.

В развитие обсужденных выше результатов проведено моделирование [31] традиционного процесса с щелочным катализатором и осуществлен сопоставительный анализ его показателей с характеристиками некаталитического процесса, реализуемого в сверхкритических флюидных условиях (табл. 3).

Таблица 3

Характеристики продукта и энергопотребление промышленных установок, рассчитанных на производство 10000 тонн биодизельного топлива в год [31]

Характеристики продукта	Некаталитический процесс с реакцией в СКФ-условиях	Традиционный процесс с щелочным катализатором
Чистота МЭЖК, % масс	99.8	99.8
Конверсия, % масс	94.6	92.3
Иные компоненты биодизтоплива: % масс		
Триолеин	0.184	0.196
Глицерин	0.005	0.00
Вода	0.00	0.01
Метанол	0.01	0.00008
Чистота глицерина, % масс	99.7	99.7
Конверсия, % масс	10.0	9.7
Энергопотребление, кВт/кг		
Оборудование:		
Предварительный нагрев	1130	28
Рецикл метанола*	1563	157
Очистка МЭЖК*	520	639
Очистка глицерина*	18	463
Удаление соли	-	1039
Рекуперация тепла	824	-
Всего	2407	2326

* энергопотребление в кипятильниках дистилляционных колонн

Общие энергозатраты, приходящиеся на 1 кг получаемого биодизельного топлива для сопоставляемых процессов, оказались близкими по своим значениям. Рассчитанная себестоимость производства МЭЖК в итоге составила 0,057 \$/кг, что, как указывают авторы проведенного исследования, согласуется со значениями, полученными в работах [32,35].

Более корректное с методической точки зрения исследование влияния степени конверсии на энергопотребление в процессе, осуществляемом в СКФ-условиях, сформировало мнение [31]

о том, что значимость степени конверсии для снижения величины общего энергопотребления является существенно меньшей, нежели то, что имеет место в случае энергозатрат на этапе очистки МЭЖК.

Актуальность исследования выражается квантово - химическим исследованием скорости и механизма элементарных актов реакции переэтерификации триглицеридов жирных кислот и их аналогов в спиртах в традиционных и СКФ-условиях, а также моделированием установки производительностью 9000 т/год.

Цели и задачи включают в себя разработку промышленной модели технологии получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях на основе данных по теплофизическим свойствам реагирующих сред, квантово-химическим исследованиям и сопоставлению с международными аналогами.

Научная значимость коррелирует с результатами квантово - химических расчетов, способствующих углублению представлений о химических реакциях, осуществляемых в сверхкритических флюидных условиях.

Практическая значимость заключается в разработке математической модели, разработанной для оригинального технико-технологического решения, позволяющее на базе существующей экспериментальной установки провести масштабирование и проектирование как реактора, так и промышленной установки получения биодизельного топлива в целом.

Квантово-химическое моделирование проводили в приближении метода DFT с функционалом плотности B3LYP/6-311++g(df,p), наиболее точно передающем энергетику водородных связей. Квантово-химические расчеты проводились в реализации программ Priroda 4.11 в приближении метода PBE/3z и Gaussian 09 в приближении метода B3LYP-6-311.

Моделирование процесса проведено с использованием программного продукта «ASPEN Plus»® v2006. Поведение термодинамических систем при высоких температурах и давлениях смоделировано с использованием «RK ASPEN EOS». Для моделирования процессов, осуществляемых при низких давлениях, использованы математические модели UNIQUAC и UNIFAC-LL. Для масштабирования экспериментальной установки некаталитического процесса получения биодизельного топлива до промышленного уровня использован программный продукт VMGSim.

Результаты и обсуждение (Results and Discussions)

Квантово-химические исследования

Реальные стадии переэтерификации и гидролиза триглицеридов могут протекать по двухстадийному (рис. 2, табл. 4) и одностадийному механизмам (рис. 3, табл. 5) с участием карбонильной группы триглицерида и димерного ассоциата метанола и его заместительных аналогов или гомологов; и переэтерификации и гидролиза триглицеридов с участием алкоксикарбонильной группы триглицерида и димерного ассоциата метанола и его заместительных аналогов.

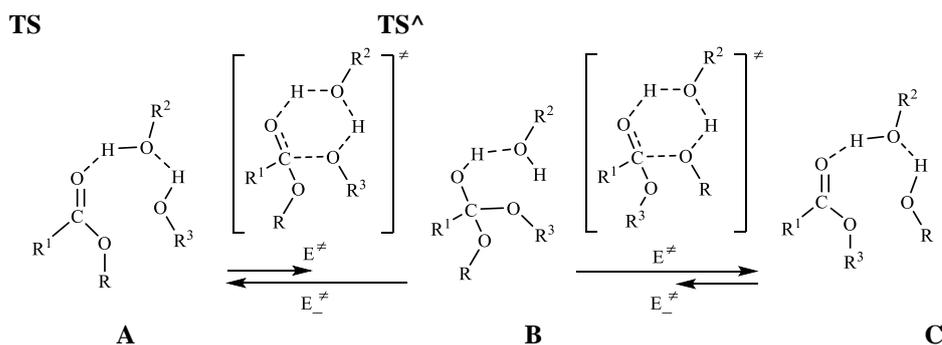


Рис. 2. Элементарные акты двухстадийной переэтерификации и гидролиза триглицеридов с участием карбонильной группы триглицерида и димерного ассоциата метанола и его заместительных аналогов или гомологов

Fig. 2. Elementary acts of two-stage transesterification and hydrolysis of triglycerides involving the carbonyl group of the triglyceride and the dimer associate of methanol and its substituent analogues or homologues

Таблица 4

Расчётные энергетические и термодинамические параметры (в ккал/моль, ΔS^\ddagger в кал/моль·К) реакционных систем в обычных условиях ($P = 1$ атм, $T = 25$ °C) (соответствующих рис. 2).

Переходное состояние	Заместители				Прямое направление реакции				Обратное направление реакции				Энтальпия реакции ΔH
	R	R ₁	R ₂	R ₃	E [‡]	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔS^\ddagger	E [‡] ₋	ΔH^\ddagger ₋	ΔG^\ddagger ₋	ΔS^\ddagger ₋	
TS	DG	M	M	M	34.	29.	34.	-	17.	16.	17.	-	12.62
	Me	e	e	e	42	13	44	74.1	63	51	63	15.65	
TS [^]	DG	M	M	M	12.	12.	13.	-	39.	31.	39.	-	-19.71
	Me	e	e	e	99	13	01	12.2	13	84	17	102.2	
TS	DGE	E	H	H	38.	33.	38.	-	19.	17.	19.	-	15.76
	t	t			47	35	49	71.7	22	59	22	22.76	
TS [^]	DGE	E	H	H	18.	16.	18.	-	37.	32.	37.	-	-15.56
	t	t			40	86	41	21.5	33	42	37	68.97	
TS	DGE	E	H	M	34.	30.	34.	-	17.	16.	17.	-	13.32
	t	t		e	92	23	95	65.8	86	91	87	13.33	
TS [^]	DGE	E	H	M	15.	15.	16.	-	33.	29.	33.	-	-13.21
	t	t		e	98	65	56	11.9	73	53	42	62.81	

