

УДК 665.75:621.039.51

ББК 35.51

С-92

Схаляхов Анзаур Адамович кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры технологий, машин и оборудования пищевых производств, декан технологического факультета Майкопского государственного технологического университета, 385000, Республика Адыгея, г. Майкоп, ул. Первомайская, 191, тел.: (8772) 570412.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ И СВОЙСТВ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ МАСЕЛ

(рецензирована)

Одним из основных путей интенсификации процесса переэтерификации является устранение обратимых реакций, что возможно с применением мембранного реактора, в котором компоненты реакционной смеси отводятся из зоны реакции, проникая через мембрану, а триацилглицериды остаются в реакционной зоне в виде капель. Разработка мембранного реактора для производства биодизельного топлива из масел с помощью реакции переэтерификации требует данные по времени процесса и свойствам реакционной смеси, в частности, по вязкости. Для получения этих данных предпринято математическое моделирование кинетики и свойств реакционной смеси при производстве биодизельного топлива из масел.

Ключевые слова: математическое моделирование, мембранный реактор, процесс переэтерификации, реакционная смесь, вязкость.

Skhalyakhov Anzaur Adamovich, Cand. of technical sciences, senior lecturer, professor of the chair of technology, machinery and equipment for food production, dean of the technological faculty of Maikop State Technological University, 385000, Republic of Adyghea, Maikop, 191 Pervomaiskaya St., tel.: (8772) 570412.

MATHEMATICAL MODELING OF KINETICS AND PROPERTIES OF THE REACTION MIXTURE IN THE BIODIESEL PRODUCTION PROCESS

One of the main ways of intensifying the process of re-etherification is the elimination of reversible reactions that may be possible when using a membrane reactor, in which the components of the reaction mixture are withdrawn from the reaction zone, penetrating through the membrane, while triacylglycerids remain in the reaction zone in the form of droplets. Elaboration of a membrane reactor for the production of biodiesel from oils by the process of re-etherification requires data on time and the properties of the reaction mixture, in particular, on the viscosity. To obtain these data mathematical modeling of kinetics and properties of the reaction mixture in the production of biodiesel from oils has been used.

Keywords: mathematical modeling, membrane reactor, the process of re-etherification, reaction mixture, viscosity.

Реакция переэтерификации растительных масел с метанолом позволяет получать биодизельное топливо и состоит из ряда последовательных прямых и обратных реакций [1]. Одним из основных путей интенсификации является устранение обратимых реакций, что возможно с применением мембранного реактора, в котором компоненты реакционной смеси отводятся из зоны реакции, проникая через мембрану, а триацилглицериды остаются в реакционной зоне в виде капель, которые могут циркулировать вместе со свежими реагентами [2]. Для разработки мембранного реактора для производства биодизельного топлива из масел с помощью реакции переэтерификации необходимы данные по времени процесса и свойствам реакционной смеси, в частности, по вязкости. Для получения этих данных проведено математическое моделирование кинетики и свойств реакционной смеси при производстве биодизельного топлива из масел.

Реакция переэтерификации триацилглицеридов (рисунок 1) состоит из ряда последовательных прямых и обратных реакций [3]:

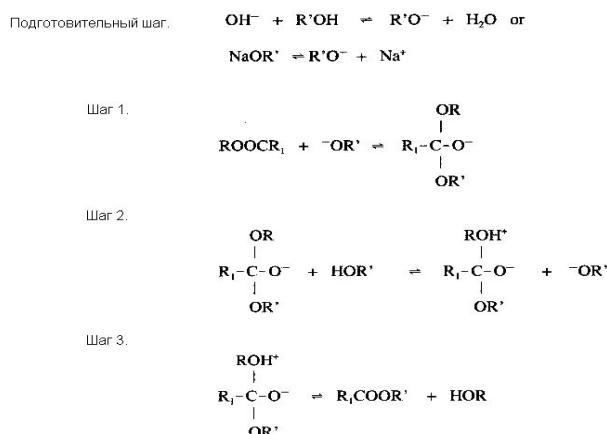


Рис. 1. Этапы реакции переэтерификации триацилглицеридов

Каждая из реакций обратима с различной константой скорости. Прямые и обратные реакции имеют место с различными скоростями. Реакции, как известно, являются второго или псевдо-второго порядка [3].

