

## ОБОБЩЕН КИНЕТИЧЕН МОДЕЛ НА ПРОИЗВОДСТВОТО НА БИОДИЗЕЛ

Добромир Йорданов, Петко Петков, Слави Иванов, Янко Димитров

## GENERALIZED KINETIC MODEL OF BIODIESEL PRODUCTION

Dobromir Yordanov, Petko Petkov, Slavi Ivanov, Yanko Dimitrov  
E-mail: dobromirj@abv.bg

### ABSTRACT

*This generalized kinetic model comments that the concentration of the free fatty acids is insignificant; only two reactions lead to the final products. The initial conditions and the rate constants of the reactions are shown. Our kinetic model may prognosticate the character of the esterification process with factors like temperature, catalyst, alcohol type, water content and initial concentration of the free fatty acids.*

**Key words:** biodiesel, kinetics, rate constants, reaction conditions, model, differential equations

### ВЪВЕДЕНИЕ

Химически биодизелът е алкилен естер на мастни киселини от растителни или животински мазнини. Обикновено естерът се получава от растителни мазнини чрез химична реакция, наречена преестерификация. Получената смес е използвана като гориво първо от група австрийски изследователи [1]. Групата на Mittelbach също предлага използването на отпадъчни растителни масла като евтина алтернатива на суровина за получаване на биодизел [2].

Петролният дизел и биодизелът са смес от органични съединения. Идеализираната молекула на дизеловото гориво е цетана, т.е. чист парафин. В сравнение с цетана алкилните естери са с по-дълги вериги, и което е важно съдържат два кислородни атома [3].

Основните методи за производство на биодизел са преестерификация на триглицериди и естерификация на свободни мастни киселини.

При първата реакция триглицеридите се превръщат в три индивидуални **естера**, откъдето идва наименованието “преестерификация”. При втората реакция се получава естер и затова тя се нарича “естерификация”.

Основно катализираната реакция протича около един час при стайна температура. Киселиннокатализираната и ензимната преестерификация изискват три–четири дни за протичане [4–6].

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

В изготвянето на кинетичния модел са използвани следните съкращения:

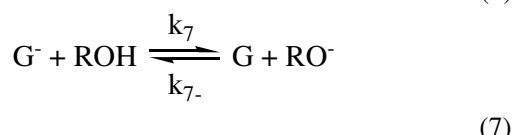
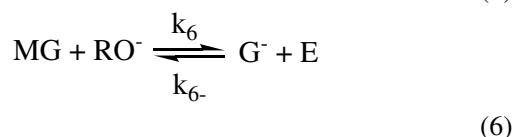
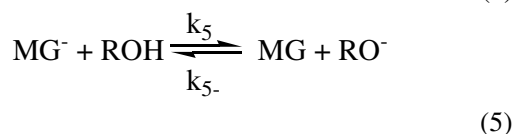
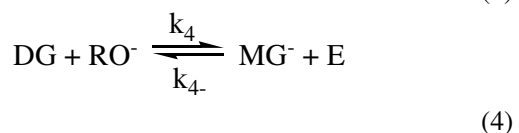
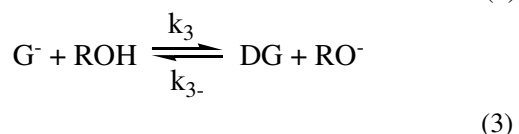
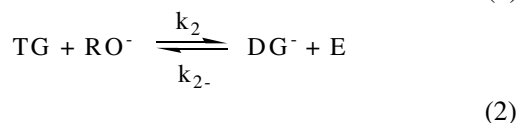
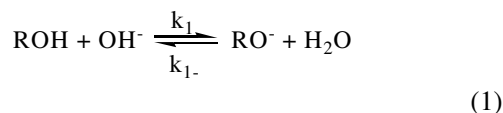
TG – триглицериди;  
DG – диглицериди;  
MG – моноглицериди;  
G – глицерол;  
ROH – алкохол;  
RO<sup>+</sup> – алкоксиден йон;  
E – естер;  
A – сапун;  
W – вода;  
FFA – свободни мастни киселини.

Коментирани са и следните предпоставки:

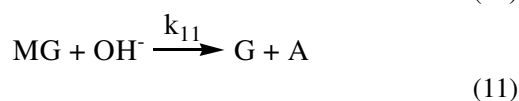
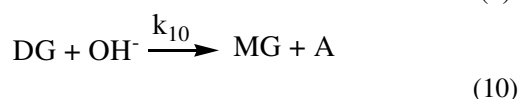
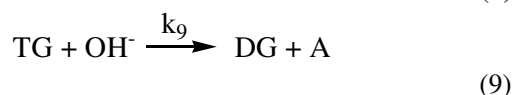
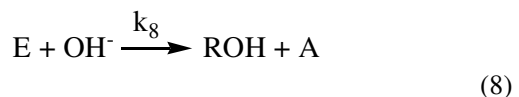
1. Концентрацията на свободни мастни киселини е незначителна.
2. От теоретично възможните реакции само две водят до образуване на продукти.
3. Процесът е катализиран от хидроксилни и алкоксидни йони, чиито концентра-

ции са много по-ниски от тези на триглицеридите и алкохола.