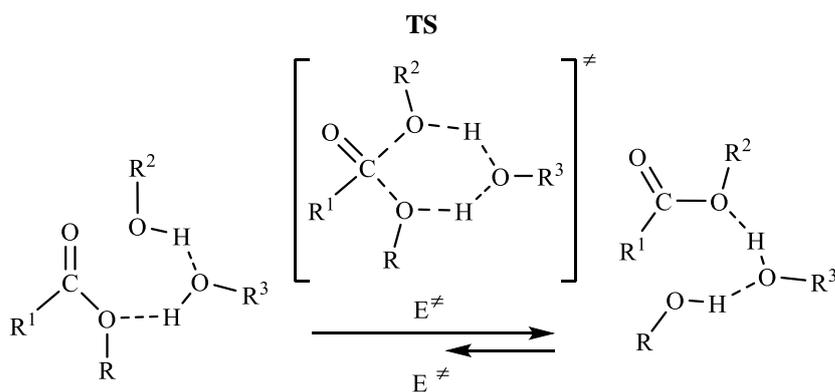


Рис. 3. Элементарные акты одностадийной переэтерификации и гидролиза триглицеридов с участием алкоксикарбонильной группы триглицерида и димерного ассоциата метанола и его заместительных аналогов

Fig. 3. Elementary acts of one-step transesterification and hydrolysis of triglycerides involving the alkoxy carbonyl group of the triglyceride and the dimer associate of methanol and its substituent analogs

При этом следует отметить, что имеется экспериментальное подтверждение того, что метанол в сверхкритических условиях существует в виде мономерной формы, димерного и тримерного ассоциата. Так, методом импульсной нейтронной дифракции с изотопным замещением гидроксильных водородов были исследованы структуры метанола в двух сверхкритических условиях (~623 К, 117,7 МПа и 623 К, 14,3 МПа) также как в субкритическом условии (~500 К, 73,7 МПа) [40]. Было показано, что в субкритических и сверхкритических состояниях при умеренной плотности, водородные связи имеют среднее число водородных связей $1,6 \pm 0,1$ на молекулу и среднюю длину цепочки $3,1 \pm 0,4$ молекул, что меньше, чем наблюдаемые величины при обычных условиях ($1,77 \pm 0,07$ водородных связей на молекулу и $5,5 \pm 1,0$ молекул в цепочке, соответственно). При низкой плотности сверхкритического метанола, большие кластеры разбиваются на мономеры или небольшие олигомеры и среднее число водородных связей на молекулу падает до $1,0 \pm 0,1$ и длиной цепи $1,8 \pm 0,2$. Моделируемые условия соответствуют последним описанным характеристикам, то есть мы имеем дело с димерами метанола.

Таблица 5

Расчётные энергетические и термодинамические параметры (в ккал/моль, ΔS^\ddagger в кал/моль·К) реакционных систем в обычных условиях (P = 1 атм, T = 25 °C) (соответствующих рис. 3)

Заместители				Прямое направление реакции				Обратное направление реакции				Энтальпия реакции
R	R ¹	R ²	R ³	E [‡]	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔS^\ddagger	E [‡] ₋	ΔH^\ddagger ₋	ΔG^\ddagger ₋	ΔS^\ddagger ₋	$\Delta\Delta H$
Me	Me	Me	Me	42.0 1	36.0 6	42.04	-83.47	42.01	36.06	42.04	-83.47	0.0
DGMe	Me	Me	Me	32.0 3	30.5 3	36.33	-59.93	36.26	32.58	40.33	-56.83	-4.2
DGMe	Me	H	Me	35.8 9	38.5 2	36.76	-26.76	48.62	46.81	45.45	-13.61	-6.9
DGMe	Me	Me	H	35.6 0	40.0 0	35.69	-12.96	40.62	44.18	40.95	-14.69	-5.0
Me	Me	Me	H	36.1 6	39.9 2	37.57	-22.57	38.84	32.22	37.17	-17.17	2.7

Принципиальным моментом для дальнейшего изложения является тот факт, что природа алкильных заместителей в триглицеридах оказывает незначительное влияние на общую энергетику реакций, так, замена углеводородного остатка олеиновой кислоты на метильный заместитель даёт разницу в энергиях активации лимитирующей первой стадии двухстадийной реакции метанолиза всего в 0,37 ккал/моль [23]. Этот крайне удачный факт позволяет переносить энергетику заместительного упрощённых реакционных систем на реальные триглицериды жирных кислот, содержащие в своём составе разнообразные остатки жирных кислот. В этой связи в качестве оптимального модельного аналога триглицеридов жирных кислот авторы [23] рассматривали молекулу триацетина, являющегося простейшим метильным аналогом триглицеридов. Для схем и таблиц статьи приняты следующие обозначения: R = Alk или подструктура диглицерида (DG).

Как видно из активационных характеристик и суммарной энтальпии реакций, двухстадийный механизм переэтерификации триацетина является слабозэкзотермическим процессом (суммарная энтальпия реакции составила -7,09 ккал/моль), для одностадийного процесса энтальпия активации составила -4,20 ккал/моль, то есть данный элементарный акт тоже является слабозэкзотермическим. При этом процесс гидролиза по двухстадийному механизму является полностью равновесным, в одностадийном механизме имеется небольшая потенциальная яма, соответствующая энтальпии реакции -6,9 ккал/моль. Фактически все эти направления являются равноправными. В этой ситуации большей ясности можно достичь, только проведя термохимические расчёты и исследовав температурные зависимости констант скоростей реакций. При этом учёт сверхкритического давления в термохимических расчётах можно не проводить, так как первые изменения в термохимических характеристиках будут проявляться только при давлениях, близких к 1000 атм. В виду того, что все реакции представляют собой трансформации предреакционных комплексов ассоциатного типа, то данные реакционные системы соответствуют кинетическому описанию мономолекулярной реакции. Это ещё одно преимущество ассоциатной парадигмы. Такие константы скоростей реакций легко вычисляются по формуле теории абсолютных скоростей реакций: $K = k \cdot T \cdot h^{-1} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$. При этом все направления элементарных актов будут иметь существенно отличные друг от друга значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, что неизбежно будет приводить к индивидуальной специфике процессов.

Как свидетельствуют кинетические описания элементарных актов прямого направления переэтерификации триацетина по двухстадийному и одностадийному механизму, аррениусовские прямые, то есть $\lg K - 1/T$ (рис. 4), пересекаются при температуре, близкой к 555 К. Точка пересечения соответствует точке инфлексии, то есть точке, при которой константы рассматриваемых реакций становятся одинаковыми. Последующее повышение температуры до 623 К меняет местами энергетическую предпочтительность в пользу одностадийной реакции. Однако абсолютные значения констант скоростей разнятся символически, что позволяет говорить о том, что оба реакционных направления некаталитического метанолиза триглицеридов жирных кислот в СКФ условиях, близкой к точке инфлексии являются равноправными и конкурентными при прочих равных условиях.

