

УДК 664.8.022

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, Р.Д. Амирханов, Ф.М. Гумеров  
Казанский национальный исследовательский технологический университет  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1718-5262>, [serg989@yandex.ru](mailto:serg989@yandex.ru)

**Резюме:** Проведено экспериментальное исследование процесса получения биодизельного топлива путем реакции переэтерификации рапсового масла в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях в диапазоне температур 623 - 653 К, давлении 30 МПа, мольных соотношениях «этиловый спирт – рапсовое масло» 12:1, 18:1. Установлено влияние гетерогенных катализаторов на количество получаемого продукта.

**Ключевые слова:** биодизельное топливо, переэтерификация, рапсовое масло, этанол, этиловые эфиры жирных кислот, сверхкритические флюиды.

**Благодарности:** Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки РФ в рамках госзадания №13.5112.2017/БЧ.

## EXPERIMENTAL STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING BIODIESEL FUEL IN OF SUPERCRITICAL FLUID CONDITIONS

S.V. Mazanov, R.A. Usmanov, R.D. Amirkhanov, F.M. Gumerov  
Kazan National Research Technological University  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1718-5262>, [serg989@yandex.ru](mailto:serg989@yandex.ru)

**Abstract:** An experimental study of the process of obtaining biodiesel fuel by reaction of transesterification of rapeseed oil in an ethanol medium in supercritical fluid conditions in the temperature range 623 - 653 K, pressure 30 MPa, molar ratios "ethyl alcohol-rape seed oil" 12: 1, 18: 1. The influence of heterogeneous catalysts on the amount of product obtained is established.

**Key words:** biodiesel fuel, transesterification, rapeseed oil, ethanol, ethyl esters of fatty acids, supercritical fluids.

**Acknowledgement:** The research has been carried out in Kazan National Research Technological University with the financial support of government represented by the Ministry of Education and Science of Russian Federation. in the frames of the government assignment No. 13.5112.2017/BCh.

### Введение

По прогнозам экспертов в скором времени ожидается снижение выработки ископаемых источников энергии, в том числе и нефти, вызванное ограниченностью мировых недр [1]. А возросшая угроза экологического кризиса обуславливает более интенсивный поиск путей постепенного замещения углеводородного сырья альтернативными видами топлив, получаемых из возобновляемых источников энергии [2]. Одним из таких топлив служит биодизельное топливо, получаемое реакцией

переэтерификации масел масличных культур, а также масла микроводорослей в спиртовой среде.

Биодизельное топливо, представляющее из себя метиловые (этиловые) эфиры жирных кислот, может использоваться в качестве самостоятельного топлива или в качестве добавки к дизельному топливу с небольшой модификацией двигателя или даже без нее [3–6]. На сегодняшний день выработка биодизельного топлива ведется более чем в 30 странах, среди которых Япония, Германия и Франция являются его самыми крупными мировыми производителями. Европейским лидером по производству топлива является Германия, которая потребляет его до 2 млн. тонн ежегодно, что составляет около 7% всего потребляемого дизельного топлива в стране [7]. В связи с этим к 2020 г. Германия планирует сокращение потребления нефти на 12%, т.е. до 100 млн. тонн [8].

Преимущества биодизельного топлива перед нефтяным дизельным топливом хорошо известны [9–11]: с экологической точки зрения – биоразлагаемость; нетоксичность; на 50% меньше выбросов с образованием озона, по сравнению с обычным дизельным топливом; и, по существу, отсутствие серы и ароматических соединений [12]. Кроме того, температура вспышки биодизеля около 423 К, что делает его более безопасным для перевозок, чем нефтяное дизельное топливо, так как последнее имеет температуру вспышки около 328 К.

В настоящее время биодизельное топливо получают традиционным каталитическим методом, предусматривающим проведение реакции переэтерификации при температурах 333–343 К при атмосферном давлении и мольном соотношении «спирт/масло» 6:1 в присутствии гомогенных катализаторов. Данный метод имеет ряд недостатков, включающих в себя сложность отделения катализатора от продукта реакции, длительность реакции (от 1 часа до 1,5 суток) и другие. На фоне вышеуказанных недостатков, а также увеличения уровня потребления энергии ведется интенсивный поиск путей создания энергосберегающих и малоотходных технологических процессов. Один из них – применение сверхкритической флюидной технологии [13–17]. Большие энергозатраты, имеющие место в традиционном промышленном каталитическом процессе получения биодизельного топлива, компенсируются отсутствием в потребности использования катализаторов, быстротой осуществляемой реакции (от нескольких минут до 40–50 минут), отсутствием многоступенчатой очистки продуктов реакции и другое. Но вместе с этим существуют трудности масштабного внедрения технологии получения биодизельного топлива с использованием сверхкритических флюидных сред в промышленность. К ним относятся: высокие давления (25–40 МПа) и температуры (свыше 573 К) проведения процесса, а также высокие мольные соотношения спирта к маслу (40:1 и выше), что требует больших расходов на исходное сырье и, тем самым, это делает биодизельное топливо не конкурентоспособным по себестоимости с нефтяным дизельным топливом. В свою очередь высокие давления оказывают влияние на износ оборудования, а высокие температуры ведут к потреблению большого количества энергии и затратам на охлаждение продукта.

