

А.Т. Лебедев, С.А. Ключев, А.Г. Товарнов; под ред. А.С. Ключева. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 368 с.

5. *ВУЗам* – Примеры оснащения лабораторий приборами ОВЕН [Електронний ресурс]: [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <http://www.owen.ru/35940283> – Назва з екрану.

6. *Бесплатные консультационные семинары в Челябинске* [Електронний ресурс]: [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <http://www2.emersonprocess.com/ru-RU/brands/Metran/support/sa/Pages/index.aspx> – Назва з екрану.

7. *СВ АЛЬТЕРА Примеры оснащения* [Електронний ресурс]: [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <http://www.svaltera.ua/services/high-schools/examples/> – Назва з екрану.

8. *Honeywell Україна* [Електронний ресурс]: [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://honeywell.com/country/ua/About/Pages/our-history.aspx> – Назва з екрану.

9. *Медведев, Р.Б.* Навчальна система побудови стратегій керування на базі мікропроцесорної техніки [Текст] / Р.Б. Медведев, С.Г. Бондаренко, О.В. Сангінова // Вісник НТУУ "КПІ" Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2008.– №2(2).– С. 31-36.

10. *Бондаренко С.Г., Сангінова О.В., Мердох С.Л., Козлов П.В.* Комп'ютерно-мікропроцесорна навчальна система розробки стратегій керування - Автоматика–2014: Матеріали 21-ї Міжнародної конференції з автоматичного управління, м. Київ, 23-27 вересня 2014 р. – К.: Вид-во НТУУ "КПІ" ВПІ ВПК "Політехніка", 2014. – 323с.

АНАЛІЗ КІНЕТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

Кукушкіна О.Ю.

АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Кукушкина Е.Ю.

ANALYSIS OF KINETIC MODELS OF THE PROCESS OF OBTAINING THE BIODIESEL FUEL

Kukushkina O.

Національний технічний університет України «КПІ»,
Київ, Україна
ok_post@mail.ru

Анотація. В роботі проведено аналіз існуючих моделей процесу отримання біодизельного палива. Обрано математичну модель кінетики переестерифікації рослинних відпрацьованих олій. Реалізовано програмний модуль для проведення розрахунків за моделлю.

Ключові слова: метилові естери, біодизель, реакція переестерифікації, кінетична модель

Аннотація. В роботі проведено аналіз існуючих моделей процесу отримання біодизельного палива. Вибрано математичну модель кінетики переестерифікації рослинних отработаних масел. Реалізовано програмний модуль для проведення розрахунків по моделі.

Ключевые слова: метилові естери, біодизель, реакція переестерифікації, кінетична модель

Annotation. The analysis of existing models of the process of biofuel production was carried out. The mathematical model of kinetics of the transesterification process of the vegetable used oils was chosen. The software module for calculation by the model was implemented.

Key words: methyl esters, biodiesel, transesterification reaction, kinetic model

Вступ

Незважаючи на те, що важливість біодизеля як альтернативного палива зростає протягом останніх двадцяти років, хімічна кінетика реакції трансестерифікації, яка є найбільш важливим питанням у виробництві біодизеля, залишається спірною. Більшість досліджень направлені на пошук і розробку найкращої моделі процесу і визначення та обґрунтування порядку реакції трансестерифікації. Тому визначення оптимальної моделі процесу отримання біодизеля є дуже важливим питанням. В загальному випадку, реакція трансестерифікації може бути представлена в наступному вигляді (рис.1).

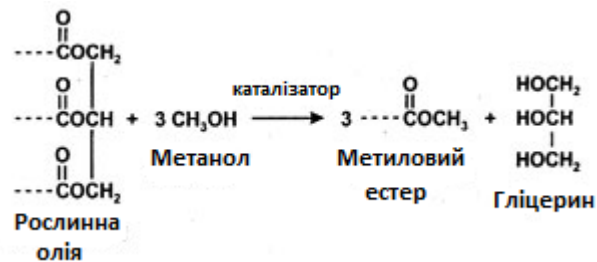


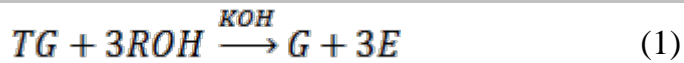
Рис. 1. Реакція трансестерифікації

В якості каталізатора зазвичай використовуються калій гідроксид (KOH), або натрій гідроксид (NaOH).