Възможните реакции тогава са следните:



Процесът на осапуване се представя със следните реакции:



В този кинетичен модел реакциите 1, 3, 5, 7 протичат много по-бързо от другите, което означава, че:

$$\begin{aligned} k_2, k_2 \ll k_3, k_3. \\ k_4, k_4 \ll k_5, k_5. \\ k_6, k_6 \ll k_7, k_7. \\ k_3, k_3, k_5, k_5, k_7, k_7 > k_8, k_9, k_{10}, k_{11} \end{aligned}$$

Или:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} &= \frac{d[\text{RO}^-]}{dt} = \frac{d[\text{DG}^-]}{dt} = \frac{d[\text{MG}^-]}{dt} = \\ &= \frac{d[\text{G}^-]}{dt} \end{aligned} \quad (12)$$

В кинетичния модел се коментират изходните концентрации на триглицеридите и алкохола, както следва:

$$\text{TG} = [\text{TG}]/a \quad (13)$$

$$\text{DG} = [\text{DG}]/a \quad (14)$$

$$\text{MG} = [\text{MG}]/a \quad (15)$$

$$\text{G} = [\text{G}]/a \quad (16)$$

$$\text{A} = [\text{A}]/a \quad (17)$$

$$\text{OH} = [\text{OH}^-]/a \quad (18)$$

$$a = [\text{TG}]_0 \quad (19)$$

$$\text{W} = [\text{H}_2\text{O}]/a \quad (20)$$

$$\text{ROH} = [\text{ROH}]/b \quad (21)$$

$$b = [\text{ROH}]_0 \quad (22)$$

$$\text{E} = [\text{E}]/b \quad (23)$$

Получават се следните диференциални уравнения:

$$\begin{aligned} -\frac{d\text{TG}}{dt} &= b \text{OH} (-K_2' \text{TG} \text{ROH} - K_{2-}' \text{DG} \text{E}) + \\ &+ a \text{OH} k_9 \text{TG} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} -\frac{d\text{DG}}{dt} &= b \text{OH} (-K_2' \text{TG} \text{ROH} + K_{2-}' \text{DG} \text{E} + \\ &+ K_4' \text{DG} \text{ROH} - K_{4-}' \text{MG} \text{E}) + \\ &+ a \text{OH} (-k_9 \text{TG} + k_{10} \text{DG}) \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} -\frac{d\text{MG}}{dt} &= b \text{OH} (-K_4' \text{DG} \text{ROH} + K_{4-}' \text{MG} \text{E} + \\ &+ K_6' \text{MG} \text{ROH} - K_{6-}' \text{G} \text{E}) + \\ &+ a \text{OH} (-k_{10} \text{DG} + k_{11} \text{MG}) \end{aligned} \quad (26)$$

$$\frac{dG}{dt} = b_{OH}(K'_6 G_{ROH} - K'_{6-} G E) + a_{OH} k_{11} MG \quad (27)$$

$$\begin{aligned} -\frac{dROH}{dt} = \frac{dE}{dt} = & b_{OH}(K'_2 TG_{ROH} - K'_{2-} DG E + K'_4 DG_{ROH} - \\ & - K'_{4-} MG E + K'_6 MG_{ROH} - \\ & - K'_{6-} G E - k_8 E) \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} -\frac{dOH}{dt} = \frac{dA}{dt} = & b_{OH} k_8 E + a_{OH}(k_9 TG + \\ & + k_{10} DG + k_{11} MG) \end{aligned} \quad (29)$$

Където:

$$K'_2 = \frac{\kappa_2 \cdot K_1}{W} \quad (30)$$

$$K'_{2-} = \frac{k_{2-} \cdot K_1}{K_3 \cdot W} \quad (31)$$

$$K'_4 = \frac{k_4 \cdot K_1}{W} \quad (32)$$

$$K'_{4-} = \frac{k_{4-} \cdot K_1}{K_5 \cdot W} \quad (33)$$

$$K'_6 = \frac{k_6 \cdot K_1}{W} \quad (34)$$

$$K'_{6-} = \frac{k_{6-} \cdot K_1}{K_7 \cdot W} \quad (35)$$

и

$$K_1 = \frac{\kappa_1}{\kappa_{1-}} = \frac{[RO^-] \cdot [H_2O]}{[ROH] \cdot [OH^-]} \quad (36)$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{3-}} = \frac{[DG] \cdot [RO^-]}{[DG^-] \cdot [ROH]} \quad (37)$$

$$K_5 = \frac{k_5}{k_{5-}} = \frac{[MG] \cdot [RO^-]}{[MG^-] \cdot [ROH]} \quad (38)$$

$$K_7 = \frac{k_7}{k_{7-}} \frac{[G] \cdot [RO^-]}{[G^-] \cdot [ROH]} \quad (39)$$