Для снижения себестоимости биодизельного топлива важной задачей является снижение параметров процесса (давления, температуры, мольного соотношения «спирт-масло») путем предварительной подготовки исходных плохо смешивающихся реагентов (эмульгирование смеси) и использования различных гетерогенных катализаторов для увеличения скорости реакции переэтерификации. Гетерогенная каталитическая переэтерификация по сравнению с гомогенной каталитической реакцией, имеет преимущества, заключающиеся в том, что катализатор может использоваться повторно (множественно); не требуется удаление катализатора из продукта реакции и не образуются продукты омыления. Таким образом, целью данного исследования явилась возможность понижения себестоимости биодизельного топлива за счет снижения исходного мольного соотношения «спирт/масло» путем использования в реакции предварительно эмульгированной смеси и гетерогенных катализаторов.

### Экспериментальная часть. Описание реагентов и материалов

Сырьем для получения биодизельного топлива выступало 100% рапсовое рафинированное дезодорированное масло первого сорта ОАО «Астон», Ростов-на-Дону, Россия [18], и спирт этиловый пищевой с объемной долей этилового спирта 95% [19]. В качестве гетерогенных катализаторов каталитической реакции переэтерификации использованы: оксид алюминия (смесь гамма- и хи-оксидов [20]) марки АОК-63-22К в гранулированной форме (ОАО «СКТБ «Катализатор», Новосибирск, Россия; ТУ – 6-68-196-2011). А также катализаторы  $ZnO/Al_2O_3$ ,  $MgO/Al_2O_3$  и  $SrO/Al_2O_3$ , полученные посредством пропитки гранул  $Al_2O_3$  водным раствором азотнокислой соли соответствующего металла, с различными степенями пропитки (1 – 5 %) [21].

### Описание оборудования и методики эксперимента

Непрерывный (циркуляционный) процесс получения биодизельного топлива в условиях сверхкритического флюидного состояния реакционной смеси реализован на установке, схематически представленной на рис. 1.

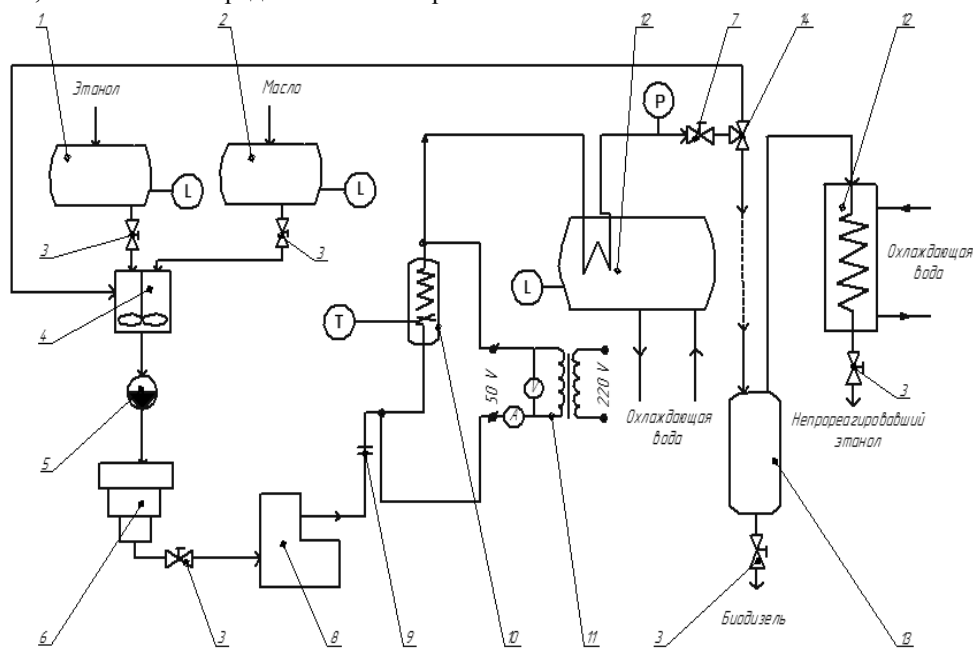


Рис. 1. Принципиальная схема установки непрерывного действия с проточным реактором для получения биодизельного топлива в условиях сверхкритического флюидного состояния реакционной смеси: 1 – резервуар для спирта; 2 – резервуар для масла; 3, 7, 14 – запорно-регулирующая арматура; 4 – механический смеситель; 5 – шестеренчатый насос; 6 – ультразвуковой эмульгатор; 8 – насос дозирующий; 9 – изолятор; 10 – реактор непрерывного типа; 11 – блок питания; 12 – холодильник; 13 – пленочный испаритель

Она является результатом модернизации ранее описанной [22–25] установки посредством дополнения ее ультразвуковым эмульгатором марки «UIP1000HD» немецкой фирмы Hielscher 6. Эмульгирование смеси исходных реагентов, мало растворимых друг в друге и мало смешиваемых в обычных условиях, позволяет увеличить площадь контакта фаз, а соответственно, и скорость реакции [26]. Оно осуществлялось в начале проведения эксперимента в течение 10 минут под избыточным давлением в 0,4 МПа (согласно инструкции), создаваемым шестеренчатым насосом 5.