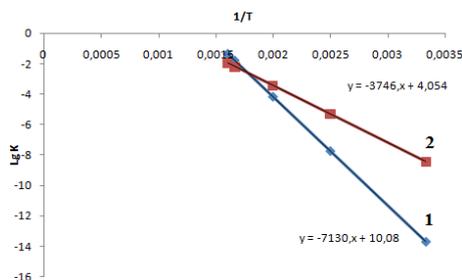


Рис. 4. Зависимости $LgK - 1/T$ (на графике эти параметры соотносятся с ординатой y и абсциссой x соответственно) для прямого направления одностадийной реакции (1) и прямого направления первой стадии двухстадийной реакции (2) метанолиза простейшего аналога триглицерида – триацетина

Fig. 4. Dependences $LgK - 1/T$ (in the graph, these parameters are correlated with the ordinate y and abscissa x , respectively) for the forward direction of the one-stage reaction (1) and the forward direction of the first stage of the two-stage reaction (2) of methanolysis of the simplest analog of triglyceride, triacetin

В химической кинетике принято рассматривать только аррениусовские прямые, а зависимости типа константа скорости реакции – температура, практически неупотребимы. Однако, как это видно из рисунка 5 и дальнейших аналогичных графических представлений, для интерпретации расчётных кинетических данных в условиях СКФ, для такого представления появляется конкретный смысл, так как это визуально позволяет увидеть новый эффект, заключающийся в том, что при температурах, близких к 500 К наблюдается избирательное скачкообразное экспоненциальное изменение констант скоростей отдельных элементарных актов. При этом, при представлении тех же данных в аррениусовских прямых, этот эффект просто теряется.

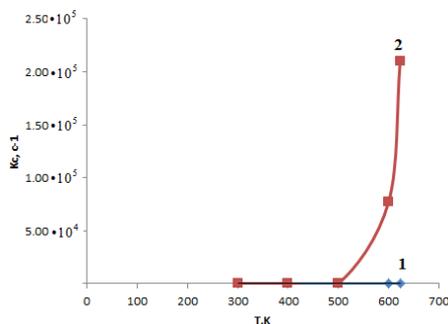


Рис. 5. Зависимости констант скорости обратного направления элементарного акта первой стадии двухстадийного непромотируемого метанолиза триацетина (1) и прямого направления второй стадии (2) от температуры

Fig. 5. Dependences of the rate constants of the reverse direction of the elementary act of the first stage of the two-stage unpromoted methanolysis of triacetin (1) and the forward direction of the second stage (2) on temperature

Из рисунка 5 можно видеть, что величина констант скоростей обратного направления элементарного акта первой стадии двухстадийного метанолиза и прямого направления второй стадии в отсутствии катализатора в диапазоне температур 300-500 К является крайне малой и константы сопоставимы по величине. Однако, если величина константы скорости для обратного направления в диапазоне температур 500-623 К практически не изменяется, то для константы скорости прямого направления второй стадии наблюдается резкое изменение экспоненциальной зависимости в сторону её взрывного увеличения и при температуре 623 К данная константа становится в $1,2 \cdot 10^4$ раз (на четыре порядка) больше константы скорости обратного направления первой стадии. Это однозначно свидетельствует о том, что если исходному реакционному комплексу **A** (рис. 2) сообщается энергия, достаточная для преодоления активационного барьера прямого направления первой стадии и образования промежуточного комплекса **B**, то в СКФ условиях термодинамического равновесия $A \leftrightarrow B$ не наступает и реакция необратимо скатывается в потенциальную яму целевого продукта **C** с отрицательной энтальпией реакции в -7,09 ккал/моль. Важно отметить, что для константы скорости элементарного акта прямого направления первой стадии метанолиза триацетина также характерно резкое экспоненциальное увеличение начиная с температуры 500 К.

Назовём обнаруженное избирательное резкое увеличение констант скоростей реакций при повышении температуры, начиная примерно с 500 К – селективным *SUTR* эффектом, сокращённо – *selective SUTR effect*.

При этом анализ термохимии процесса гидролиза триацетина позывает, что соотношение константы скорости одностадийного метанолиза триацетина к константе скорости одностадийного гидролиза триацетина при температуре 623 К составляет 44,62.

Иными словами, в СКФ условиях реакции гидролиза триглицеридов жирных кислот являются минорными и не могут конкурировать с реакциями алкохолиза, однако игнорировать их полностью нельзя, так как продуктом гидролиза в нашем случае являются жирные кислоты, которые, как было показано в [24, 25], могут катализировать реакцию алкохолиза триглицеридов, снижая энергию активации элементарного акта одностадийного метанолиза по сравнению с непротомируемым направлением почти на 11 ккал/моль. На рисунке 6 представлен элементарный акт одностадийной каталитической переэтерификации и гидролиза триацетина, который был описан квантово-химически. На рисунках 7 и 8 демонстрируется обнаруженный для этих систем селективный *SUTR* эффект.

Эти данные и рассуждения являются достаточно актуальными, так как в экспериментальной работе [41] было доказано, что вода способствует протеканию реакции переэтерификации триглицеридов жирных кислот. Данный эффект имеет место только в СКФ условиях (рис. 2-4).

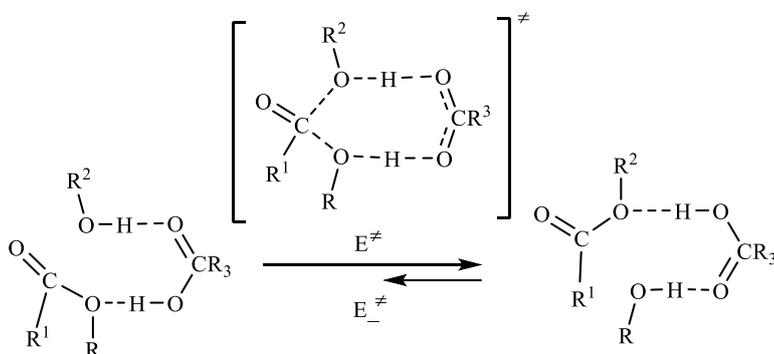


Рис. 6. Элементарные акты одностадийной каталитической переэтерификации и гидролиза триглицеридов с участием алкоксикарбонильной группы триглицерида и ассоциата метанола или воды с одноосновной карбоновой кислотой

Fig. 6. Elementary acts of one-step catalytic transesterification and hydrolysis of triglycerides involving the alkoxy carbonyl group of the triglyceride and an associate of methanol or water with a monobasic carboxylic acid

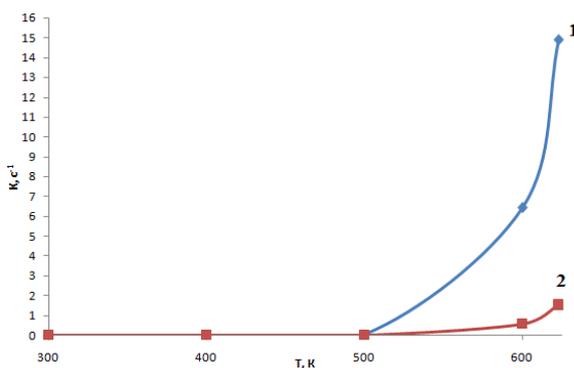


Рис. 7. Зависимости констант скоростей одностадийного катализируемого уксусной кислотой метанолиза триацетина от температуры: 1 – прямое направление элементарного акта; 2 – обратное направление элементарного акта

