

УДЪЛЖЕНИЕ НА КИНЕТИЧНИЯ МОДЕЛ НА ПРОИЗВОДСТВОТО НА БИОДИЗЕЛ
ПОСРЕДСТВОМ ПРОГНОЗИРАНЕ НА КОНЦЕНТРАЦИИТЕ НА КРАЙНИТЕ
ПРОДУКТИ В ЗАВИСИМОСТ ОТ СКОРОСТНИТЕ КОНСТАНТИ НА ПРОЦЕСА НА
ОСАПУНВАНЕ

Добромир Йорданов, Петко Петков, Слави Иванов, Янко Димитров

PROLONGATION OF THE MODEL OF BIODIESEL PRODUCTION BY
PROGNOSTICATION OF CONCENTRATIONS OF FINAL PRODUCTS WITH
RATE CONSTANTS OF SAPONIFICATION PROCESS

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

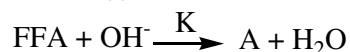
ABSTRACT

Some modifications in the generalized kinetic model of biodiesel production were made. First we have included the dependences of the rate constants of different reactions from the temperature. Second this model can calculate the rate constants for different types of alcohol. Third the model may prognosticate the final concentrations of the products. Differential equations for triglycerides, diglycerides, monoglycerides, glycerol, alcohol, concentration of OH for stock and residual oils were made.

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

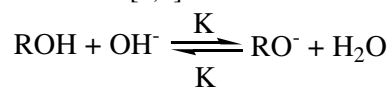
ВЪВЕДЕНИЕ

Принципът на кинетиката на реакцията на осапуване при производството на биодизел е основан на няколко общоприети предпоставки. Химичната реакция протича в една посока, от ляво на дясно.



Това, което реакцията на осапуване показва е, че при наличие на свободни мастни киселини и хидроксид, се получават сапун и вода. Реакцията може да протича само в права посока. Скоростта на реакцията зависи от скоростната константа К.

Обратима реакция, която може да протича и в двете посоки е [1,2]:



Въпреки че значението на биодизела като алтернативно гориво се увеличи в последните 20 години, химичната кинетика на преестерификацията, от която зависи производството на биодизел, остава спорна. Повечето усилия в литературата са насочени към това да се намерят подходящите литературни данни за прости модели на реакциите.

Работата по химичната кинетика започва с Фрийдман и колектив [3,4].

В кинетичния модел на Фрийдман приложение намира законът за масопренасянето към трите етапа на реакцията. Фрийдман предлага “отклоняваща реакция”, при която три молекули алкохол едновременно атакуват молекулата на триглицерида. Тук реакцията е от “четвърти порядък”.

Същият колектив [3,4] използва уравнението на Арениус за определяне на зависимостта на скоростните константи от температурата.

Други автори [5–7] изследвали преестерификацията на палмово масло са установили, че реакцията е от втори порядък.

Целта на настоящата работа е да се модифицира обобщения кинетичен модел на производството на биодизел, т.е. да изведем зависимост на концентрациите на крайните продукти от скоростните константи на процеса на осапунване.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

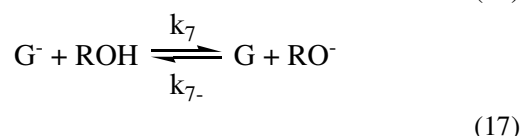
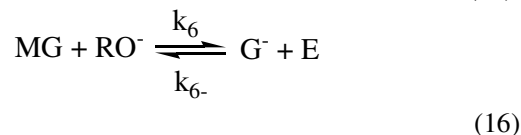
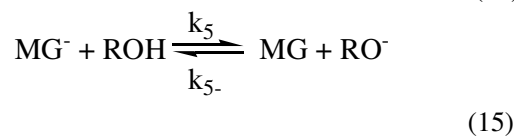
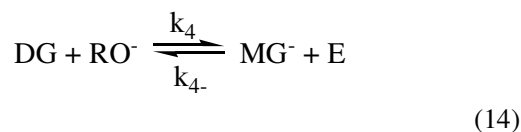
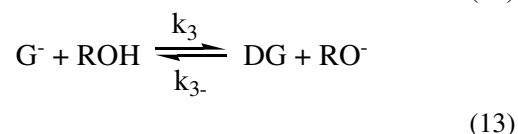
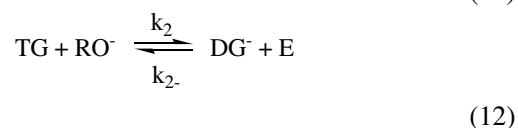
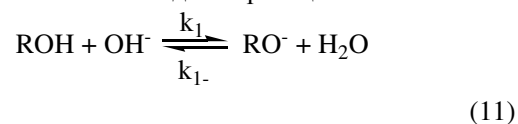
В изготвянето на кинетичния модел са използвани следните съкращения:

TG – триглицериди;
 DG – диглицериди;
 MG – моноглицериди;
 G – глицерол;
 ROH – алкохол;
 RO⁻ - алкоксиден йон;
 E – естер;
 A – сапун;
 W – вода;
 FFA – свободни мастни киселини.