Исходная смесь (этиловый спирт – рапсовое масло при различных мольных соотношениях) при помощи дозирующего насоса 8 при отсеченном пленочном испарителе

13 непрерывно циркулировала через реактор непрерывного типа и каталитический участок реактора до выхода на заданный температурный режим. Время выхода на режим варьировалось от 25 до 35 минут в зависимости от условий реакции. После достижения заданной температуры и выхода на стационарный режим производился отбор проб с интервалом в 6 минут. Для этого полученный продукт реакции посредством запорно-регулирующей арматуры 14 подавался в роторный тонкопленочный испаритель с косозубыми скребками 13 для удаления избыточного спирта.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование образцов получаемого продукта реакции проведено на приборе «DFS Thermo Electron Corporation» (Германия) с капиллярной колонкой марки ID-BP5X (аналог DB-5MS) длиной 50 мм и диаметром 0,32 мм. Химический состав фазы: 5% дифенила и 95% диметилполисилоксана при толщине слоя фазы в 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий. Обработка масс-спектральных данных проведена с использованием программы «Xcalibur». Проба объемом 0,1 мкл растворялась в этаноле в соотношении 1:100.

### Результаты и обсуждения

Эксперименты проводились в диапазоне температур 623 – 653 К, давлении 20 МПа и мольных соотношениях (м.с.) «этиловый спирт – рапсовое масло» 12 : 1; 18 : 1. Анализ продукта осуществлялся хромато-масс-спектрометрическим путем. Результаты анализа одного из образцов продукта реакции представлены на рис. 2 и в табл. 1.

Таблица 1

Принципиальные пики выхода основных ЭЭЖК по результатам хроматографического анализа

| Время выхода, мин | Этиловые эфиры (ЭЭ) жирных кислот | Химическая формула                             | Площадь пика, мм <sup>2</sup> | Концентрация, (масс. %) |
|-------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 8,11              | ЭЭ пальмитиновой кислоты          | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | 1,45×10 <sup>8</sup>          | 11,9                    |
| 8,88              | ЭЭ олеиновой кислоты              | C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> | 9,17×10 <sup>8</sup>          | 75,24                   |
| 9,24              | ЭЭ линолевой кислоты              | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 3,51×10 <sup>7</sup>          | 2,89                    |
| 9,86              | ЭЭ арахидиновой кислоты           | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 1,61×10 <sup>7</sup>          | 1,32                    |
| 10,84             | ЭЭ гипогеевой кислоты             | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 2,99×10 <sup>6</sup>          | 0,25                    |
| 10,94             | ЭЭ бегеновой кислоты              | C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> | 8,65×10 <sup>6</sup>          | 0,71                    |

Использование ультразвукового эмульгатора за счет более интенсивного перемешивания исходных плохо смешивающихся реагентов привело к уменьшению среднего размера частицы эмульсии и, как следствие, увеличению площади контакта фаз и улучшению условий тепломассообмена [27]. А также использование гетерогенного катализа позволило интенсифицировать реакцию и получить высокие значения конверсии рапсового масла в биодизельное топливо при достаточно низких значениях мольного соотношения «спирт/масло» (18:1 и ниже).