В качестве математической модели кинетики процесса переэтерификации относительно каждого компонента (Т – триацилглицериды; D – диацилглицериды; M – моноацилглицериды; A – алкоголь; E – эфир; G – глицерин), использовалась система обыкновенных дифференциальных уравнений, представленных [4] в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= -(k_1') [T][A] + (k_2') [E][D] \\ \frac{dD}{dt} &= (k_1') [T][A] - (k_2') [E][D] - (k_3') [D][A] + (k_4') [E][M] \\ \frac{dM}{dt} &= (k_3') [D][A] - (k_4') [E][M] - (k_5') [M][A] + (k_6') [E][G] \\ \frac{dG}{dt} &= +(k_5') [M][A] - (k_6') [E][G] \\ \frac{dE}{dt} &= +(k_1') [T][A] - (k_2') [E][D] + (k_3') [D][A] - (k_4') [E][M] + (k_5') [M][A] - (k_6') [E][G] \\ \frac{dA}{dt} &= -(k_1') [T][A] + (k_2') [E][D] - (k_3') [D][A] + (k_4') [E][M] - (k_5') [M][A] + (k_6') [E][G] \end{aligned} \quad (1)$$

где k_1' , k_3' и k_5' являются эффективными константами скорости для прямой реакции, и k_2' , k_4' и k_6' – соответствующие величины для обратных реакций.

Значения констант скоростей брались по литературным данным [4] и могут быть представлены уравнениями в зависимости от температуры:

$$\begin{aligned} k_1(t) &:= \exp(23.428) \cdot \exp\left(\frac{-7541}{273 + t}\right) \\ k_2(t) &:= \exp(37.083) \cdot \exp\left(\frac{-11461}{273 + t}\right) \\ k_3(t) &:= \exp(18.596) \cdot \exp\left(\frac{-5109}{273 + t}\right) \\ k_4(t) &:= \exp(34.827) \cdot \exp\left(\frac{-10402}{273 + t}\right) \\ k_5(t) &:= \exp(-4.614) \cdot \exp\left(\frac{1351}{273 + t}\right) \\ k_6(t) &:= \exp(-91.974) \cdot \exp\left(\frac{28717}{273 + t}\right) \end{aligned}$$

В таблице 1 представлены значения констант скоростей реакций переэтерификации при различной температуре.

Таблица 1 - Значения констант скоростей реакций переэтерификации при различной температуре

Температура	k_1'	k_2'	k_3'	k_4'	k_5'	k_6'
30°C	0,07	0,25	0,15	0,14	0,22	0,0160
55°C	1,55	8,5	20,5	22,5	0,61	0,012
65°C	3,06	23,9	32,5	57,5	0,54	0,0009

Для решения системы дифференциальных уравнений использовался численный метод Рунге-Кутты с фиксированным шагом четвертого порядка точности. В процессе численного моделирования было исследовано влияние времени на процесс переэтерификации. Процесс моделировался при различных мольных соотношениях триацилглицеридов к метанолу (от 1/5 до 1/7) и для обычно рекомендуемого отношения 1/6. Результаты моделирования представлены на рисунке 2.

