

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА МЕТАНОЛИЗА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В БИОТОПЛИВО

С.А. Нагорнов¹, С.В. Романцова³, С.И. Дворецкий¹,
В.П. Таров², И.А. Рязанцева³, К.С. Малахов³

*Кафедры: «Технологическое оборудование и пищевые технологии» (1),
«Техника и технологии машиностроительных производств» (2),
ГОУ ВПО «ТГТУ»; лаборатория «Организации нефтехозяйств
и экономного расходования нефтепродуктов» ГНУ ВНИИТuН (3);
svromantsova@yandex.ru*

Ключевые слова и фразы: биотопливо; гетерофазная реакция; процесс метанолиза; ферромагнитные частицы; электромагнитное поле.

Аннотация: Исследована кинетика процесса метанолиза растительного сырья в биотопливо при наложении вращающегося электромагнитного поля в присутствии в реакционной массе ферромагнитных частиц. Образующийся вихревой слой колеблющихся ферромагнитных частиц способствует турбулизации и эффективному перемешиванию реакционной массы. Установлено, что процесс метанолиза протекает в две стадии: вначале – в диффузионной области, а затем – в кинетической. Составлены уравнения кинетики процесса метанолиза растительного сырья в биотопливо и определены кинетические константы.

Введение

Биодизельное топливо (смесь моноалкиловых эфиров высших алифатических кислот) признано в качестве альтернативного топлива и производится из возобновляемых ресурсов, которые не вызывают накопления газов, создающих парниковый эффект, что характерно для горючего, полученного на основе нефти. Имея приблизительно равную с обычным дизельным топливом энергетическую ценность, биодизель является экологически более чистым и более безопасным при хранении и использовании по сравнению с обычным дизельным горючим. Установлено, что при использовании смесового дизельного топлива, содержащего 20 % биодизеля, наблюдается снижение выхлопных газов на 14 %, углеводов – на 13 % и окиси углерода – более чем на 7 %; увеличение цетанового числа и смазывающей способности топлива.

Традиционный способ получения биодизельного топлива из растительного масла по реакции метанолиза состоит в смешении подогретого до 50...80 °С растительного масла и раствора щелочи (катализатора) в метиловом спирте и их химическом взаимодействии. Далее продукты реакции, включающие метиловые эфиры высших алифатических кислот, а также побочные продукты: глицерин, глицераты, ди- и моноацилглицерины, свободные жирные кислоты и продукты их омыления отстаивают до полного расслоения эфирной и глицериновой фаз. Эфирную фазу отделяют, нейтрализуют, промывают водой и высушивают. Варианты данного способа могут отличаться типом катализатора, наличием дополни-

тельной стадии промывки реакционной массы глицерином или этерификации свободных жирных кислот.

Недостатком традиционного способа является длительное время синтеза (более 1 часа), сложность аппаратно-технологического оформления, большие энергозатраты (например, в некоторых случаях предлагается нагревать реакционную массу до 135 °С, поддерживая давление на уровне $5 \cdot 10^5$ Па), невозможность осуществления непрерывного процесса.

Целью работы является исследование кинетики процесса метанолиза при переработке растительного сырья в биотопливо при действии на реакционную массу вращающегося электромагнитного поля в присутствии ферромагнитных частиц и поиск путей интенсификации этого процесса.

Исследование кинетики процесса метанолиза

Изучение кинетики проводили на экспериментальной установке в лабораторных условиях. Экспериментальная установка включала стеклянную реакционную камеру объемом 0,5 л, помещаемую в корпус аппарата, создающего вращающееся электромагнитное поле со следующими параметрами: магнитная индукция – 0,12...0,15 Тл, скорость вращения – 50 с^{-1} . В качестве исходных реагентов использовали: рафинированное подсолнечное масло (содержание триацилглицеринов 96,2 %); метанол и гидроксид калия марки «х.ч.» с содержанием основного вещества 99,5 и 90 % соответственно. Реакцию алкоголиза проводили при избытке метанола (мольное соотношение масло:метанол принимали 1:8) и температуре 60 °С. Начальная концентрация триацилглицеринов выбиралась равной 0,77 моль/л.

Текущие концентрации моно-, ди- и триацилглицеринов, а также метиловых эфиров высших алифатических кислот определяли через заданные промежутки времени хроматографически с использованием газового хроматографа «Кристалл 2000М», хроматограммы обработаны с использованием программного обеспечения «Хроматэк Аналитик».



Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки

Растительное масло и метанол представляют собой несмешивающиеся реагенты реакции. На начальной стадии реакционная масса состоит из двух фаз (спиртовой и липидной). Гетерогенные реакции протекают не во всем объеме системы, а на границе раздела фаз (это относится, как правило, к реакциям взаимодействия твердых и жидких или твердых и газообразных компонентов) или только в объеме одной из фаз в результате диффузии в нее компонента из другой фазы (к этому случаю обычно относят реакции между несмешивающимися жидкостями). Для таких реакций кинетику процесса реакции на первой стадии лимитирует массопередача реагентов через диффузионный слой. Метилловые эфиры высших алифатических кислот (компоненты биотоплива) растворимы как в растительном масле, так и в метаноле. По мере протекания реакции метанолиза концентрация эфиров в реакционной массе увеличивается, и они начинают действовать как со-растворитель. Поэтому к началу протекания второй стадии процесса метанолиза система становится гомогенной и кинетику процесса лимитирует скорость химической реакции.

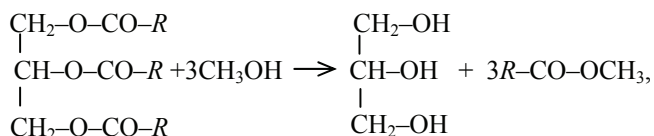
Известно [1], что активация реагирующих молекул возможна при нагревании веществ, при выделении энергии в ходе самой реакции, а также при поглощении реагентами квантов излучения (светового, радиоактивного, рентгеновского, электромагнитного и т.п.), под действием ультразвука или электрического разряда и даже при ударах о стенку сосуда.

Для активации молекул метанола и триацилглицеринов растительного масла предлагается использовать вращающееся электромагнитное поле в присутствии ферромагнитных частиц в реакционной массе. Электромагнитное поле приводит в движение ферромагнитные частицы. Образующийся вихревой слой колеблющихся ферромагнитных частиц способствует турбулизации потока и эффективному перемешиванию реакционной массы. Турбулизация потока и воздействие вращающегося электромагнитного поля приводят к изменению коэффициента массопередачи, энергии исходных соединений и скорости химической реакции.

Методика экспериментального исследования заключалась в следующем.

В стеклянный реактор загружали ферромагнитные частицы. Исходное растительное масло помещали в реактор и затем добавляли раствор гидроксида калия в метаноле. Включали аппарат вихревого электромагнитного поля. Электромагнитное поле приводило в движение ферромагнитные частицы, перемешивавшие реакционную массу в течение 6...8 мин. В процессе обработки температура реакционной массы возрастала до 60 °С. Далее проводили технологические операции отделения эфирной фазы, ее нейтрализации, промывки и высушивания.

Реакция метанолиза в общем виде может быть представлена следующим уравнением



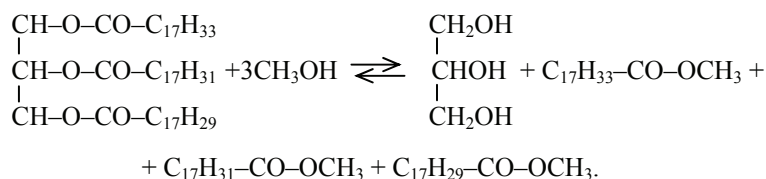
где R – общее обозначение для радикалов высших алифатических кислот, входящих в состав триацилглицеринов масла.

В состав триацилглицеринов подсолнечного масла входят радикалы 8 кислот (табл. 1), к основным из которых можно отнести олеиновую, линолевою и линоленовую (их суммарное содержание превышает 70 %). На основании этого в качестве упрощающей гипотезы было принято, что основная масса молекул триацилглицеринов содержит радикалы только этих трех кислот.