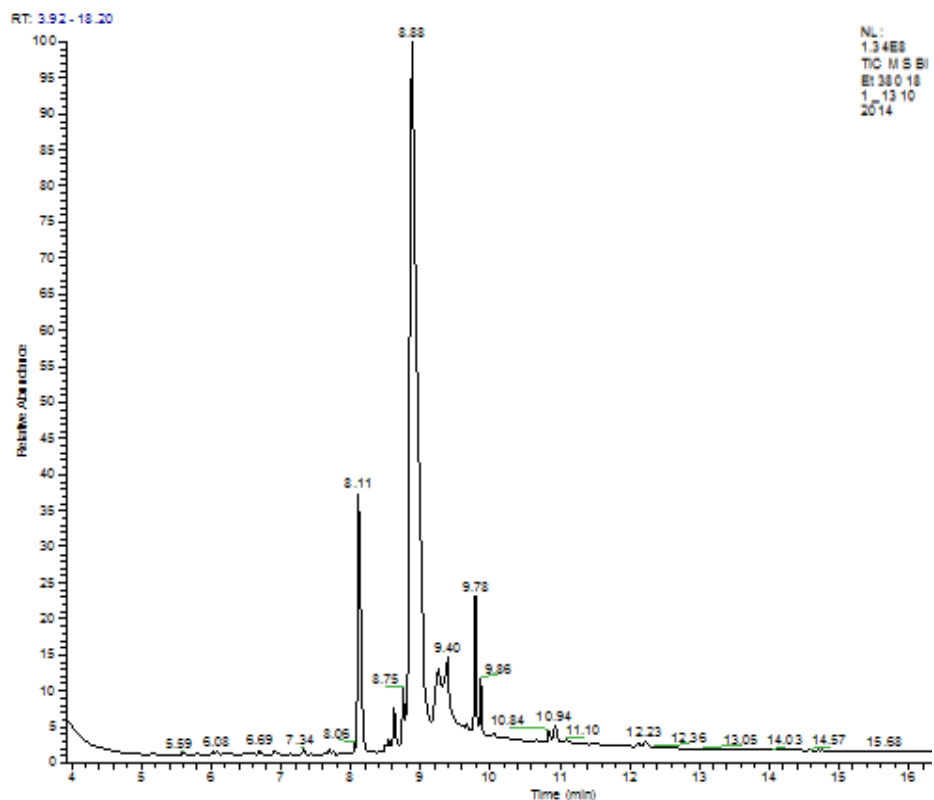


Рис. 2. Хроматограмма образца продукта реакции трансэтерификации рапсового масла с использованием катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  
 $T = 653 \text{ K}$ , мольное соотношение «этанол : рапсовое масло» 18:1

При использовании катализаторов, при одних и тех же параметрах состояния процесса и исходных мольных соотношениях, виден заметный рост концентрации эфиров жирных кислот по сравнению с некаталитическим методом (табл. 2, 3). В случае реакции, осуществленной при  $T=623 \text{ K}$  и мольном соотношении спирта к маслу 12:1 с использованием гетерогенного катализатора, установлен заметный рост (до 20%) концентрации ЭЭЖК в продукте реакции в сопоставлении с некаталитическим вариантом реакции. При проведении каталитической реакции при более высоких мольных соотношениях (18:1) и повышенной температуре (653 K) не наблюдается существенного роста (более 4%) концентрации ЭЭЖК, по сравнению с некаталитической реакцией.

В соответствии с результатами хромато-масс-спектрометрии концентрация ЭЭЖК в образцах, полученных при температуре 653 K, ниже, чем в образцах, полученных при 638 K (табл. 2, 3). Это явление – результат термического разложения сложных эфиров ненасыщенных жирных кислот. Это явление ранее наблюдалось и рядом других авторов [28, 29]. Они обнаружили, что термическое разложение цепей ненасыщенных жирных кислот может возникать при сверхкритических условиях проведения реакции перэтерификации при температурах выше 573–598 K; для этиловых эфиров олеиновой кислоты термическое разложение наблюдается при температурах выше 648 K [30]. В статье *Olivares – Carrillo* и др. [28], как и в данной работе, степень термического разложения уменьшается с увеличением мольного соотношения «спирт/масло».

Таблица 2

Содержание ЭЭЖК в образцах продукта некаталитической реакции переэтерификации рапсового масла в среде этанола по результатам хроматографического анализа на момент окончания реакции

| Т, К; м. с.<br>«спирт/масло» | ЭЭЖК, % об.                                    |                                                |                                                |                                                |        | Сумма, % |
|------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------|----------|
|                              | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | Другие |          |
| 623; 12:1                    | 33,88                                          | 26,01                                          | 7,03                                           | 1,76                                           | 8,83   | 77,51    |
| 638; 12:1                    | 15,45                                          | 66,87                                          | 5,45                                           | -                                              | 3,72   | 91,49    |
| 653; 12:1                    | 31,21                                          | 25,28                                          | 2,78                                           | 16,72                                          | 6,98   | 82,97    |
| 638; 18:1                    | 28,73                                          | 36,76                                          | 3,25                                           | 10,52                                          | 15,09  | 94,35    |

Таблица 3

Содержание ЭЭЖК в образцах продукта каталитической реакции переэтерификации рапсового масла в среде этанола по результатам хроматографического анализа на момент окончания реакции