За аналитичното прогнозиране на крайните продукти предлагаме кинетичния модел да бъде модифициран по следния начин:

$$\begin{aligned} TG &= [TG]/a & (1) \\ DG &= [DG]/a & (2) \\ MG &= [MG]/a & (3) \\ G &= [G]/a & (4) \\ A &= [A]/a & (5) \\ OH &= [OH^-]/a & (6) \\ W &= [H_2O]/a & (7) \\ ROH &= [ROH]/a & (8) \\ E &= [E]/a & (9) \\ a &= [TG]_0 + [DG]_0 + [MG]_0 + [G]_0 & (10) \end{aligned}$$

При получаването на новите диференциални уравнения се използват скоростните константи от следните реакции:



В модифицирания кинетичен модел диференциалните уравнения ще бъдат следните:

$$-\frac{dTG}{dt} = a \, OH^- (-K_2' TG ROH - K_{2-}' DG E + k_9 TG) \quad (18)$$

$$-\frac{dDG}{dt} = a \, OH^- (-K_2' TG ROH + K_{2-}' DG E + K_4' DG ROH - K_{4-}' MG E - k_9 TG + k_{10} DG) \quad (19)$$

$$-\frac{dMG}{dt} = a \, OH^- (-K_4' DG ROH + K_{4-}' MG E + K_6' MG ROH - K_{6-}' G E - k_{10} DG + k_{11} MG) \quad (20)$$

$$\frac{dG}{dt} = a \, OH^- (K_6' MG ROH - K_{6-}' G E + k_{11} MG) \quad (21)$$

$$-\frac{dROH}{dt} = \frac{dE}{dt} = a \, OH^- (K_2' TG ROH - K_{2-}' DG E + K_4' DG ROH - K_{4-}' MG E + K_6' MG ROH - K_{6-}' G E - k_8 E) \quad (22)$$

$$-\frac{dOH^-}{dt} = \frac{dA}{dt} = a \, OH^- (k_8 E + k_9 TG + k_{10} DG + k_{11} MG) \quad (23)$$

Където:

$$K_2' = \frac{\kappa_2 \cdot K_1}{W} \quad (24)$$

$$K_{2-}' = \frac{k_{2-} \cdot K_1}{K_3 \cdot W} \quad (25)$$

$$K_4' = \frac{k_4 \cdot K_1}{W} \quad (26)$$

$$K_{4-}' = \frac{k_{4-} \cdot K_1}{K_5 \cdot W} \quad (27)$$

$$K_6' = \frac{k_6 \cdot K_1}{W} \quad (28)$$

$$K_{6-}' = \frac{k_{6-} \cdot K_1}{K_7 \cdot W} \quad (29)$$

и

$$K_1 = \frac{\kappa_1}{\kappa_{1-}} = \frac{[RO^-] \cdot [H_2O]}{[ROH] \cdot [OH^-]} \quad (30)$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{3-}} = \frac{[DG] \cdot [RO^-]}{[DG^-] \cdot [ROH]} \quad (31)$$

$$K_5 = \frac{k_5}{k_{5-}} = \frac{[MG] \cdot [RO^-]}{[MG^-] \cdot [ROH]} \quad (32)$$

$$K_7 = \frac{k_7}{k_{7-}} = \frac{[G] \cdot [RO^-]}{[G^-] \cdot [ROH]} \quad (33)$$