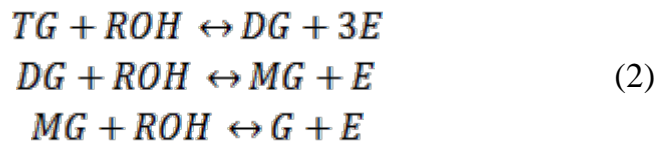
Гідроксид іон, в даному випадку, являється каталізатором для реакції трансестерифікації. Також він виступає реагентом в реакції омилення. Таким чином, омилення позбавляє реакцію трансестерифікації не тільки реагентів які можуть бути перетворені в біодизель, але й каталізатора необхідного для протікання реакції. Тому, при проведенні реакції необхідно контролювати вміст вільних жирних кислот (ВЖК) у вихідній сировині, оскільки якщо їх процентний вміст складає більше 1%, то це призводить до утворення мила і значно зменшує ефективність каталізатора. Також на процес утворення мила впливає присутність води в початковій сировині. Отже, при розробці математичної моделі процесу, необхідно враховувати всі ці перелічені фактори.

Аналіз досліджень і публікацій

Робота над особливостями хімічної кінетики процесу отримання біопалива була розпочата Фрідманом на початку 1980-х років [1]. В його моделі реакція трансестерифікації:



протікає в три кроки:



де *TG*- тригліцериди, *DG* – дигліцериди, *MG* – моно гліцериди, *G* – гліцерин, *ROH* – спирт, *E* – метиловий естер.

Фрідман досліджував трансестерифікацію соєвої олії бутанолом і метанолом, з молярними відношеннями спирту до олії 30:1 і 6:1, при зміні температури від 20°C до 60°C. При використанні бутанолу для трансестерифікації, результати дослідів показали, що пряма реакція буде мати другий порядок при відношенні реагентів 6:1 і псевдо-перший порядок при відношенні спирту до олії 30:1. При використанні метанолу реакція яка мала четвертий порядок при відношенні спирт : олія 6:1 (реакція шунтування), і псевдо-перший при відношенні спирт : олія 30:1.

Всі зворотні реакції мали другий порядок. За допомогою рівняння Арреніуса, автором було визначено, що швидкість реакції змінюється пропорційно до зміни температури [1].

У 1990, Міттелбач досліджував кінетику метанолізу соняшникової олії. Хоча ним не було запропоновано ніяких рівнянь швидкості і констант швидкості, він досліджував параметри, що впливають на перебіг реакції трансестерифікації. Автором було визначено вміст моно- ди- та тригліцеридів в результуючому метиловому естері при різному співвідношенні вихідних речовин (метанол : олія = 3:1 і 3.3:1). Хоча Фрідман вважав, що реакція проходить в одній фазі, Міттелбач визначив, що при молярному відношенні 3:1 можна було спостерігати двофазну систему в перші хвилини, після чого протягом 5-10 хвилин реакція протікала в одній фазі. Потім, як тільки значна кількість гліцерину була сформована, система знову ставала двофазною.

Також Міттелбач досліджував вплив температури, кількості каталізатору та типу рослинної олії на утворення метилового естеру. Ним було визначено, що швидкість реакції залежить від температури, але температура не сильно впливає на процентне перетворення, за умови, що реакція протікає принаймні десять хвилин [2].

У 2002, Комерс розробив кінетичну модель для всіх конкуруючих реакцій, які мають місце під час трансестерифікації. Модель включає стадії формування метоксиду, метаноліз, і омилення. Після деяких спрощень та припущень, він отримав систему з шести швидкісних рівнянь за участю восьми реакцій і десяти констант швидкості. Отримана модель явно враховує наявну кількість води і каталізатора. На той момент, це була єдина модель яка враховувала дані фактори [3].

У випадку використання відпрацьованої олії, наявність вільних жирних кислот має бути врахована. У 2005 році, Турнер взявши за основу модель Комерса, запропонував модель, яка б враховувала також наявність вільних жирних кислот ввівши додаткову реакцію. Ця побічна реакція має деякі наслідки для кінетичної моделі. Оскільки вода утворюється при омиленні ВЖК, її концентрація не може більше вважатися сталою величиною, тому для води необхідне було додаткове рівняння швидкості [4].

Постановка задачі

В даній роботі на основі аналізу існуючих моделей для отримання біодизельного палива з відпрацьованої рослинної олії необхідно було обрати модель для дослідження кінетики реакції отримання біодизеля та виконати її програмну реалізацію.