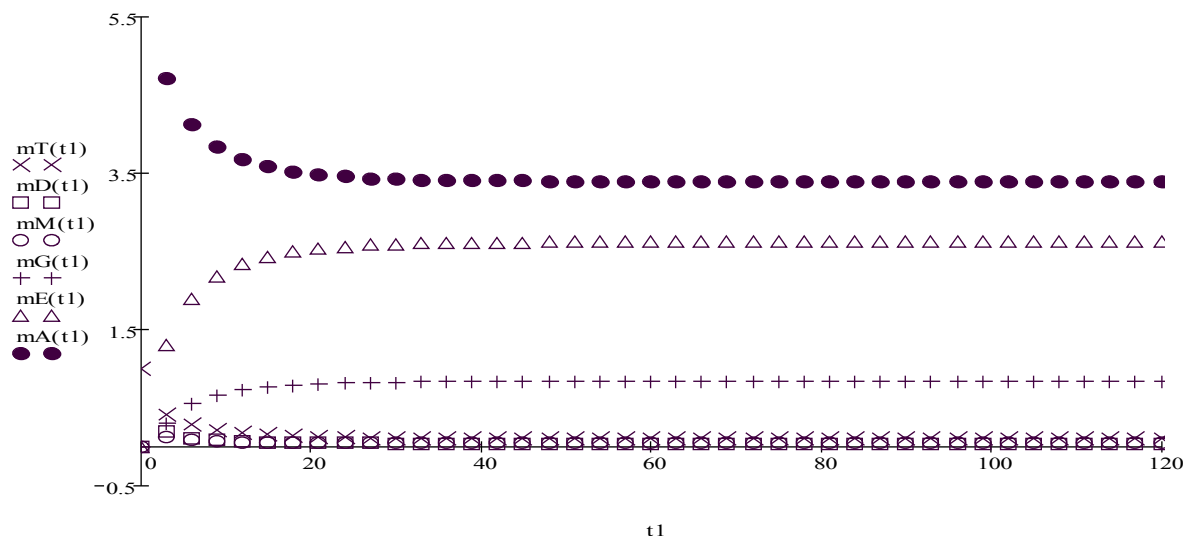


Рис. 2. Кинетика процесса переэтерификации при соотношении молей триацилглицеридов к метанолу в начальный момент времени 1/6

В результате было установлено, что 120 минут практически всегда достаточно для достижения равновесного состояния. При этом было установлено, что даже значительное увеличение концентрации метанола в исходной смеси не приводит к существенному увеличению глубины реакции (рисунок 3). Доля нерасщепленного масла снижается незначительно.

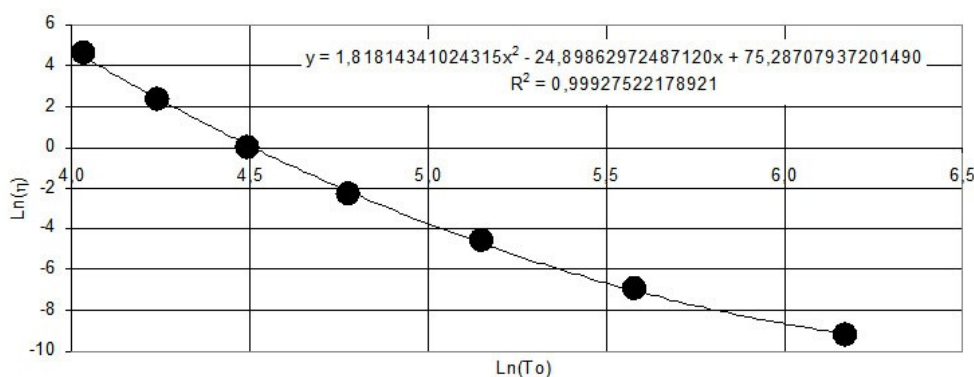


Рис. 3. Влияние мольного отношения метанол/жир на глубину переэтерификации

Как уже отмечалось, для разработки мембранного реактора необходимы данные об изменении вязкости реакционной системы в зависимости от её состава. Модель кинетики процесса переэтерификации позволяет определить эту зависимость, зная изменение состава системы во времени. Используя представленную выше модель, по данным работы [5] определили следующее влияние такого изменения состава на вязкость системы (таблица 2).

Таблица 2- Изменения вязкости реакционной системы в зависимости от её состава.

Доля алкоголя в начале процесса, %	Вязкость смеси, Стоксах (t=120 мин)	Содержание компонента на 120 минуте					
		Триацил-глицериды	Диацил-глицериды	Моноацил-глицериды	Глицерин	Эфир	Метанол
5	0,1989	0,595	0,081	0,042	0,281	1,009	0,491
10	0,0895	0,352	0,070	0,054	0,525	1,752	1,248
15	0,0637	0,149	0,045	0,051	0,755	2,413	2,587
18	0,0531	0,092	0,033	0,046	0,828	2,611	3,389
23	0,0180	0,045	0,021	0,038	0,896	2,785	4,715

В работе [5] даны значения вязкости реакционной смеси на 120-й минуте, измеренные при температуре 30°C, тогда как реакция проводилась при температуре 60°C.