Средний жирнокислотный состав растительных масел

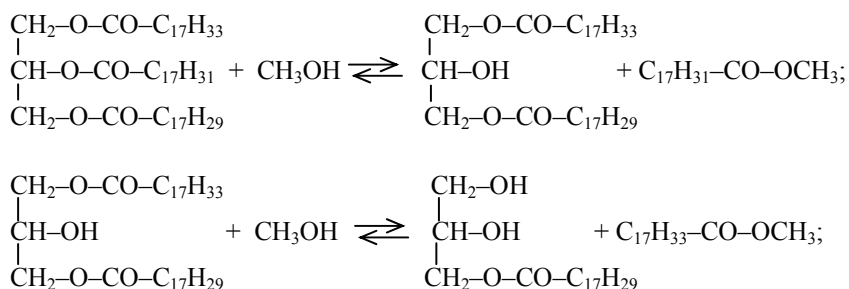
Название кислот и химическая формула	Подсолнечное масло (состав), %
Пентадекановая (пентадециловая) C ₁₅ H ₃₀ O ₂	8,37
Пальмитиновая (гексадекановая) C ₁₆ H ₃₂ O ₂	8,98
Пальмитолеиновая (гексадеценная) C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,53
Олеиновая (октадеценная) C ₁₈ H ₃₄ O ₂	45,35
Линолевая (октадекадиеновая) C ₁₈ H ₃₂ O ₂	9,86
Линоленовая (октадекатриеновая) C ₁₈ H ₃₀ O ₂	18,87
Арахидовая (эйкозановая) C ₂₀ H ₄₀ O ₂	6,32
Бегеновая (докозановая) C ₂₂ H ₄₄ O ₂	1,72

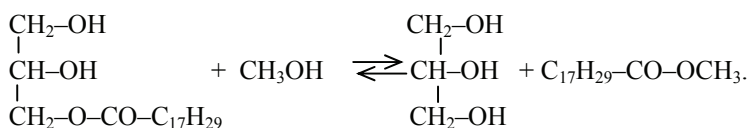
С учетом принятой гипотезы уравнение процесса метанолиза можно представить в следующем виде



Процесс метанолиза триацилглицеринов протекает ступенчато с образованием ди- и моноглицеринов, а, затем, и свободного глицерина. При этом процесс метанолиза можно представить в виде последовательности трех реакций [2, 3]. В первой реакции имеет место атака нулеофильной частицы (метилового спирта или аниона метилата) по α -карбонильному атому углерода с образованием молекул метилового эфира высшей карбоновой кислоты и диацилглицерина. Затем нуклеофил атакует второй α -карбонильный атом углерода с образованием второй молекулы метилового эфира высшей карбоновой кислоты и моноацилглицерина. В результате третьей атаки нуклеофила по β -карбонильному атому углерода образуется третья молекула метилового эфира высшей карбоновой кислоты и глицерин.

Однако проведенный нами квантово-химический расчет геометрии молекулы триацилглицерина и распределения электронной плотности в ней показывает, что более вероятна атака нуклеофила не по α -, а по β -карбонильному атому углерода [4]. В этом случае схема реакции может быть представлена в следующем виде:





Формально эти реакции нуклеофильного замещения у атома углерода следовало бы считать реакциями второго порядка. Однако нуклеофильный реагент (спирт) берется для проведения реакции в большом избытке, следовательно, можно считать эти реакции реакциями псевдопервого порядка и не учитывать влияние концентрации метилового спирта на скорость протекания реакции.

Учитывать все возможные варианты строения триацилглицеринов представляется нерациональным. Даже если ограничить рассмотрение тремя кислотами, преобладающими в исследуемых маслах – олеиновой, линолевой и линоленовой, обнаружим что они могут образовывать восемнадцать триацилглицеринов (**Т**), девять диглицеридов (**Д**) и три моноглицерида (**М**), имеющего радикал в α -положении. Кроме того, в реакции принимает участие метанол (метиловый спирт **МС**), а в результате образуется глицерин (**Г**) и три метиловых эфира главных высших алифатических кислот (**Э**). Таким образом, общее число веществ, участвующих в реакциях, окажется равным 35. Схему химических реакций, учетом принятых обозначений можно представить следующим образом:



При изучении кинетики реакции переэтерификации подсолнечного масла с метанолом в работе [5] принято, что в рафинированном подсолнечном масле свободные жирные кислоты практически отсутствуют, соответственно реакцией нейтрализации свободных жирных кислот можно пренебречь. Кроме того, по результатам анализа не обнаружено продуктов омыления, соответственно и реакцию омыления триацилглицеринов можно не принимать во внимание. Еще одно допущение заключалось в предположении, что начальная стадия, лимитируемая процессом массопередачи, была незначительна по времени, поэтому реакцию алкоголиза рассматривают как псевдогомогенную каталитическую реакцию.

Первые два допущения применимы и в нашем случае. Третье логично для описанных экспериментов метанолиза растительного масла, где продолжительность опыта – 2 ч [5]. По сравнению с общей продолжительностью опыта, начальную гетерофазную стадию, контролируемую массопередачей, можно считать незначительной по времени (1,5...3 мин).