Результати досліджень

Проведений аналіз кінетичних моделей отримання біодизеля показав, що для описання кінетики даного процесу може бути застосована наступна система диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned}
 \frac{-dTG}{dt} &= \alpha \cdot OH \cdot \left(\frac{k'_2 \cdot TG \cdot ROH - k'_{2r} \cdot DG \cdot E}{W} + k_9 \cdot TG \right) \\
 \frac{-dDG}{dt} &= \alpha \cdot OH \cdot \left(\frac{-k'_2 \cdot TG \cdot ROH + k'_{2r} \cdot DG \cdot E + k'_4 \cdot DG \cdot ROH - k'_{4r} \cdot MG \cdot E}{W} - k_9 \cdot TG + k_{10} \cdot DG \right) \\
 \frac{-dMG}{dt} &= \alpha \cdot OH \cdot \left(\frac{-k'_4 \cdot DG \cdot ROH + k'_{4r} \cdot MG \cdot E + k'_6 \cdot MG \cdot ROH - k'_{6r} \cdot G \cdot E}{W} - k_{10} \cdot DG + k_{11} \cdot MG \right) \\
 \frac{dG}{dt} &= \alpha \cdot OH \cdot \left(\frac{k'_6 \cdot MG \cdot ROH - k'_{6r} \cdot G \cdot E}{W} + k_{11} \cdot MG \right) \\
 \frac{-dROH}{dt} &= \alpha \cdot OH \cdot \left(\frac{k'_2 \cdot TG \cdot ROH - k'_{2r} \cdot DG \cdot E + k'_4 \cdot DG \cdot ROH - k'_{4r} \cdot MG \cdot E}{W} + \frac{k'_6 \cdot MG \cdot ROH - k'_{6r} \cdot G \cdot E}{W} - k^8 \cdot E \right) \\
 \frac{dE}{dt} &= \alpha \cdot OH \cdot \left(\frac{k'_2 \cdot TG \cdot ROH - k'_{2r} \cdot DG \cdot E + k'_4 \cdot DG \cdot ROH - k'_{4r} \cdot MG \cdot E}{W} + \frac{k'_6 \cdot MG \cdot ROH - k'_{6r} \cdot G \cdot E}{W} - k^8 \cdot E \right) \\
 \frac{-dOH}{dt} &= \frac{dA}{dt} = \alpha \cdot OH \cdot (k_8 \cdot E + k_9 \cdot TG + k_{10} \cdot DG + k_{11} \cdot MG + k_{12} \cdot FFA) \\
 \frac{dW}{dt} &= \frac{-dFFA}{dt} = \alpha \cdot OH \cdot k_{12} \cdot FFA \tag{3}
 \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
 k'_2 &= k_2 K_1 \\
 k'_{2r} &= k_{2r} K_1 \\
 k'_4 &= k_4 K_1 \\
 k'_{4r} &= \frac{k_{4r} K_1}{K_5} \\
 k'_6 &= k_6 K_1 \\
 k'_{6r} &= \frac{k_{6r} K_1}{K_7}
 \end{aligned}$$

Диференціальні рівняння показують, що швидкості обох процесів: алкоголізу і трансестерифікації пропорційні концентрації гідроксиду-іону, і що швидкість алкоголізу обернено пропорційна концентрації води. Ці залежності мають місце і в оригінальній моделі Комерса, але там концентрація води зосереджена в сукупних константах швидкості.

Балансові рівняння і початкові умови мають вигляд:

$$\begin{aligned}
 TG + DG + MG + G &= 1 \\
 ROH + E &= 1
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 OH + A &= p \\
 E + 3TG + 2DG + MG + A &= d \\
 d &= E_0 + 3TG_0 + 2DG_0 + MG_0 + A_0 \\
 TG_0 &= \frac{[TG]_0}{a} \\
 a &= [TG]_0 + [DG]_0 + [MG]_0 + [G]_0 \\
 ROH_0 &= \frac{[ROH]_0}{a} = n \\
 OH_0 &= \frac{[OH^-]_0}{a} = p \\
 DG_0 &= \frac{[DG]_0}{a}, MG_0 = \frac{[MG]_0}{a}, G_0 = \frac{[G]_0}{a}, E_0 = \frac{[E]_0}{a}, A_0 = \frac{[A]_0}{a}
 \end{aligned} \tag{4}$$

Щоб розробити точну модель необхідно також знати значення констант швидкості як функцію від температури. Для визначення констант швидкості при різних температурах були використані дані наведені в роботі [4].

Для проведення розрахунків за моделлю був розроблений програмний модуль. В якості середовища розробки було обрано мову програмування JAVA 1.7. Початковими даними до розрахунку були дані, що отримані експериментально на лабораторній установці в науково-дослідній лабораторії та з літературних джерел [4], а саме початкові концентрації компонентів та дані для розрахунку констант, що використовуються в моделі.

Для вирішення диференціальних рівнянь моделі був використаний метод Рунге-Кутта. Для проведення розрахунків за моделлю використовувалась стандартна функція математичного пакету Matlab – ode45. Для організації взаємодії між розробленим java-додатком та програмою Matlab була організована клієнт серверна архітектура основана на технології RMI (Remote Method Invocation), яка дозволяє викликати методи програми-сервера для виконання розрахунків. На рис. 2-3 наведено вікно програми з результатами роботи розробленого обчислювального модуля.