Для пересчета вязкости по температурной шкале по одной известной вязкости чистого компонента использовали метод Льюиса и Сквайрса [6]. С целью моделирования влияния температуры, предложенный ими график преобразовали в аналитическую зависимость (рисунок 4).

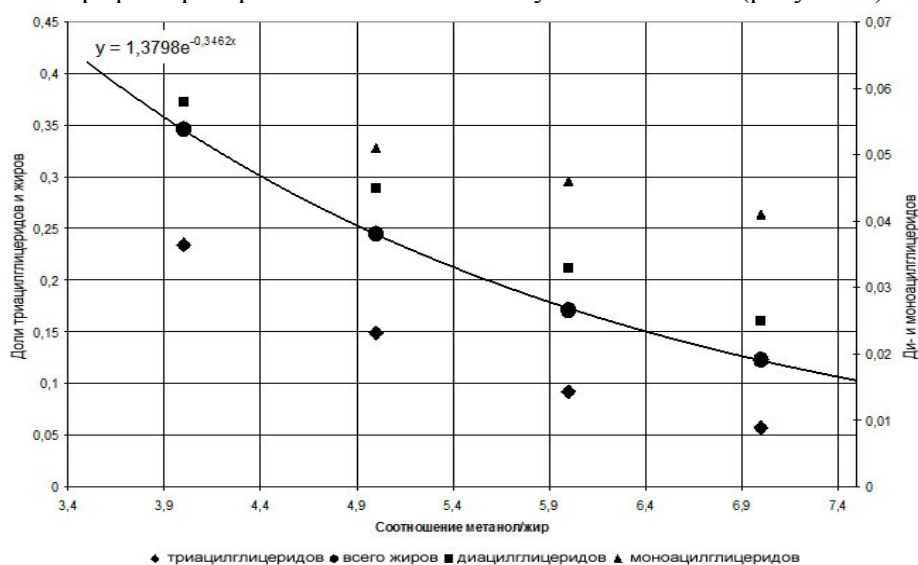


Рис. 4. Логарифмированный график Льюиса и Сквайрса [6] с соответствующей аналитической аппроксимацией

Как видно из представленного графика, эмпирическая зависимость может быть адекватно аппроксимирована параболическим уравнением, используемым для получения модели температурного изменения вязкости.

Модель кинетики процесса переэтерификации можно связать с моделью вязкости системы, предполагая зависимость между вязкостью чистых компонентов η_i и мольным составом смеси M_i в виде следующей известной зависимости [6]:

$$\ln(\eta_{\text{см}}) = \sum_{i=1}^6 [M_i \cdot \ln(\eta_i)] \quad (2)$$

В этом случае, используя данные представленные в таблице 2, можно определить опорную вязкость чистых компонентов и в дальнейшем получить модель изменения вязкости системы в процессе переэтерификации. Возможно определить вязкость чистых компонентов при температуре измерения 30°C. С учетом того, что данные по вязкости метанола и глицерина известны [7], количество экспериментальных данных достаточно для определения вязкости остальных компонентов смеси. Для этого используем нелинейный метод наименьших квадратов и поиск решения в программе Excel [8], минимизирующей квадрат отклонений вязкости смеси $\eta_{\text{см}}$ рассчитанной по формуле (2) от экспериментальной вязкости смеси $\eta_{\text{экс}}$, представленной в таблице 2. В этом случае вязкость смеси может быть представлена формулой:

$$\eta_{\text{нi}} = \exp \left\{ \sum_{i=1}^6 [M_i \cdot \ln(\eta_i)] \right\} \quad (3)$$

а невязка квадратов отклонений Z следующей зависимостью:

$$Z(\eta_i) = \sum_{j=1}^5 \left\{ \eta_j^{\text{экc}} - \exp \left\{ \sum_{i=1}^6 [\mu_{i,j} \cdot \ln(\eta_i)] \right\} \right\}^2 \quad (4)$$

Приравнявая производные по η_i к нулю, получаем систему нелинейных алгебраических уравнений:

$$\frac{\partial}{\partial \eta_i} Z(\eta_i) = 0 \quad i=1 \dots 6, \quad (5)$$

используемой для определения опорной вязкости чистых компонентов. В результате решения получили опорные вязкости основных компонентов перэтерифицированной смеси, представленные в таблице 3.