Fig. 7. Dependences of the rate constants of the one-stage catalyzed acetic acid methanolysis of triacetin on temperature: 1 - direct direction of the elementary act; 2 - reverse direction of the elementary act

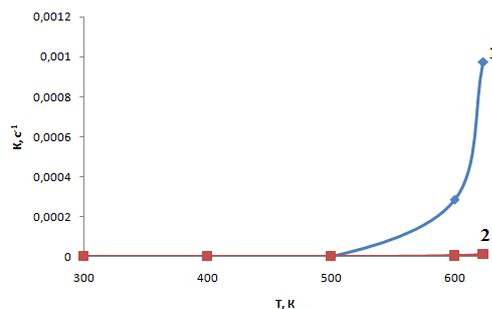


Рис. 8. Зависимости констант скоростей одностадийного катализируемого уксусной кислотой гидролиза триацетина от температуры: 1 – прямое направление реакции; 2 – обратное направление реакции

Fig. 8. Dependences of the rate constants of one-stage hydrolysis of triacetin catalyzed by acetic acid on temperature: 1 – forward direction of the reaction; 2 – reverse direction of the reaction

Следует отметить, что результаты квантово-химического моделирования свидетельствуют о перспективности СКФ технологии переэтерификации триглицеридов спиртами, так как подтверждают эффективную конвертацию триглицеридов до структур биодизельного топлива в отсутствие специально вводимого катализатора. Параллельные минорные процессы гидролиза триглицеридов, приводящие к образованию карбоновых кислот, способствуют образованию целевых метиловых или этиловых эфиров жирных кислот, выступая катализаторами данного процесса. Причём сами карбоновые кислоты также легко в СКФ условиях переходят в соответствующие эфиры. Образующийся первоначально в этой технологии глицерин уже при повышении температуры до 570 К и выше в продуктах реакции не наблюдается, он полностью разлагается, что существенно облегчает последующую подготовку биодизельного топлива. С очевидностью это связано с радикальными процессами дегидратации и дефрагментации, причём не исключено, что этот тип реакций инициируется металлическими стенками реактора.

Моделирование.

Моделирование и масштабирование процесса получения биодизельного топлива проведено и авторами настоящей работы. На рисунке 9 показана схема масштабирования экспериментальной установки некаталитического процесса получения биодизельного топлива до промышленного уровня производительностью 9000 т/г.

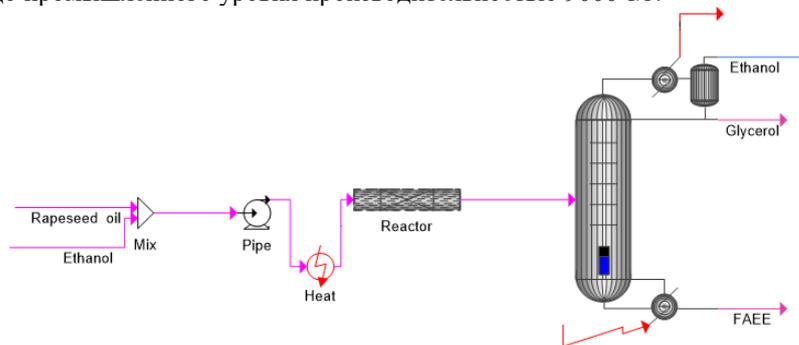


Рис. 9. Схема промышленной установки для получения биодизельного топлива в СКФ условиях реакционной смеси, используемая в программе VMGSim

Fig. 9. Scheme of an industrial plant for the production of biodiesel fuel under SCF reaction mixture conditions used in the VMGSim program

Результаты, полученные в ходе исследования кинетики некаталитической реакции, сопоставлены с данными, полученными другими исследователями (табл. 6). Высокая степень конверсии рапсового масла в биодизельное топливо обеспечивается не только составом реакционной смеси и термодинамическими условиями осуществления процесса, но и гидродинамической обстановкой в проточном реакторе.

Таблица 6

Сравнительный анализ расчетных данных и данных из независимых литературных источников

Название работы	T, К	P, МПа	Мольное соотношение исходных компонентов	k, с ⁻¹	Предэкспоненциальный множитель, А, 1/мин	Энергия активации, Е _а , кДж/моль
Cheng и др.[42]	523	10÷16	40:1	0,01374	12,45	28,9
	538	10÷16		0,02366		
	553	10÷16		0,02585		
	583	10÷16		0,02923		
Song и др.[43]	473÷673	более 40	25:1	нет данных	4,3·10 ⁵	105,3
Joelianingsih и др.[44]	523	0,1	12:1	0,0034	4,208	30,8
	543	0,1		0,0051		
	563	0,1		0,0056		
He и др.[45]	483	28	12:1	0,000119	0,00194	11,2
	493	28		0,000125		
	503	28		0,000133		
	513	28		0,000366		
	523	28	18:1	0,000422	170,8	56,0
	533	28		0,000525		
	543	28		0,000782		
	553	28		0,000881		
Kusdiana and Saka [46]	473	7	20:1	0,0002	3,33	38,4
	503	9		0,0003		
	543	1,2		0,0007		
	573	1,4	36:1	0,0071	145,57	47,1
	623	1,9		0,0178		
	658	6,5		0,0249		
	704	9,0		0,0503		
	760	10,5		0,0803		
Demirbas [47]	503	28	20:1	0,00025	нет данных	нет данных
	513			0,00035		
	523			0,00046		
Glisic, Skala [48]	553	28	20:1	0,00108	1,476·10 ⁶	93
	543			0,000863		
	533			0,000548		
	523			0,000468		
	513			0,000363		
Настоящее исследование	593	30	12:1	0,1196	0,0095	8,287
	608			0,1252		
	623			0,1527		
	638			0,1756		
	653			0,2508		
	608	30	18:1	0,0882	0,0979	18,743
	623			0,2719		
	638			0,3070		
	653			0,3251		
	608			30		

* Работы Cheng и др.[42], Song и др.[43], Kusdiana-Saka [46] проведены для смеси растительных масел с метанолом

Моделирование процесса в VMGSim проводилось в том числе и для оценки рыночной стоимости дальнейшей коммерческой реализации предлагаемого процесса с использованием этанола. Были рассчитаны капитальные и эксплуатационные расходы технологической схемы в цифрах на 2021 год (см. табл. 7). На основании таблицы 13, рассчитанная себестоимость топлива с использованием рапсового масла в качестве исходного сырья составила 162 рубля за литр, что в 4-5 раз дороже нефтяного дизельного

топлива Евро-5. Эта сумма может быть снижена за счет собственного производства сырья, государственной поддержки производителей топлива из возобновляемых источников энергии (минимальные тарифные ставки на электроэнергию; в последующем, снижение налоговой базы и акцизов на биотопливо) при переходе с рапсового масла (25 руб./литр) на масло микроводорослей (4,2 руб./литр). С учетом указанных мероприятий затраты на производство 1 л биодизельного топлива из масла микроводорослей снижаются и составят 28 руб. 75 коп. (см. табл. 8).