Висновки

Проведено аналіз кінетичні моделі, що використовуються для отримання біодизельного палива. Обрано модель яка найкращим чином описує процес у випадку використання відпрацьованої олії в якості вихідної сировини і враховує такі фактори як формування метоксиду, метаноліз, омилення, наявність в олії вільних жирних кислот.

Розроблено алгоритм рішення моделі, який реалізовано в якості обчислювального модуля. Дане програмне забезпечення дозволяє оцінити час протікання реакції та обрати оптимальні параметри процесу.

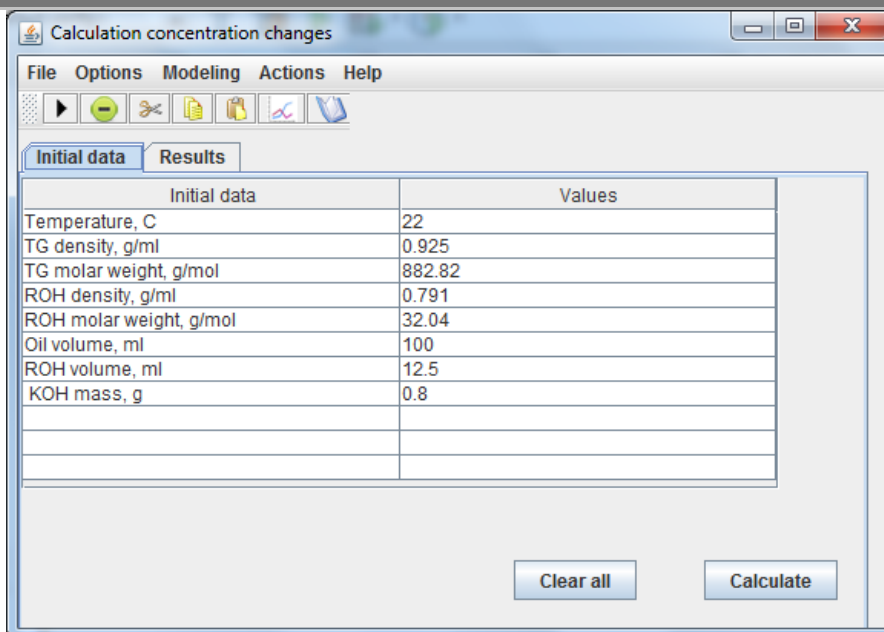


Рис. 2. Початкові дані для розрахунку

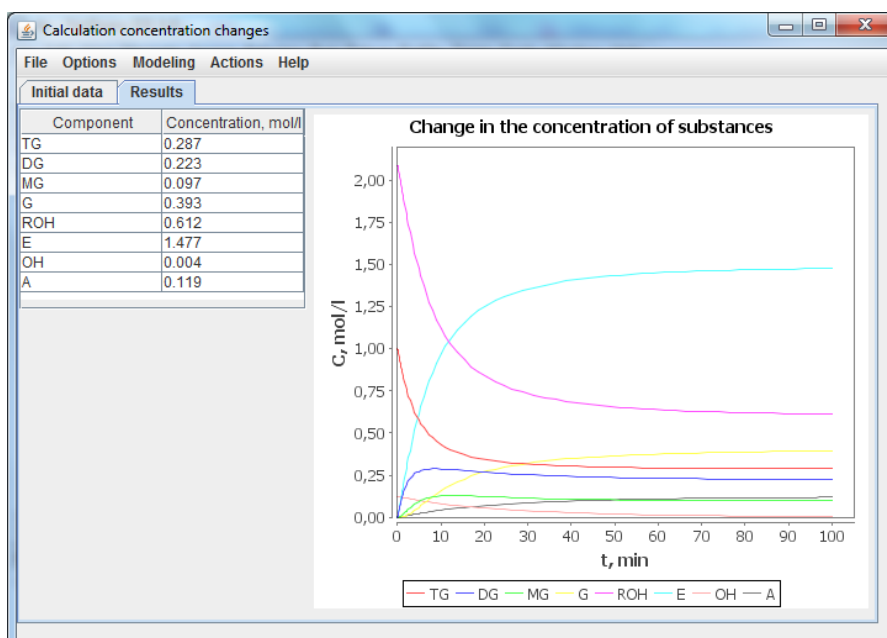


Рис. 3. Виведення результатів розрахунку при використанні в якості вихідної сировини відпрацьованої олії

Література

1. *Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L.* Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, 61(10), pp. 1638-1643.
2. *Mittelbach, M., Trathnigg, B.* Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Fat Science and Technology*, 1990, 92(4): 145-148.
3. *Komers, K.* Kinetics and Mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *European journal of Lipid Science and Technology*, 2002, 104(11) 728-737.
4. *Turner, T. L.* Modeling and Simulation of Reaction Kinetics for Biodiesel Production, 2005.