| Катализатор                             | Т, К; м. с.<br>«спирт/масло» | ЭЭЖК, % об.                                    |                                                |                                                |        | Сумма,<br>% |
|-----------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------|-------------|
|                                         |                              | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | Другие |             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | 623 К (12:1)                 | 11,51                                          | 74,43                                          | 2,59                                           | 2,41   | 90,94       |
|                                         | 623 К (18:1)                 | 8,63                                           | 85,69                                          | 0,70                                           | 1,61   | 96,63       |
|                                         | 638 К (18:1)                 | 12,13                                          | 84,14                                          | -                                              | 0,93   | 97,20       |
|                                         | 653 К (18:1)                 | 11,90                                          | 75,24                                          | 2,89                                           | 2,28   | 92,31       |
|                                         | 623 К (12:1)                 | 14,14                                          | 75,59                                          | 2,30                                           | 1,88   | 93,91       |
| ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2%) | 638 К (18:1)                 | 11,58                                          | 86,54                                          | -                                              | 0,33   | 98,45       |
|                                         | 653 К (18:1)                 | 13,24                                          | 76,14                                          | 2,43                                           | 3,64   | 95,45       |
|                                         | 623 К (12:1)                 | 10,81                                          | 84,70                                          | -                                              | 1,94   | 97,45       |
| ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%) | 623 К (12:1)                 | 11,00                                          | 76,57                                          | -                                              | 2,63   | 90,20       |
| MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2%) | 653 К (18:1)                 | 9,27                                           | 84,93                                          | -                                              | 1,6    | 95,80       |
|                                         | 623 К (12:1)                 | 10,40                                          | 79,80                                          | 2,23                                           | 2,35   | 94,78       |
| MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%) | 638 К (18:1)                 | 10,61                                          | 84,01                                          | -                                              | 0,33   | 94,95       |
|                                         | 653 К (18:1)                 | 8,22                                           | 84,59                                          | -                                              | 1,94   | 94,75       |
|                                         | 623 К (12:1)                 | 10,47                                          | 77,61                                          | 2,11                                           | 3,46   | 93,65       |
| SrO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1%) | 623 К (12:1)                 | 12,11                                          | 78,36                                          | 2,81                                           | 4,18   | 97,46       |
| SrO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2%) | 638 К (18:1)                 | 8,68                                           | 88,64                                          | -                                              | 0,61   | 97,93       |
|                                         | 653 К (18:1)                 | 10,86                                          | 85,62                                          | -                                              | 0,9    | 97,38       |

Также было обнаружено, что при проведении реакции в СКФ условиях, в отличие от реакции, проводимой при традиционном методе получения биодизельного топлива, подразумевающим температурный интервал 60 – 67 °С при атмосферном давлении, помимо основных эфиров жирных кислот образуются и ортоэфиры карбоновых кислот (рис. 3).

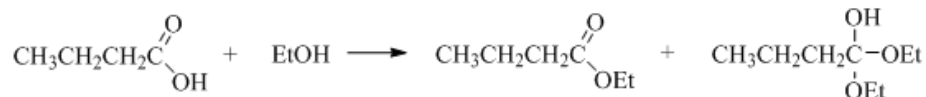


Рис. 3. Образование ортоэфиров жирных кислот при проведении реакции в СКФ условиях

В ходе реакции ни визуально, ни хроматографическим путем не были обнаружены следы побочного продукта реакции переэтерификации – глицерина. Данное явление наблюдалось и в ряде других работ [31, 32]. Оказалось, что при данных температурах и при длительной непрерывной циркуляции продукта глицерин разлагается. В ходе реакции он начинает реагировать со спиртом с образованием эфиров глицерина и воды:

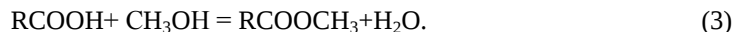


Образующаяся вода по реакции гидролиза взаимодействует с триглицеридами жирных кислот с образованием диглицеридов жирных кислот и свободных жирных кислот:



где: R – длинные углеводородные цепи жирных кислот.

При более длительной реакции свободные жирные кислоты превращаются в сложные эфиры:



Таким образом, в ходе реакции глицерин преобразуется в этиловые эфиры глицерола, воду и эфиры жирных кислот с меньшим молекулярным весом в диапазоне C8 – C14. Наличие этих эфиров снижает общую вязкость топлива, что улучшает качество самого биодизеля [31]. Тем самым разложение глицерина приводит к тому, что механизм реакции, проводимой в СКФ условиях, несколько отличается от механизма реакции, проводимой при обычных условиях и может быть записан в виде



Говоря о выборе оптимального гетерогенного катализатора для проведения реакции СКФ переэтерификации, стоит отметить, что каталитические свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ряду исследованных катализаторов оказались наименее предпочтительными (табл. 3). При 5%-й пропитке катализаторы  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при мольном соотношении 12:1 и температуре 623 К более эффективны, в отличие от 2% пропитки. Содержание ЭЭЖК при использовании катализатора  $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с 2% содержанием оксида стронция, по сравнению с использованием катализаторов  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2%) и  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2%), дает большее значение в плане целевого продукта (97,46%), что сопоставимо с использованием  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%).

При мольных соотношениях «спирт-масло» 18:1 эффект от внедрения катализатора, в отличие от некаталитического метода, незначителен. Использование катализаторов после пропитки также не дает преимуществ перед  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Заключение

Получение биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях с использованием ультразвукового эмульгатора и гетерогенного катализа позволило получать заведомое топливо при достаточно небольших избытках спирта (12:1 – 18:1).

Применение  $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве катализатора может являться перспективным решением в процессе получения биодизельного топлива. С ростом температуры проведения реакции от 638 до 653 К наблюдается термическое разложение этиловых эфиров ненасыщенных жирных кислот.