Однако продолжительность метанолиза растительного масла при наложении вращающегося электромагнитного поля составляет 6...8 мин. Значительное увеличение скорости реакции при наложении вращающегося электромагнитного поля может быть вызвано как активацией реагирующих молекул, так и увеличением коэффициента массопередачи. В этом случае пренебрегать длительностью протекания реакции в диффузионной области (10...15 с) нельзя и необходимо учитывать эту стадию при построении математической модели.

Диффузионная область реакции

Одна из участвующих в реакции фаз – спиртовая содержит небольшие по размеру молекулы метилового спирта. Начальную стадию реакции можно представить как протекающую в объеме липидной фазы (растительного масла) в ре-

зультате диффузии в нее молекул спирта. Скорость диффузии v_d , то есть количество вещества, подводимого в единицу времени к поверхности раздела фаз площадью S , будет равна: $v_d = DS[\text{MC}] / \delta$, где D – коэффициент диффузии; δ – толщина диффузионного слоя. Учитывая, что константа скорости диффузии (массопередачи) β представляет собой отношение коэффициента диффузии к толщине диффузионного слоя, можем записать: $v_d = \beta S[\text{MC}]$. Если за время dt из объема V раствора через диффузионный слой пройдет dn вещества, то изменение концентрации в растворе (спирте) будет равно: $dC_{\text{MC}} = dn / V$. Скорость реакции, экспериментально определяемая по убыли концентрации метилового спирта $v_{\text{экс}}$, будет равна: $v_{\text{экс}} = -dC_{\text{MC}} / dt = -(1 / V)dn / dt = v_d / V$.

Для интенсификации такого процесса необходимо увеличивать концентрацию метилового спирта, площадь соприкосновения фаз и коэффициент скорости массопередачи. На начальном этапе реакции концентрация метилового спирта в спиртовой фазе высока (99 %) и медленно уменьшается, разбавляясь эфирами – продуктами реакции. Увеличение же площади соприкосновения фаз и коэффициента скорости массопередачи достигается интенсификацией перемешивания.

Присутствие в реакционной массе вихревого слоя ферромагнитных частиц, интенсивно движущихся (колеблющихся) во вращающемся электромагнитном поле, приводит к увеличению дисперсности эмульсии и, как следствие, к увеличению площади соприкосновения спиртовой и липидной фаз. Кроме того, при интенсификации перемешивания под действием сил трения уменьшается толщина диффузионного слоя, что приводит к увеличению численных значений коэффициента диффузии.

Кинетическая область реакции

При моделировании кинетики процесса метанолиза обратимые реакции всех трех стадий обычно рассматривают как элементарные реакции, следующие второму или первому порядкам.

Концентрация катализатора (гидроксид калия) считается постоянной, так как его расход на реакции нейтрализации и омыления был незначительным. Кроме того, скорость реакции можно считать не зависящей от концентрации метилового спирта. В этом случае, концентрации катализатора и метилового спирта, вместе с константами скоростей каталитических реакций могут быть включены в ряд полных членов.

Таким образом, кинетические уравнения относительно каждого компонента можно записать в следующем виде:

$$dC_T / dt = -k_1' C_T + k_2' C_3 C_D ; \quad (1)$$

$$dC_D / dt = k_1' C_T - k_2' C_3 C_D - k_3' C_D + k_4' C_3 C_M ; \quad (2)$$

$$dC_M / dt = k_3' C_D - k_4' C_3 C_M - k_5' C_M - k_6' C_3 C_T ; \quad (3)$$

$$dC_T / dt = k_5' C_M - k_6' C_3 C_T ; \quad (4)$$

$$dC_3 / dt = k_1' C_T - k_2' C_3 C_D + k_3' C_D - k_4' C_3 C_M + k_5' C_M - k_6' C_3 C_T , \quad (5)$$

где k_1' , k_3' и k_5' – эффективные константы скорости прямой реакции для стадий 1, 2, 3; k_2' , k_4' и k_6' – соответствующие величины для обратных реакций; C_T , C_D , C_M , C_3 , C_T – концентрация триацилглицерина, диацилглицерина, моноацилглицерина, метилового эфира высшей алифатической кислоты, глицерина соответственно.

После того, как реакционная масса становится гомогенной, реакция из диффузионной области переходит в кинетическую, для описания которой используются уравнения (1) – (5).

Полученные при исследовании кинетики реакции метанолиза экспериментальные данные позволили определить константы скорости каждой из стадий реакции:

$$k_1' = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1};$$

$$k_2' = 0,348 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с});$$

$$k_3' = 4,15 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1};$$

$$k_4' = 0,118 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с});$$

$$k_5' = 2,81 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1};$$

$$k_6' = 6,53 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

На рис. 2 приведены экспериментальные значения и расчетные кинетические кривые для моно-, ди- и триацилглицеринов, а также метиловых эфиров высших алифатических кислот.