Таблица 3 - Опорные вязкости основных компонентов перэтерифицированной смеси

Динамическая вязкость чистых компонентов при 30°C, Па·с					
Триацил-глицериды	Эфиры	Метанол	Глицерин	Моноацил-глицериды	Диацил-глицериды
0,062491	0,007848	0,00051	0,6	0,03562	17,9989

Среднее относительное отклонение расчетных от экспериментальных вязкостей смесей составляет 0,11 %, что свидетельствует о достаточной точности полученных данных по используемой модели вязкости смеси. Сравнение значений для триацилглицеридов показало их близость к данным по вязкости триацилглицеридов растительных масел [9,10]. Имея опорные вязкости основных компонентов смеси, было проведено моделирование кинетики перэтерификации при разных температурах процесса. Значения констант скоростей процессов были взяты из таблицы 1.

Полученные модели могут быть использованы для описания кинетики процесса перэтерификации в зависимости от начального соотношения исходных компонентов (метанол/ триацилглицериды) и температуры процесса. Для этого используется пересчет вязкости по температурной шкале по одной известной вязкости чистого компонента. Если имеется только единственное значение вязкости при известной температуре ($t_{\text{измерения}}=30^\circ\text{C}$), то используя приближенный график Льюиса и Сквайрса (рис. 4), основанного на эмпирически установленном факте, что изменение вязкости с температурой зависит, главным образом, от значения вязкости можно определить изменение вязкости при температурном воздействии. Для моделирования влияния температуры была получена аналитическая зависимость Льюиса и Сквайрса:

$$\ln \eta_0 = a \cdot [\ln(\theta_0)]^2 + b \cdot \ln(\theta_0) + c \quad (6)$$

где η_0 – опорная вязкость чистого компонента; θ_0 – опорная температура чистого компонента, °C, $a=1.8181$; $b=-24,8986$; $c=75,287$ – параметры уравнения.

Используя представленное уравнение можно по известной опорной вязкости компонента рассчитать соответствующую опорную температуру, определяемую предложенным уравнением. В явном виде эта зависимость принимает следующий вид:

$$\theta_0 = \exp \left[6,8473 - \sqrt{5,4763 + 0,55 \cdot \ln \eta_0} \right] \quad (7)$$

В данном случае используется только один из корней квадратного уравнения, определяющий монотонноубывающую зависимость вязкости от температуры, что соответствует графику Льюиса и Сквайрса. Подставив полученную зависимость в исходное уравнение (6) получили зависимость вязкости компонента $\eta(t)$ от температуры, которая определяется как сумма опорной температуры θ_0 и разности между расчетной температурой t и температурой известной вязкости t_n :

$$\eta(t) = \exp \left[a \cdot [\ln(\theta_0 + (t - t_n))]^2 + b \cdot \ln(\theta_0 + (t - t_n)) + c \right] \quad (8)$$

Имея опорные вязкости основных компонентов смеси (таблица 3), провели пересчет полученных значений вязкости чистых компонентов смеси при температуре 30°C на температуру 60°C (таблица 4).

Таблица 4 - пересчет значений вязкости компонентов смеси по Льюису и Сквайрсу

Компоненты Смеси	Вязкость, η_0 , Па·с, при $t_n=30$ °С	Опорная температура, °С (θ_0)	$\theta_0+(t-t_n)$	Вязкость, η , Па·с, при $t=60$ °С
Триацилглицериды	0,062491	97	127	0,01492
Эфиры	0,007848	235	265	0,00315
Метанол	0,000510	195	225	0,00035
Глицерин	0,600000	105	135	0,07251
Моноацилглицериды	0,035620	139	169	0,00988
Диацилглицериды	17,998904	64	94	0,62018

Для проверки метода получения температурных зависимостей вязкостей сравнили известные данные по вязкостям при различных температурах (метанол и глицерин [7] и растительное масло [10]) с расчетными вязкостями, что представлено на рисунке 5.