Побочный продукт реакции – глицерин трансформируется в этиловые эфиры глицерина и этиловые эфиры жирных кислот, повышая, тем самым, количество и качество получаемого биодизельного топлива. Процесс, проводимый в СКФ условиях, может производить биодизельное топливо, которое соответствует требованиям международных стандартов к содержанию глицерина, имеющим ограничения в 0,24% по массе к получаемому продукту, и при этом не требуется производить дополнительных очисток от глицерина.

В условиях Европейских льгот и субсидий производителей биотоплива на электроэнергию [33] себестоимость биодизельного топлива в рамках настоящего исследования составила чуть более 28 руб/литр.

### Литература

1. Трудноизвлекаемая нефть — будущее нефтяной отрасли. [Электронный ресурс]. URL: <http://novostienergetiki.ru/trudnoizvlekaemaya-neft-budushhee-neftyanoj-otrasli/>.
2. Основные тенденции развития рынка биотоплива в мире и России за период 2000-2012 годов. [Электронный ресурс]. URL: [http://portal-energo.ru/files/articles/portal-energo\\_ru\\_2.pdf](http://portal-energo.ru/files/articles/portal-energo_ru_2.pdf).

3. Ma F., Hanna M.A. Biodiesel production: a review // *Bioresource Technology*. 1999. V.70. P.1-15.
4. Srivastava A.E., Prasad R. Triglycerides-based diesel fuels // *Renewable Sustainable Energy*. 2000. V.4. P.111-118.
5. Altin R., Cuetinkaya S., Yucesu H.S. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines // *Energy Conversion and Management*. 2001. V.42. P.529-538.
6. Fukuda H., Kondo A., Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2001. V.92. P.405-416.
7. Попова И.Ю. Производство биотоплива с использованием сверхкритических сред как актуальная проблема современной энергетики // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2007. Т.2, №4. С. 85–95.
8. Давыдова Е., Harten В., Пасхин Н. Развитие топливного рынка ЕС: биодизельное топливо – возобновляемый энергетический ресурс // *Масложировая промышленность*. 2005. №4. С. 2–4.
9. Demirbas A. Biodiesel from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey // *Energy Conversion and Management*. 2003. V.44. P.2093.
10. Dunn R.O., Knothe G., Bagby M.O. Recent advances in the development of alternative diesel fuel from vegetable oil and animal fats // *Recent Research Developments in Oil Chemistry*. 1997. V.1. P.31-56.
11. Pinzi S., Garcia I.L., Lopez-Gimenez F.J., de Castro M.D.L., Dorado G., Dorado M.P. The ideal vegetable oil – based biodiesel composition: A review of social, economic and technical implications // *Energy and Fuels*. 2009. V.23. P.2325-2341.
12. Karaosmanoglu F. Vegetable oil fuels: A review // *Energy Sources*. 1999. V.21. P.221-231.
13. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: Изд-во «Фэн», 2007. 336 с., ил.
14. Saka S, Kusdiana D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol // *Fuel*. 2001. V.80. P.225–231.
15. Гумеров Ф.М., Бикташев Ш.А., Габитов Р.Р., Абдулагатов И.М. In: *Transesterification of Rapeseed Oil with Supercritical Ethanol at Low Molar Ratios. Extraction of Valuable Components* // *Материалы 10 Международного Симпозиума по Сверхкритическим Флюидам*. Сан Франциско, США, 13-16 мая 2012г. С. 01–13.
16. Tan K.T., Lee K.T., Mohamed A.R. Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology. *Biomass Bioenergy*. 2009. V.33. P.1096–1099.
17. Valle P., Velez A., Hegel P., Brignole E.A. In: *Proceedings of the 11th European Meeting on Supercritical Fluids*. (Barcelona, Spain). 2008. P-4.
18. ГОСТ Р 53457-2009. «Масло рапсовое. Технические условия».
19. ГОСТ Р 51723-2001. «Спирт этиловый питьевой 95%-ный. Технические условия».
20. Каралин Э.А., Ксенофонов Д.В. и др. Использование отработанного алюмооксидного катализатора дегидратации метилфенилкарбинола // *Катализ в промышленности*. 2010. № 2. С. 50 – 53.
21. Мазанов С.В., Габитова А.Р., Габитов Р.Р., Усманов Р.А. Получение и применение гетерогенных катализаторов для процесса переэтерификации рапсового масла в сверхкритических флюидных условиях // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, № 20. С. 155–156.
22. Biktashev Sh.A., Usmanov R.A., Gabitov R.R., Gazizov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Abdulagatov I.M., Yarulinn R.S., Yakushev I.A. Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol // *Biomass and Bioenergy*. 2011. V.35. P.2999-3011.
23. Мазанов С.В., Габитова А.Р. и др. Получение биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях с использованием гетерогенных катализаторов // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2015. Т.10, № 2. С. 71–83.
24. Usmanov R.A., Mazanov S.V., etc. The effect of fatty acid ethyl esters concentration on the kinematic viscosity of biodiesel fuel // *J. Chem. Eng. Data*. 2015. V. 60. №11. P. 3404-3413.