Началните условия на модифицирания кинетичен модел на производството на биодизел са представени в следната схема от уравнения:

$$TG_o = [TG]_o/a \quad (34)$$

$$DG_o = [DG]_o/a \quad (35)$$

$$MG_o = [MG]_o/a \quad (36)$$

$$G_o = [G]_o/a \quad (37)$$

$$A_o = [A]_o/a \quad (38)$$

$$OH_o = [OH]_o/a \quad (39)$$

$$ROH_o = [ROH]_o/a \quad (40)$$

$$E_o = [E]_o/a \quad (41)$$

$$a = [TG]_o + [DG]_o + [MG]_o + [G]_o \quad (42)$$

Началното количество на алкохола представлява моларното отношение на алкохола към триглицеридите. Тогава уравненията на баланса придобиват следния вид:

$$TG + DG + MG + G = 1 \quad (43)$$

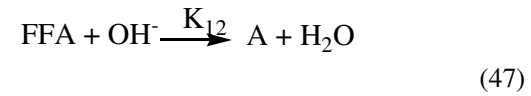
$$ROH + E = n \quad (44)$$

$$OH + A = p \quad (45)$$

$$E + 3TG + 2DG + MG + A = d \quad (46)$$

Като пример по новата схема променливата E представлява отношение на алкилните естери към концентрацията на триглицеридите в сместа. Тъй като една молекула триглицерид съдържа три вериги, то процентният добив ще бъде E/3.

При използване на отработени масла трябва да се отчита наличието на свободни мастни киселини в сместа. Те се осапунват в присъствие на хидроксилни йони. Това е нежелана реакция, която изисква по-голямо количество катализатор, за да се постигнат стойности на скоростните константи, водещи до образуване на по-голямо количество сапуни и вода. Допълнителната (нежелана) реакция има следния вид:



Тази реакция води до следните промени в кинетичния модел, а именно:

1. Скоростното уравнение за разрушаване на хидроксилния йон ще изисква допълнителна част:

$$a_{OH} k_{12} FFA,$$

2. Тъй като при осапунването на свободните мастни киселини се образува вода, то количеството на водата в реакционната смес няма да е константа. Ще бъде необходимо и допълнително скоростно уравнение за водата:

$$\frac{dW}{dt} = a_{OH} k_{12} FFA \quad (49)$$

Новата схема от диференциални уравнения ще има следния вид:

$$-\frac{dTG}{dt} = a OH \left(\frac{-K'_2 TG ROH - K'_{2-} DG E}{W} + \right) + k_9 TG \quad (50)$$

$$-\frac{dDG}{dt} = a OH \left(\frac{-K'_2 TG ROH + K'_{2-} DG E}{W} + \frac{+K'_4 DG ROH - K'_{4-} MG E}{W} - \right) - k_9 TG + k_{10} DG \quad (51)$$

$$-\frac{dMG}{dt} = a OH \left(\frac{-K'_4 DG ROH + K'_{4-} MG E}{W} + \frac{+K'_6 MG ROH - K'_{6-} GE}{W} - \right) - k_{10} DG + k_{11} MG \quad (52)$$

$$\frac{dG}{dt} = a OH \left(\frac{-K'_6 MG ROH - K'_{6-} GE}{W} + k_{11} MG \right) \quad (53)$$

$$\frac{dROH}{dt} = \frac{dE}{dt} = a OH \left(\frac{K'_2 TG ROH - K'_{2-} DGE}{W} + \frac{+K'_4 DG ROH - K'_{4-} MGE}{W} + \frac{+K'_6 MG ROH - K'_{6-} GE}{W} - k_8 E \right) \quad (54)$$

$$-\frac{dOH}{dt} = \frac{dA}{dt} = a OH (k_8 E + k_9 TG + k_{10} DG + k_{11} MG + k_{12} FFA) \quad (55)$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dFFA}{dt} = a OH k_{12} FFA \quad (56)$$

където:

$$K'_2 = k_2 \cdot K_1 \quad (57)$$

$$K'_{2-} = \frac{k_{2-} \cdot K_1}{K_3} \quad (58)$$

$$K'_4 = k_4 \cdot K_1 \quad (59)$$

$$K'_{4-} = \frac{k_{4-} \cdot K_1}{K_5} \quad (60)$$

$$K'_6 = k_6 \cdot K_1 \quad (61)$$

$$K'_{6-} = \frac{k_{6-} \cdot K_1}{K_7} \quad (62)$$

В тази форма диференциалните уравнения показват, че скоростта на двата процеса алкохолиза и преестерификация е пропорционална на концентрацията на хидроксилните йони, и че скоростта на алкохолизата е обратнопропорционална на концентрацията на водата в реакционната смес. Тук уравненията на материалния баланс са както в схемата уравнения (34–42) и (43–46).

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

За да развием кинетичния модел трябва да определим скоростните константи като функция от температурата за всеки тип алкохол и катализатор.

Базирайки се на литературни данни и експеримент направихме прогнозиране на зависимостта на скоростните константи от температурата по новия модел. Необходими бяха данни за скоростните константи при няколко температури. Оценката на тази зависимост се дава с уравнението на Арениус:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (63)$$

където: A – предекспоненциален множител;
 E_a – активираща енергия на реакцията.