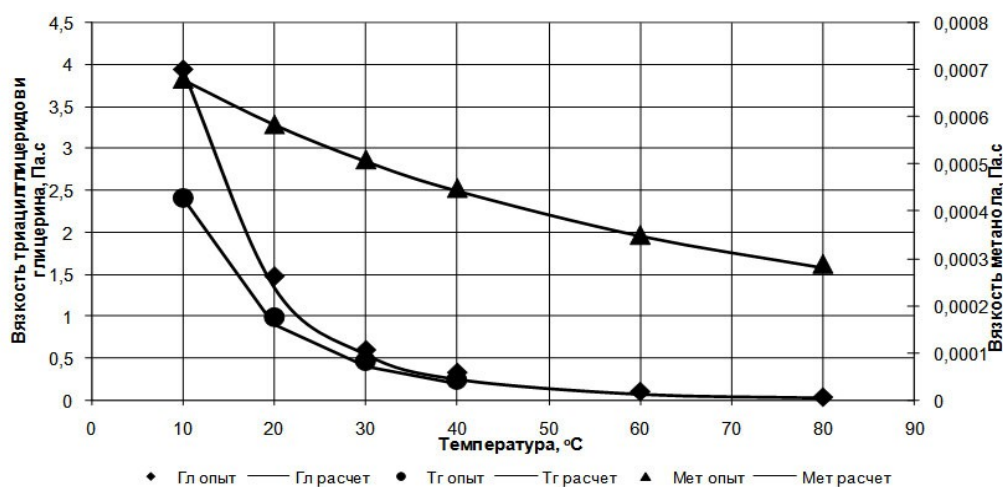


Рис. 5. Зависимости экспериментальных и расчетных данных вязкости от температуры для триацилглицеридов, глицерина и метанола

Обобщая полученные данные, определяем уравнения, описывающие зависимость вязкости чистых компонентов смеси от температуры:

триацилглицериды:

$$\eta_{\text{.}0\text{a}}(t) = e^{1.81814341 \cdot \ln(t+ 67.411764003907113336)^2 - 24.8986297248712 \cdot \ln(t+ 67.411764003907113336) + 75.287079372}$$

эфиры:

$$\eta_{\text{.}3\text{фир}}(t) = e^{1.81814341 \cdot \ln(t+ 204.54059646769778667)^2 - 24.8986297248712 \cdot \ln(t+ 204.54059646769778667) + 75.287079372}$$

метанол:

$$\eta_{\text{.}1\text{лкоголь}}(t) = e^{1.81814341 \cdot \ln(t+ 165.33124068593783740)^2 - 24.8986297248712 \cdot \ln(t+ 165.33124068593783740) + 75.287079372}$$

глицерин:

$$\eta_{\text{.}1\text{глицерин}}(t) = e^{1.81814341 \cdot \ln(t+ 74.99587366812952086)^2 - 24.8986297248712 \cdot \ln(t+ 74.99587366812952086) + 75.287079372}$$

моноацилглицериды:

$$\eta_{\text{.}1\text{моноглицериды}}(t) = e^{1.81814341 \cdot \ln(t+ 109.12363566329326541)^2 - 24.8986297248712 \cdot \ln(t+ 109.12363566329326541) + 75.287079372}$$

диацилглицериды:

$$\eta_{\text{.}1\text{диглицериды}}(t) = e^{1.81814341 \cdot \ln(t+ 34.444085197415959817)^2 - 24.8986297248712 \cdot \ln(t+ 34.444085197415959817) + 75.287079372}$$

Эти уравнения можно обобщить по общей формуле изменения вязкости компонентов смеси от температуры:

$$\eta(t_1, t, \eta_1) := \exp \left[\begin{aligned} & 1.81814341 \cdot \ln \left(\frac{t_2 - t \dots}{6.847267819448632 - \sqrt{5.476308197128881 \dots}} \right)^2 \dots \\ & + (-24.8986297248712) \cdot \ln \left(\frac{t_2 - t \dots}{6.847267819448632 - \sqrt{5.476308197128881 \dots}} \right) \dots \\ & + 75.287079372 \end{aligned} \right]$$

где t_1 – опорная температура, η_1 – опорная вязкость чистого компонента

Таким образом, зная изменение вязкости смеси в зависимости от температуры можно определить изменение вязкости системы в процессе переэтерификации по формуле:

$$\eta(t)_{см} = \exp \left\{ \sum_{i=1}^6 [M(t)_i \cdot \ln(\eta_i)] \right\}$$

Эта зависимость была использована для определения изменения вязкости смеси во времени при различных значениях исходных компонентов (рисунок 6).