25. Мазанов С.В., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М., Каралин Э.А., Васильев В.А., Мусин Р.З. Трансэтерификация рапсового масла в среде этанола в сверхкритических флюидных условиях в проточном реакторе в присутствии гетерогенного катализатора // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. №5(10). С. 14–24.
26. Габитов Р.Р., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. Исследование устойчивости эмульсии рапсового масла и этилового спирта, полученной методом ультразвукового диспергирования // Вестник Казан. технолог. ун-та. 2012. Т.15, №7. С. 129–132.
27. Габитов Р.Р., Усманов Р.А., Габитова А.Р., Гумеров Ф.М. Исследование влияния ультразвуковой обработки смеси этилового спирта и рапсового масла при получении биодизельного топлива // Вестник Казан. технолог. ун-та. 2012. Т.15, №9. С. 64–66.
28. Olivares-Carrillo P., Quesada-Medina J. Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel // Journal of Supercritical Fluids. 2012. V.72. P.52– 58.
29. Vieitez I., Silva C., Alckmin I., Borges G.R., Corazza F.C., Oliveira J.V., Grompone M.A., Jachmanian I. Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol // Energy and Fuels. 2009. V.23. P.558–563.
30. Hee-Yong Shin, Seon-Muk Lim, Seong-Youl Bae, Sea Cheon Oh. Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2011. V.92. P.332–338.
31. Aimaretti N., Manuale D.L., Mazziери V.M., Vera C.R., Yori J.C. Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel // Energy and Fuels. 2009. №23. P. 1076–1080.
32. Marulanda V.F., Anitescu G., Tavlarides L.L. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks // J. of Supercritical Fluids. 2010. №54. С. 53–60.
33. Федченко И.А., Соловцова А.С., Лукьянов А.Н. Основные тенденции развития рынка биотоплива в мире и России за период 2000-2012гг. // Аналитический отчет: Информационно-аналитическая служба ОАО «Корпорация развитие». 2013. 45с.

#### Авторы публикации

**Мазанов Сергей Валерьевич** – канд. техн. наук, ассистент кафедры «Теоретические основы теплотехники» (ТОТ) Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ).

**Усманов Рустем Айтуганович** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Теоретические основы теплотехники» (ТОТ) Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ).

**Амирханов Рауф Даниялович** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Теоретические основы теплотехники» (ТОТ) Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ).

**Гумеров Фарид Мухамедович** – доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Теоретические основы теплотехники» (ТОТ) Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ).

#### References.

1. Difficult oil is the future of the oil industry. [Electronic resource]. URL: <http://novostienergetiki.ru/trudnoizvlekaemaya-neft-budushhee-neftyanoj-otrasli/>