Таблица 7

Основные статьи капитальных затрат

Оборудование	Параметры	Стоимость, руб.
Емкость для хранения рапсового масла	Номинальный объем: 100 м ³	53000
Емкость для хранения этанола	Номинальный объем: 100 м ³	53000
Вентиль механический	Диаметр условного прохода 80 мм	985
Механический смеситель	Номинальная объемная скорость смешения: 10 м ³ /ч	72000
Насос ДУВ 60	Производительность: 50 л/мин; электропитание 12÷24 В	7350
Ультразвуковой эмульгатор	Производительность: от 1 м ³ /ч	120000
Вентиль высокого давления	Игольчатый; макс. рабочее давление 4,14 МПа	2200
Насос дозирующий	С механическим воздействием на мембрану; производительность до 3 м ³ /ч	14892
Трубчатый реактор	Диаметр 40 мм; длина 45 м	170000
Установка индукционного нагрева с системой охлаждения	-	890000
Пленочный испаритель	-	320000
Итого		1703427

Таблица 8

Затраты на сырье и материалы, а также дополнительные статьи расходов для производства 1 л биодизельного топлива

Затрачиваемое сырье	Характеристика	Количество	Стоимость (учетом затрат на транспортировку), руб.
Этанол	Степень чистоты: 94,98 %	0,9277 л	13,76
Масло микроводорослей	Содержание триглицеридов: насыщенных кислот 4,3÷7,4%; мононасыщенных до 40%; полиненасыщенных до 45%.	0,8100 л	3,41
Электроэнергия	Для привода насосов, мешалки, смесителя, нагрева реактора	29,8 кВт·ч	9,53
Амортизационные отчисления			0,04
Оплата труда обслуживающего персонала			2,01
Итого			28,75

Как видно биодизельное топливо может быть конкурентноспособным топливом на нашем и мировом рынке.

Заключение(Conclusions)

Графическое рассмотрение зависимостей типа К – Т позволило наглядно увидеть характер изменения констант скоростей различных направлений элементарных актов, имеющих место при технологическом процессе алкоголиза и гидролиза триглицеридов жирных кислот в сверхкритических условиях и выявить удивительную закономерность, заключающуюся в том, что для всех изученных кинетически-значимых элементарных актов характерно резкое экспоненциальное увеличение абсолютных значений констант скоростей реакций начиная с 500 К (селективный SUTR эффект).

На примере реакций переэтерификации и гидролиза триглицеридов жирных кислот впервые продемонстрировано, что посредством квантово-химического моделирования возможно осуществлять количественные оценки специфики элементарных актов различных реакций в СКФ условиях. Таким образом, успешное использование квантово-химической парадигмы для СКФ условий, по сути, реализующих достаточно жёсткие макроскопические приближения, предусматривает наличие у исследователей чёткого представления физической сути процесса в его микроскопическом, то есть в молекулярном приближении.

Результаты моделирования и технико-экономических показателей говорят о конкурентоспособности технологии получения биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях.

Благодарность. Результаты исследований по работам авторского коллектива проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

Литература

1. В.В. Браскин, А.Г. Ляпин, В.Н. Рыжков, К. Траченко, Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок. Линия Френкеля и сверхкритические технологии // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2014. Т. 9. №2. С. 40-50.
2. Joan F. Brennecke, John E. Chateaufeuf. Homogeneous Organic Reactions as Mechanistic Probes in Supercritical Fluids. Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 433-452.
3. Francisco Javier Gutiérrez Ortiz, Andrea Kruse. The use of process simulation in supercritical fluids applications. React. Chem. Eng. 2020. V. 5. P. 424.
4. J.M. Stubbs. Molecular simulations of supercritical fluid systems. The Journal of Supercritical Fluids. 2016. V. 108. P. 104-122.
5. Car R., Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2471-2474.
6. Ensing B., Laio A., Parrinello M. et al. A Recipe for the Computation of the Free Energy Barrier and the Lowest Free Energy Path of Concerted Reactions. J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. №14. P. 6676-6687.
7. Andreoni W., Curioni A. New Advances in Chemistry and Materials Science with CPMD and Parallel Computing. Parallel Computing. 2000. V. 26. P. 819-842.
8. Y. Zhang, C. Liu, X. Chen. Mechanism of glucose conversion in supercritical water by DFT study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2016. Vol. 119. P. 199-207.
9. A.E. Masunov, E.E. Wait, A.A. Atlonov, S.S. Vasu. Quantum Chemical Study of Supercritical Carbon Dioxide Effects on Combustion Kinetics. The Journal of Physical Chemistry A. 2017. №121(19). P. 3728-3735.
10. E.E. Wait, A.E. Masunov, S.S. Vasu. Quantum chemical and master equation study of $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CHO}$ reaction rates in supercritical CO_2 environment. International Journal of Chemical Kinetics. 2019. V. 51. P. 42-48.
11. Chun-Hung Wang, Artëm E. Masunov, Timothy C. Allison, Sungho Chang, Chansun Lim, Yulin JinSubith, S. Vasu. Molecular Dynamics of Combustion Reactions in Supercritical Carbon Dioxide. 6. Computational Kinetics of Reactions between Hydrogen Atom and Oxygen Molecule $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO} + \text{O}$ and $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2$. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. № 50. P. 10772-10781.
12. Курдюков А.И., Офицеров Е.Н., Урядов В.Г., Миронов В.Ф. Квантово-химические исследования реакций фосфорорганических соединений. Часть 1. Предшественники, интермедиаты и продукты некаталитических каскадных реакций и стадий цепной инициации органических производных фосфора (III) с карбонильными соединениями // Бутлеровские сообщения. 2005. Т. 7. №3. С. 8-42.
13. Курдюков А.И., Офицеров Е.Н., Миронов В.Ф. Квантово-химические исследования реакций фосфорорганических соединений. Часть 2. Некаталитические бимолекулярные акты первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова (газофазное приближение) // Бутлеровские сообщения. 2006. Т. 10. №6. С. 5-20.
14. Курдюков А.И., Офицеров Е.Н., Миронов В.Ф. Квантово-химические исследования реакций фосфорорганических соединений. Часть 3. О природе каталитического влияния промежуточных квазифосфониевых соединений на первую стадию реакции Михаэлиса-Арбузова // Бутлеровские сообщения. 2006. Т. 10. №6. С. 21-36.

15. Курдюков А.И., Офицеров Е.Н., Миронов В.Ф. Квантово-химические исследования реакций фосфорорганических соединений. Часть 4. Специфика сольватационного эффекта йодистого метила и ацетонитрила в первой стадии реакции Михаэлиса-Арбузова для реакционной системы “йодистый метил – триметилфосфит” // Бутлеровские сообщения. 2006. Т. 10. №6. С. 37-63.