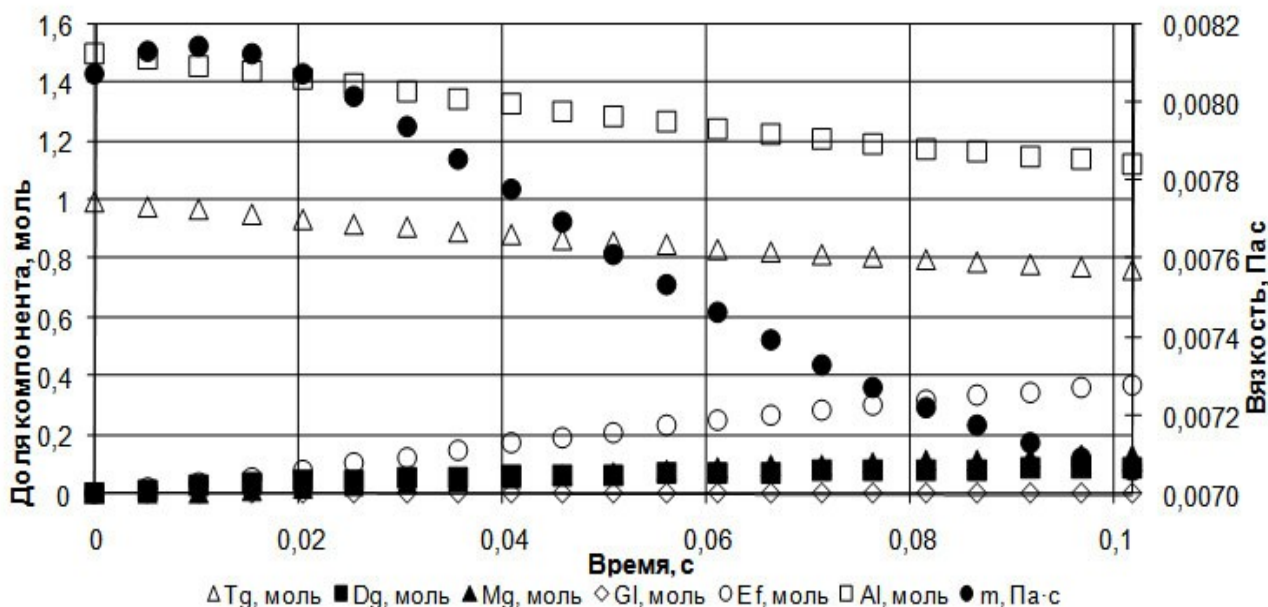


Рис. 6. Кинетика изменения вязкости реакционной смеси при различных концентрациях метанола

ВЫВОДЫ

В результате усовершенствованный метод Льюиса и Сквайрса позволил получить аналитические температурные зависимости вязкости компонентов реакционной смеси. Полученные данные по вязкости в зависимости от состава позволят определить долю фильтрационной составляющей по длине мембранного реактора и получить математическую модель процесса многостадийной химической реакции с фильтрацией продуктов через стенку мембранного реактора.

Литература:

1. Схаляхов А.А., Блягоз Х.Р., Кошевой Е.П. Производство биотоплива из масел и жиров. Майкоп: Изд-во МГТУ, 2008. 132 с.
2. Effect of Membrane Pore Size on the Performance of a Membrane Reactor for Biodiesel Production Ind. Eng. Chem. Res. 46, 2007, 52-58.
3. Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. JAOCS, 1986, 63, 1375-1380.
4. Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis. Ind. Eng. Chem. Res., 44, 2005, 5447-5454.

5. Preparation and Properties of Biodisel from *Cynara cardunculus* L. Oil Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 2927-2931.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
7. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: Альянс, 2005.
8. Орвис В. EXCEL для ученых, инженеров и студентов: пер. с англ. Киев: Юниор, 1999. 528 с.
9. Технология переработки жиров. М.: Пищепромиздат, 1998. 452 с.
10. Реометрия пищевого сырья и продуктов: справочник / под ред. Ю.А. Мачихина. М.: Агропромиздат, 1990. 271 с.