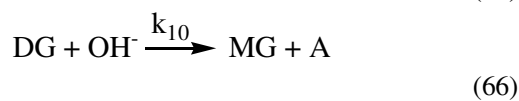
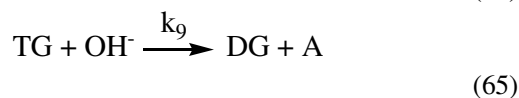
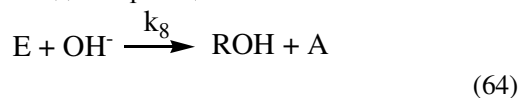
От данни в литературата се вижда, че стойността на активиращата енергия на преестерификацията се повишава плавно с увеличаване на температурата, което ни дава основание да използваме тези данни като първо приближение за изчисляване на зависимостта на скоростните константи от температурата.

Но при процеса на осапунване нещата са по-сложни. Ако приемем от литературата стойности за активиращата енергия на процеса на осапунване при 23°С и ги приложим в нашия модел, ще получим следните резултати:

Таблица 1. Първи опит за оценка на температурната зависимост ($T = 296,15 \text{ K}$).

Скорост конст.	Стойност, l/mol.s	E , cal/mol	A , l/s
K_2'	5,95	13145	$3,04 \cdot 10^{10}$
K_{2-}'	2,98	9932	$6,45 \cdot 10^7$
K_4'	9,40	19860	$4,38 \cdot 10^{15}$
K_{4-}'	7,31	14369	$2,99 \cdot 10^{11}$
K_6'	15,18	6421	$8,39 \cdot 10^5$
K_{6-}'	0,70	9588	$8,42 \cdot 10^6$
k_8	0,01	0	$1,33 \cdot 10^{-2}$
k_9	0,34	33032	$8,56 \cdot 10^{23}$
k_{10}	0,75	33032	$1,86 \cdot 10^{24}$
k_{11}	0,46	33032	$1,16 \cdot 10^{24}$

Тук процесът на осапунване се представя със следните реакции:



Тъй като стойността на предекспоненциалния множител A в уравнението на Арениус за k_8 е много по-ниска в сравнение със стойностите за другите скоростни константи, приемаме активиращата енергия E_a за нула.

При повишаване на температурата до 50°C скоростните константи се влияят чувствително от температурата и приемат следните стойности:

Таблица 2. Прогнозни стойности на скоростните константи.

Скорост. конст.	Стойност на k при 23°C , l/mol.s	Стойност на k при 50°C , l/mol.s
K_2'	5,95	39,19
K_{2-}'	2,98	12,38
K_4'	9,40	162,18
K_{4-}'	7,31	57,40

K_6'	15,18	38,12
K_{6-}'	0,70	2,76
k_8	0,01	0,01
k_9	0,34	39,20
k_{10}	0,75	85,27
k_{11}	0,46	53,00

Първите шест скоростни константи са за процеса на преестерификация, а другите четири за процеса на осапунване. От първите шест константи, най-голяма стойност при 50°C получава K_4' . За разлика от тези шест константи, константите за процеса на осапунване се увеличават сто пъти.

Ако това е вярно, то няма смисъл да повишаваме температурата, тъй като равновесието ще се изтегли към процеса на осапунване.

Това е така, поради факта, че процесът на осапунване на триглицеридите се осъществява в присъствие на петролен разтворител. Кинетиката в присъствие на низши алкохоли е съвсем различна. Поради това в симулациите по нашия удължен кинетичен модел не можем да използваме данните директно от литературата, както и поради факта, че осапунването в присъствие на петролен разтворител протича в продължение на 4–5 часа, а това в присъствие на низш алкохол – около час.

ЛИТЕРАТУРА

- Ishchuk, S. et al. Kinetics of saponification of hydrogenated castor oil by lithium hydroxide, 28, 2002.
- Carey, A. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor, JAOCS, 77, 2003.
- Freedman, B. et al. Transesterification kinetics of soybean oil, JAOCS, 63, 2001.
- Freedman, B. et al. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, JAOCS, 61, 2000.
- Bikou, E. et al. The effect of water on transesterified kinetics of cotton seed oil with ethanol, CET, 22, 1999.
- Campbell, C. MSPCP, Essex, Eng-land, 2000.
- Paul, G. Biodiesel: growing a new energy economy, CGPC, 2005.

Представена за печат на 15.10.2007 г.