16. Alexandre I. Kourdioukov, Evgeny N. Ofitserov, and Vladimir F. Mironov Quantum-chemical research on organophosphorus compound reactions. Part 5. Elementary acts of the dealkylation stage of Michaelis-Arbusov reaction including the formation of quasiphosphonium associates. *Butlerov Communications*. 2016. V. 46. No. 5. P. 130-148.

17. Alexandre I. Kourdioukov, Evgeny N. Ofitserov, and Vladimir F. Mironov. Quantum-chemical research on organophosphorus compound reactions. Part 6. The theoretical description of the elementary acts of cation-chain transformation of the phosphites to phosphonates (Rumpf-Nesterov reaction). *Butlerov Communications*. 2016. V.46. No.5. P.149-162.

18. Курдюков А.И., Логинов С.В., Офицеров Е.Н. Аморфный кремнезем опал-кристобалитовых пород как возобновляемое сырье для синтеза кремнийорганических соединений и силикатов. Часть 2. Квантово-химическое описание реакций присоединения галогеноводородов к алкилзамещенным этиленам // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 23. №13. С. 86-103.

19. Курдюков А.И., Логинов С.В., Офицеров Е.Н. Аморфный кремнезем опал-кристобалитовых пород как возобновляемое сырье для синтеза кремнийорганических соединений и силикатов. Часть 3. Квантово-химическое описание реакций присоединения галогеноводородов к винилсиланам // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 23. №15. С. 81-98.

20. Augusto Cesar Huppes da Silva, Evandro L. Dall'Oglio, Paulo T. de Sousa Jr., Sebastião Claudino da Silva, Carlos Alberto Kuhnen. DFT study of the acid-catalyzed ethanolysis of butyric acid monoglyceride: Solvent effects. *Fuel*. 2014. V.119. P. 1-5.

21. Alan R. Katritzky, Steven M. Allin. Aquathermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water. *Accounts of Chemical Research*. 1996. Vol.29, No.8. P.399-406; Franck, E.U. *J. Chem. Thermodyn.* 1987. V. 19. P. 225-242.

22. E.U. Franck, R. Deul. Dielectric Behaviour of Methanol and Related Polar Fluids at High Pressures and Temperatures. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1978. V. 66. P. 191-198.

23. Alexandre I. Kourdioukov, Asia R. Gabitova, Farid M. Gumerov, Evgeny N. Ofitserov, Ainur F. Mingaliev. Quantum-chemical study of the transesterification of triglycerides. Part 1. Elementary acts of noncatalytic transesterification reaction of triglycerides and their analogs under the conditions of supercritical fluids. *Butlerov Communications*. 2014. V. 39. No. 9. P.1-18.

24. Alexandre I. Kourdioukov, Asia R. Gabitova, Farid M. Gumerov, Evgeny N. Ofitserov, Ainur F. Mingaliev. Quantum-chemical study of the transformation of triglycerides. Part 2. Elementary acts of the triglyceride hydrolysis reaction and the catalytic role of authentic aliphatic carboxylic acids in the formation of their methyl esters under the physical conditions of supercritical fluids. *Butlerov Communications*. 2014. V. 39. No. 9. P. 19-26.

25. Alexandre I. Kourdioukov, Asia R. Gabitova, Farid M. Gumerov, Evgeny N. Ofitserov. Quantum-chemical study of the transformation of triglycerides. Part 5. A recessed analysis of the quantum-chemical thermochemistry of the alcoholysis and hydrolysis of fatty acid triglycerides, carried out under supercritical conditions in the presence of and in the absence of authentic carboxylic acids and their analogues. *Butlerov Communications*. 2016. V. 46. No. 5. P. 104-129.

26. Alexandre I. Kourdioukov, Vener F. Khayrutdinov, Farid M. Gumerov, Asia R. Gabitova, Vladimir G. Uryadov, and Ainur F. Mingaliev. The triplet biradical states of the arenes, as a basis for paramagnetic centers of asphaltenes and a source of soft radical thermolysis in SCF-extraction processes for processing super viscous oil and resin-asphaltene mixtures. *Butlerov Communications*. 2017. V. 52. No. 10. P. 1-16.

27. Alexandre I. Kourdioukov, Asia R. Gabitova, Farid M. Gumerov, Evgeny N. Ofitserov, and Daniil L. Egorov. Quantum-chemical study of the transformation of triglycerides. Part 4. Elementary acts of supercritical water oxidation (SCWO) model analogs fatty acid triglycerides in supercritical fluid media. *Butlerov Communications*. 2015. V. 44. No. 10. P. 153-160.

28. Alexandre I. Kourdioukov, Vener F. Khayrutdinov, Farid M. Gumerov, Asia R. Gabitova, Vladimir G. Uryadov, Ainur F. Mingaliev, and Evgeny N. Ofitserov. Triplet oxygen-water associates as the main agents of acidifying autocatalytic redox-processes. Quantum-chemical description of primary elementary acts of combustion. *Butlerov Communications*. 2017. V. 52. No. 10. P. 17-27.

29. Alexandre I. Kourdioukov, Vener F. Khayrutdinov, Farid M. Gumerov, Asia R. Gabitova, Anvar A. Ganiev, Vladimir G. Uryadov, Evgeny N. Ofitserov, and Aynur F. Mingaliev. Comparative DFT study of triplet and singlet elementary oxidation acts of the cyclohexane and

1,3-cyclohexadiene initiated by primary interaction with $3O_2$ under SCF conditions. *Butlerov Communications*. 2019. V. 60. No. 11. P. 128-142.

30. Alexandre I. Kourdioukov, Vener F. Khayrutdinov, Farid M. Gumerov, Asia R. Gabitova, Ilfat Z. Salikhov, Vladimir G. Uryadov, Evgeny N. Ofitserov, Aynur F. Mingaliev, and Alexey V. Trofimov. DFT study of triplet and singlet elementary acts of acyclic and cyclic alkanes oxidation initiated by primary interaction with $3O_2$. *Butlerov Communications*. 2019. V. 60. No. 11. P. 114-127.

31. Glisic S., Skala D. The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions. *J. of Supercritical Fluids*. 2009. Vol. 49. P. 293-301.

32. Van Kasteren J.M.N., Nisworo A.P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Res. Conserv. Recycl.* 2007. V. 50. № 4. P. 442-458.

33. Glisic S., Skala D. Comparison of total energy consumption necessary for subcritical and supercritical synthesis of biodiesel // *Proc. of the 11th Europ. Meeting on Supercritical Fluids*. Barcelona (Spain). 2008. P-NP-34.

34. Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technology assessment. *Bioresour. Technology*. 2003. V. 89. P. 1-16.

35. Haas M.J., McAloon A.J., Yee W.C., Foglia T.A. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresour. Technology*. 2006. V. 97. P. 671-678.

36. Kapilakarn K., Peugtong A. A comparison of costs of biodiesel production from transesterification. *Int. Energy J.* 2007. № 8. P. 1-6.

37. Marchetti J.M., Errazu A.F. Techno economic study of supercritical biodiesel production plant. *Energy Convers. Manage.* 2008. V. 49. P. 2160-2164.