2. The main trends in the development of the biofuel market in the world and in Russia for the period 2000-2012. [Electronic resource]. URL: [http://portal-energo.ru/files/articles/portal-energo\\_en\\_2.pdf](http://portal-energo.ru/files/articles/portal-energo_en_2.pdf)
3. Ma F., Hanna M.A. Biodiesel production: a review // *Bioresource Technology*. 1999. V.70. P.1-15.
4. Srivastava A.E., Prasad R. Triglycerides-based diesel fuels // *Renewable Sustainable Energy*. 2000. V.4. P.111-118.
5. Altin R., Cuetinkaya S., Yucesu H.S. The potential of using oil fuels as fuel for diesel engines // *Energy Conversion and Management*. 2001. V.42. P.529-538.
6. Fukuda H., Kondo A., Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2001. V.92. P.405-416.
7. Popova I.Yu. Production of biofuel using supercritical fluids as an actual problem of modern energy // *Supercritical Fluids: Theory and Practice*. 2007. T.2. №4. P. 85-95.
8. Davydova E., Harten V., Pashkin N. Development of the EU fuel market: biodiesel fuel - renewable energy resource // *Fat-and-oil industry*. 2005. № 4. P. 2-4.
9. Demirbas A. Biodiesel from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey // *Energy Conversion and Management*. 2003. V.44. P.2093.
10. Dunn R.O., Knothe G., Bagby M.O. Recent advances in the development of alternative diesel fuel from vegetable oil and animal fats // *Recent Research Developments in Oil Chemistry*. 1997. V.1. P.31-56.
11. Pinzi S., Garcia I.L., Lopez-Gimenez F.J., de Castro M.D.L., Dorado G., Dorado M.P. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economic and technical implications // *Energy and Fuels*. 2009. V.23. P.2325-2341.
12. Karaosmanoglu F. Vegetable oil fuels: A review // *Energy Sources*. 1999. V.21. P.221-231.
13. Gumerov FM, Sabirzyanov AN, Gumerova GI Sub- and supercritical fluids in polymer processing. - Kazan, publishing house "Feng", 2007. 336 p., Ill.
14. Saka S, Kusdiana D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol // *Fuel*. 2001. V.80. P.225-231.
15. Gumerov FM, Biktashev Sh.A., Gabitov RR, Abdulagatov IM In: Transesterification of Rapeseed Oil with Supercritical Ethanol at Low Molar Ratios. Extraction of Valuable Components »// *Materials of the 10th International Symposium on Supercritical Fluids*. San Francisco, USA, May 13-16, 2012 P. 01-13.
16. Tan K.T., Lee K.T., Mohamed A.R. Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology. *Biomass Bioenergy*. 2009. V.33. P.1096-1099.
17. Valle P., Velez A., Hegel P., Brignole E.A. In: *Proceedings of the 11th European Meeting on Supercritical Fluids*. (Barcelona, Spain). 2008. P-4.
18. GOST R 53457-2009. "Rape oil. Technical conditions ».
19. GOST R 51723-2001. "Ethyl alcohol is 95% pure. Technical conditions ».
20. Karalin EA, Ksenofontov DV Et al. Use of the spent alumina catalyst for the dehydration of methylphenylcarbinol // *Catalysis in industry*. 2010. № 2. P. 50 - 53.
21. Mazanov SV, Gabitova AR, Gabitov RR, Usmanov RA Production and application of heterogeneous catalysts for the process of transesterification of rapeseed oil in supercritical fluid conditions // *Bulletin of Kazan Technological University*. 2013. V. 16. No. 20. P. 155-156.
22. Biktashev Sh.A., Usmanov R.A., Gabitov R.R., Gazizov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Abdulagatov I.M., Yarulkin R.S., Yakushev I.A. Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol. *Biomass and Bioenergy*. 2011. V.35. P.2999-3011.
23. Mazanov SV, Gabitova A.R. Et al. Preparation of Biodiesel Fuel in Supercritical Fluid Conditions Using Heterogeneous Catalysts // *Supercritical Fluids: Theory and Practice*. 2015. T.10 No. 2. P. 71-83.
24. Usmanov R.A., Mazanov S.V., etc. The effect of fatty acid ethyl esters concentration on the kinematic viscosity of biodiesel fuel // *J. Chem. Eng. Data*. 2015. V. 60. № 11. P. 3404-3413.
25. Mazanov SV, Usmanov RA, Gumerov FM, Karalin EA, Vasilyev VA, Musin RZ. Transesterification of rapeseed oil in ethanol medium in supercritical fluid conditions in a flow reactor in the presence of a heterogeneous catalyst // *Izvestiya VUZov. Applied chemistry and biotechnology*. 2014. № 5 (10). P. 14-24.

26. Gabitov RR, Usmanov RA, Gumerov FM, Gabitov FR Investigation of the stability of the rapeseed oil emulsion and ethyl alcohol obtained by the ultrasonic dispersion method // Bulletin of Kazan. technologist. University. 2012. T.15. №7. P. 129-132.

27. Gabitov RR, Usmanov RA, Gabitova AR, Gumerov F.M. Investigation of the influence of ultrasonic treatment of a mixture of ethyl alcohol and rapeseed oil in the production of biodiesel fuel // Bulletin of Kazan. Technol. University. 2012. T.15. №9. P. 64-66.

28. Olivares-Carrillo P., Quesada-Medina J. Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel // Journal of Supercritical Fluids. 2012. V.72. P.52-58.

29. Vieitez I., Silva C., Alckmin I., Borges G. R., Corazza F.C., Oliveira J. V., Grompone M.A., Jachmanian I. Energy and Fuels. Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol. 2009. V.23. P.558-563.

30. Hee-Yong Shin, Seon-Muk Lim, Seong-Youl Bae, Sea Cheon Oh. Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2011. V.92. P.332-338.

31. Aimaretti N., Manuale D.L., Mazzieri V.M., Vera C. R., Yori J.C. Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel // Energy and Fuels. 2009. №23. P. 1076-1080.

32. Marulanda V.F., Anitescu G., Tavlarides L.L. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks // J. of Supercritical Fluids. 2010. №54. P. 53-60.

33. IA. Fedchenko, A.S. Solovtsova, A.N. Lukyanov. The main trends in the development of the biofuel market in the world and in Russia for the period 2000-2012. // Analytical report: Information and analytical service of Corporation Development, 2013, 45p.

#### **Authors of the publication**

**Sergey V. Mazanov** - cand. tech. sci., assistant of the Department of Theoretical Foundations of Heat Engineering FGBOU VO "KNITU".

**Rustem A. Usmanov** - cand. tech. sci., sssociate professor, Department of Theoretical Foundations of Heat Engineering, FGBOU VO "KNITU".

**Rauf D. Amirkhanov** - cand. tech. sci., associate professor, Department of Theoretical Foundations of Heat Engineering, FGBOU VO "KNITU".

**Farid M. Gumerov** - doctor of technical sciences. sci., professor, head of the Department of Theoretical Foundations of Heat Engineering FGBOU VO "KNITU".

**Поступила в редакцию**

**31 января 2016 г.**