Тогава уравненията на баланса ще бъдат:

$$TG + DG + MG + G = 1 \quad (40)$$

$$ROH + E = 1 \quad (41)$$

$$OH + A = p \quad (42)$$

$$p = [OH]_0/[TG]_0 \quad (43)$$

$$n \cdot E + 3 \cdot TG + 2 \cdot DG + MG + A = 3 \quad (44)$$

$$n = [ROH]_0/[TG]_0 \quad (45)$$

Началните условия на процеса ще са:

$$TG_0 = 1 \quad (46)$$

$$ROH_0 = 1 \quad (47)$$

$$OH_0 = p \quad (48)$$

$$DG_0 = MG_0 = G_0 = A_0 = E_0 = 0 \quad (49)$$

Тъй като всички реакции са равновесни, са получени следните допълнителни равновесни уравнения:

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{2-}} = \frac{[DG^-][E]}{[TG][RO^-]} \quad (50)$$

$$K_4 = \frac{k_4}{k_{4-}} = \frac{[MG^-][E]}{[DG][RO^-]} \quad (51)$$

$$K_6 = \frac{k_6}{k_{6-}} = \frac{[G^-][E]}{[MG][RO^-]} \quad (52)$$

Комбинирайки ги с уравнения (36 –39) се получават нови равновесни константи, а именно:

$$K'_{21} = K_2 K_3 = \frac{[DG][E]}{[TG][ROH]} \quad (53)$$

$$K'_{41} = K_4 K_5 = \frac{[MG][E]}{[DG][ROH]} \quad (54)$$

$$K'_{61} = K_6 K_7 = \frac{[G][E]}{[MG][ROH]} \quad (55)$$

Това води до:

$$DG = K'_{21} \left( \frac{1-E}{E} \right) TG \quad (56)$$

$$\begin{aligned} MG &= K'_{41} \left( \frac{1-E}{E} \right) DG = \\ &= K'_{21} K'_{41} \left( \frac{1-E}{E} \right)^2 TG \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} G &= K'_{61} \left( \frac{1-E}{E} \right) MG = \\ &= K'_{21} K'_{41} K'_{61} \left( \frac{1-E}{E} \right)^3 TG \end{aligned} \quad (58)$$

Замествайки уравнения (56-58) в баланса по отношение на глицерола, получаваме:

$$TG = \frac{1}{1 + \frac{DG}{TG} + \frac{MG}{TG} + \frac{G}{TG}} \quad (59)$$

Накрая, замествайки уравнения (56-59) в уравнения (40-45) по отношение на мастните киселини, се получава:

$$n = \frac{1}{E} \left\{ 3 - \frac{3 + 2 \frac{DG}{TG} + \frac{MG}{TG}}{1 + \frac{DG}{TG} + \frac{MG}{TG} + \frac{G}{TG}} - p \right\} \quad (60)$$

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Използването на члена “p” в уравнението рефлектира върху предпоставката, че цялото количество катализатор ще се изразходи за осапунването. Уравнение (60) установява необходимото количество алкохол за процеса.

Описаният по-горе кинетичен модел позволява да се прогнозира характера на преестерификационния процес, отчитайки въздействието на такива фактори, като: температура, катализатор, вид алкохол, молно отношение на катализатор към триглицериди, молно отношение на алкохол към триглицериди, общо съдържание на вода и съществуващи първоначални концентрации на свободни мастни киселини. Последният фактор е особено важен при използването на отработени масла като суровина за процеса.

В така конструирания кинетичен модел концентрациите на продуктите са тясно свързани с изходната концентрация на триглицеридите в реакционната смес. Променливите са алкохола, алкоксидните йони и алкилните естери, в зависимост от началната концентрация на алкохола в сместа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mittelbach, M. et al. Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester. *Energy and agriculture*, 2, 2003.
2. Mittelbach, M and B. Trathnigg. Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Fat science and technology*, 92, 2000.
3. Boockock, D. et al. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. *JAOCS*, 75, 2001.
4. Komers, K. et al. Kinetics and mechanism of the KOH-catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *European journal of lipid science and technology*, 104, 2002.
5. Freedman, B. et al. Transesterification kinetics of soybean oil. *JAOCS*, 63, 2001.
6. Freedman, B. et al. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAOCS*, 61, 2001.

Представена за печат на 15.10.2007 г.