38. M.R. Ziyai, M. Mehrpooya, M. Aghbashlo, M. Omid, A.S. Alsagri, M. Tabatabaei. Techno-economic comparison of three biodiesel production scenarios enhanced by glycerol supercritical water reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 17845-17862.

39. Glisic S., Montoya O., Orlovic J.A., Skala D. Vapor-liquid equilibria of triglycerides - methanol mixture and its influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. *J. Serbian Chem. Soc.* 2007. V. 72. P. 13-27.

40. Toshio Yamaguchi, C. J. Benmore, and A. K. Soper. The structure of subcritical and supercritical methanol by neutron diffraction, empirical potential structure refinement, and spherical harmonic analysis. *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. No. 20. P. 8976-8987.

41. Kusdiana D., Saka S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresour. Technology*. 2004. V. 91. P. 289-295.

42. C.H. Cheng, C.S. Cheung, T.L. Chan, S.C. Lee, C.D. Yao, K.S. Tsang. Comparison of emissions of a direct injection diesel engine operating on biodiesel with emulsified and fumigated methanol. *Fuel*. 2008. V. 87. P. 1870-1879.

43. Eun-Seok Song, Jung-won Lim, Hong-Shik Lee, Youn-Woo Lee. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2008. V. 44. P. 356-363.

44. Joelianingsih, Hitoshi Maeda, Shoji Hagiwara, Hiroshi Nabetani, Yasuyuki Sagara, Tatang H. Soerawidjay, Armansyah H. Tambunan, Kamaruddin Abdullah. Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study. *Renewable Energy*. 2008. V. 33. P. 1629-1636.

45. Xuejun Liu, Xianglan Piao, Yujun Wang, Shenlin Zhu, Huayang He. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. *Fuel*. 2008. V. 87. P. 1076-1082.

46. Kusdiana D, Saka S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*. 2001. V. 80(5). P. 693-698.

47. Ayhan Demirbaş. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*. 2002. V. 43. P. 2349-2356.

48. S. Glišić, I. Lukic, D. Skala, Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale. *Bioresour. Technology*. 2009. V. 24. P. 6347-6354.

Авторы публикации

Мазанов Сергей Валерьевич – канд. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Гумеров Фарид Мухамедович – д-р техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Курдюков Александр Иванович – канд. хим. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Габитова Асия Радифовна – канд. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Усманов Рустем Айтуганович – д-р техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Сафиуллина Лина Хатыповна – канд. техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Зарипов Зуфар Ибрагимович – д-р техн. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Шановалов Юрий Александрович – д-р техн. наук, Казахский национальный университет им. аль-Фараби

References

1. Braskin VV, Lyapin AG, Ryzhkov VN, et al. The Frenkel Line and Supercritical Technologies. *Supercritical Fluids: Theory and Practice*. 2014;2(9):40-50.
2. Brennecke JF, Chateaufort JE. Homogeneous Organic Reactions as Mechanistic Probes in Supercritical Fluids. *Chem. Rev.* 1999;99(2):433-452.
3. Gutiérrez Ortiz FJ, Kruse A. The use of process simulation in supercritical fluids applications. *React. Chem. Eng.* 2020;5:424-451.
4. Stubbs JM. Molecular simulations of supercritical fluid systems. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2016;108:104-122.
5. Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.* 1985;55:2471-2474.
6. Ensing B, Laio A, Parrinello M, et al. A Recipe for the Computation of the Free Energy Barrier and the Lowest Free Energy Path of Concerted Reactions. *J. Phys. Chem. B*. 2005;109(14):6676-6687.
7. Andreoni W, Curioni A. New Advances in Chemistry and Materials Science with CPMD and Parallel Computing. *Parallel Computing*. 2000;26:819-842.
8. Zhang Y, Liu C, Chen X. Mechanism of glucose conversion in supercritical water by DFT study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016;119:199-207.
9. Masunov AE, Wait EE, Atlanov AA, et al. Quantum Chemical Study of Supercritical Carbon Dioxide Effects on Combustion Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry*. 2017;121(19):3728-3735.
10. Wait EE, Masunov AE, Vasu SS. Quantum chemical and master equation study of $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CHO}$ reaction rates in supercritical CO_2 environment. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2019;51(1):42-48
11. Wang C-H, Masunov AE, Allison TC, et al. Molecular Dynamics of Combustion Reactions in Supercritical Carbon Dioxide. 6. Computational Kinetics of Reactions between Hydrogen Atom and Oxygen Molecule $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO} + \text{O}$ and $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2$. *J. Phys. Chem. A*. 2019;123(50):10772-10781.
12. Kourdioukov AI, Ofitserov EN, Uryadov VG, et al. Quantum-chemical studies of reactions of organophosphorus compounds. Part 1. Precursors, intermediates and products of non-catalytic cascade reactions and stages of chain initiation of organic derivatives of phosphorus (III) with carbonyl compounds. *Butlerov Communications*. 2005;3(7):8-42.
13. Kourdioukov AI, Ofitserov EN, Mironov VF. Quantum-chemical studies of reactions of organophosphorus compounds. Part 2. Non-catalytic bimolecular acts of the first stage of the Michaelis-Arbuzov reaction (gas-phase approximation). *Butlerov Communications*. 2006;6(10):5-20.

14. Kourdioukov AI, Ofitserov EN, Mironov VF. Quantum-chemical studies of reactions of organophosphorus compounds. Part 3. On the nature of the catalytic effect of intermediate quasi-phosphonium compounds on the first stage of the Michaelis-Arbuzov reaction. *Butlerov Communications*. 2006;6(10):21-36.

15. Kourdioukov AI, Ofitserov EN, Mironov VF. Quantum-chemical studies of reactions of organophosphorus compounds. Part 4. Specifics of the solvation effect of methyl iodide and acetonitrile in the first stage of the Michaelis-Arbuzov reaction for the reaction system “methyl iodide - trimethyl phosphite”. *Butlerov Communications*. 2006;6(10):37-63.

16. Kourdioukov AI, Ofitserov EN, Mironov VF. Quantum-chemical research on organophosphorus compound reactions. Part 5. Elementary acts of the dealkylation stage of Michaelis-Arbuzov reaction including the formation of quasiphosphonium associates. *Butlerov Communications*. 2016;46(5):130-148.

17. Kourdioukov AI, Ofitserov EN, Mironov VF. Quantum-chemical research on organophosphorus compound reactions. Part 6. The theoretical description of the elementary acts of cation-chain transformation of the phosphites to phosphonates (Rumpf-Nesterov reaction). *Butlerov Communications*. 2016;46(5):149-162.

18. Kourdioukov AI, Loginov SV, Ofitserov EN. Amorphous silica of opal-cristobalite rocks as a renewable raw material for the synthesis of organosilicon compounds and silicates. Part 2. Quantum-chemical description of the addition reactions of hydrogen halides to alkyl-substituted ethylenes. *Butlerov Communications*. 2010;13(23):86-103.

19. Kourdioukov AI, Loginov SV, Ofitserov EN. Amorphous silica of opal-cristobalite rocks as a renewable raw material for the synthesis of organosilicon compounds and silicates. Part 3. Quantum-chemical description of reactions of addition of hydrogen halides to vinylsilanes. *Butlerov Communications*. 2010;15(23):81-98.

20. Da Silva ACH, Dall'Oglio EL, de Sousa Jr PT, et al. DFT study of the acid-catalyzed ethanolysis of butyric acid monoglyceride: Solvent effects. *Fuel*. 2014;119:1-5.

21. Katritzky AR, Allin SM. Aquathermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water. *Accounts of Chemical Research*. 1996;29(8):399-406.

22. Franck EU, Deul R. Dielectric Behaviour of Methanol and Related Polar Fluids at High Pressures and Temperatures. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1978;66:191-198.

23. Kourdioukov AI, Gabitova AR, Gumerov FM, et al. Quantum-chemical study of the transesterification of triglycerides. Part 1. Elementary acts of noncatalytic transesterification reaction of triglycerides and their analogs under the conditions of supercritical fluids. *Butlerov Communications*. 2014;39(9):1-18.

24. Kourdioukov AI, Gabitova AR, Gumerov FM, et al. Quantum-chemical study of the transformation of triglycerides. Part 2. Elementary acts of the triglyceride hydrolysis reaction and the catalytic role of authentic aliphatic carboxylic acids in the formation of their methyl esters under the physical conditions of supercritical fluids. *Butlerov Communications*. 2014;39(9):19-26.

25. Kourdioukov AI, Gabitova AR, Gumerov FM, et al. Quantum-chemical study of the transformation of triglycerides. Part 5. A recessed analysis of the quantum-chemical thermochemistry of the alcoholysis and hydrolysis of fatty acid triglycerides, carried out under supercritical conditions in the presence of and in the absence of authentic carboxylic acids and their analogues. *Butlerov Communications*. 2016;46(5):104-129.

26. Kourdioukov AI, Khayrutdinov VF, Gumerov FM, et al. The triplet biradical states of the arenes, as a basis for paramagnetic centers of asphaltenes and a source of soft radical thermolysis in SCF-extraction processes for processing super viscous oil and resin-asphaltene mixtures. *Butlerov Communications*. 2017;52(10):1-16.

27. Kourdioukov AI, Gabitova AR, Gumerov FM, et al. Quantum-chemical study of the transformation of triglycerides. Part 4. Elementary acts of supercritical water oxidation (SCWO) model analogs fatty acid triglycerides in supercritical fluid media. *Butlerov Communications*. 2015;44(10):153-160.

28. Kourdioukov AI, Khayrutdinov VF, Gumerov FM, et al. Triplet oxygen-water associates as the main agents of acidifying autocatalytic redox-processes. Quantum-chemical description of primary elementary acts of combustion. *Butlerov Communications*. 2017;52(10):17-27.

29. Kourdioukov AI, Khayrutdinov VF, Gumerov FM, et al. DFT study of triplet and singlet elementary oxidation acts of the cyclohexane and 1,3-cyclohexadiene initiated by primary interaction with $3O_2$ under SCF conditions. *Butlerov Communications*. 2019;60(11):128-142

30. Kourdioukov AI, Khayrutdinov VF, Gumerov FM, et al. DFT study of triplet and singlet elementary acts of acyclic and cyclic alkanes oxidation initiated by primary interaction with $3O_2$. *Butlerov Communications*. 2019;60(11):114-127.
31. Glisic S, Skala D. The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions. *J. of Supercritical Fluids*. 2009;49:293-301.
32. Van Kasteren JMN, Nisworo AP. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Res. Conserv. Recycl.* 2007;50(4):442-458.
33. Glisic S., Skala D. Comparison of total energy consumption necessary for subcritical and supercritical synthesis of biodiesel. Proc. of the 11th Europ. Meeting on Supercritical Fluids. Barcelona (Spain). 2008. P-NP-34.
34. Zhang Y, Dube MA, McLean DD, et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technology assessment. *Bioresour. Technology*. 2003;89:1-16.
35. Haas MJ, McAloon AJ, Yee WC, et al. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology*. 2006;97:671-678.
36. Kapilakarn K, Peugtong A. A comparison of costs of biodiesel production from transesterification. *Int. Energy J.* 2007;8:1-6.
37. Marchetti JM, Errazu AF. Techno economic study of supercritical biodiesel production plant. *Energy Convers. Manage.* 2008;49:2160-2164.
38. Ziyai MR, Mehrpooya M, Aghbashlo M, et al. Techno-economic comparison of three biodiesel production scenarios enhanced by glycerol supercritical water reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(33):17845-17862.
39. Glisic S, Montoya O, Orlovic JA, et al. Vapor-liquid equilibria of triglycerides - methanol mixture and its influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. *J. Serbian Chem. Soc.* 2007;72:13-27.
40. Yamaguchi T, Benmore CJ, Soper AK. The structure of subcritical and supercritical methanol by neutron diffraction, empirical potential structure refinement, and spherical harmonic analysis. *J. Chem. Phys.* 2000;112(20):8976-8987.
41. Kusdiana D, Saka S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*. 2004;91:289-295.
42. Cheng CH, Cheung CS, Chan TL, et al. Comparison of emissions of a direct injection diesel engine operating on biodiesel with emulsified and fumigated methanol. *Fuel*. 2008;87:1870-1879.
43. Song ES, Lim JW, Lee HS, et al. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2008;44(3):356-363.
44. Joelianingsih HM, Shoji H. Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study. *Renewable Energy*. 2008;33(7):1629-1636.
45. Liu X, Piao X, Wang Y, et al. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. *Fuel*. 2008;87(7):1076-1082.
46. Kusdiana D, Saka S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*. 2001;80(5):693-8.
47. Demirbaş A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*. 2002;43(17):2349-2356.
48. Glišić S, Lukic I, Skala D. Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale. *Bioresource Technology*. 2009;24:6347-6354.

Authors of the publication

Mazanov Sergey Valerievich – Ph.D. tech. sciences, Kazan National Research Technological University.

Gumerov Farid Mukhamedovich – Doctor of engineering sciences, Kazan National Research Technological University.

Kourdioukov Alexander Ivanovich – Ph.D. chem. sciences, Kazan National Research Technological University.

Gabitova Asiya Radifovna – Ph.D. tech. sciences, Kazan National Research Technological University.

© Мазанов С.В., Гумеров Ф.М., Курдюков А.И., Габитова А.Р., Усманов Р.А., Сафиуллина Л.Х., Зарипов З.И., Шаповалов Ю.А.

Usmanov Rustem Aituganovich – Doctor of engineering sciences, Kazan National Research Technological University.

Safiullina Lina Khatypovna – Ph.D. tech. sciences, Kazan National Research Technological University.

Zaripov Zufar Ibragimovich – Doctor of engineering sciences, Kazan National Research Technological University.

Shapovalov Yury Aleksandrovich – Doctor of engineering sciences, Kazakh National University al-Farabi.

Получено

21.12.2022г.

Отредактировано

17.01.2023г.

Принято

17.01.2023г.