Как видно из приведенных графиков, форма кривых кинетических зависимостей не противоречит предложенным уравнениям последовательных реакций первого порядка. Максимальное рассогласование экспериментальных и расчетных данных не превышает 12 %.

Несколько отличается от классической S-образной формы кривая, отражающая зависимость концентрации эфиров от времени реакции. При проведении реакции в обычных условиях, без наложения вихревого электромагнитного поля, отмечается [5], что реакция начинается с очень низкой скоростью, далее скорость реакции увеличивается, а затем замедляется снова (классическая S-образная кривая). Практическое отсутствие на кривой первого замедленного участка в нашем случае, вероятно, связано с интенсификацией перемешивания реакционной массы на первом этапе реакции.

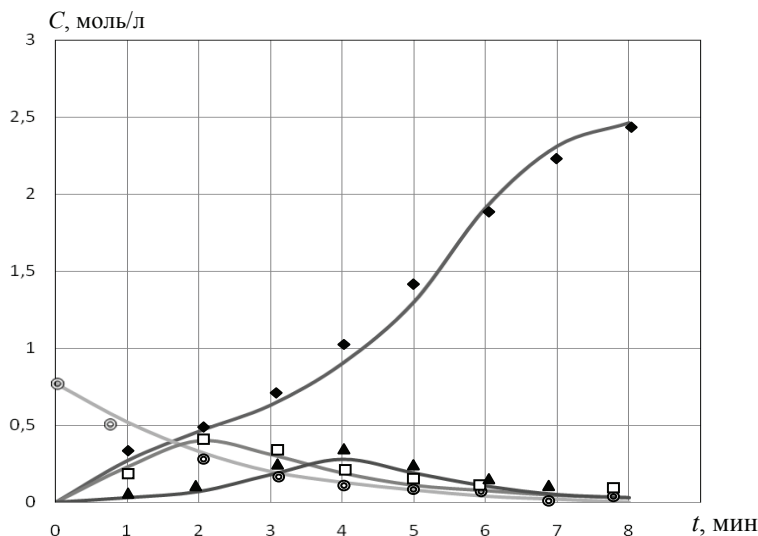


Рис. 2. Зависимость концентрации моно-, ди- и триацилглицеринов, а также метиловых эфиров высших алифатических кислот от времени:

⊙ – триацилглицерины; □ – диацилглицерины; ▲ – моноацилглицерины;
◆ – метиловые эфиры высших алифатических кислот

Анализ показывает, что скорости обратных реакций невелики, а самой медленной является обратная реакция третьей стадии. Вероятная причина этого в том, что активация исходных реагентов позволила сдвинуть равновесие в сторону образования продуктов реакции. Самая низкая скорость обратной реакции на третьей стадии может быть объяснена несмешиваемостью метиловых эфиров и глицерина, что создает большое сопротивление массопередачи в этом направлении. Самой быстрой является стадия превращения моноацилглицерина в глицерин. Вероятно, это можно объяснить наименьшими стерическими препятствиями для атаки нуклеофилом по сравнению с более разветвленными ди- и триацилглицеринами. Стадией, определяющей скорость реакции, является превращение триацилглицерина в диацилглицерин.

Заключение

Результаты исследования кинетики метанолиза могут быть положены в основу разработки технологии и аппаратурно-технологического оформления комплексной переработки растительного сырья в биодизельное топливо посредством проведения реакции метанолиза в щелочной среде и интенсификации диффузионных процессов в разнородных жидких средах за счет воздействия на технологический процесс вращающегося электромагнитного поля в присутствии ферромагнитных частиц.

Работа выполнена по проекту аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009–2010 гг. регистрационный номер № 2.1.2/3098 «Исследование и оптимизация комплексной переработки растительного сырья в органическое топливо».

Список литературы

1. Физическая и коллоидная химия : учеб. / Д.П. Добычин [и др.]. – М. : Просвещение, 1986. – 463 с.
2. Стопский, Н.А. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья: Учеб. / Н.А. Стопский. – М. : Колос, 1992. – 285 с.
3. Тютюнников, Б.Н. Химия жиров : учеб. / Б.Н. Тютюнников. – М. : Пищевая пром-сть, 1965. – 632 с.
4. Квантово-химический расчет триглицеридов высших алифатических кислот / С.И. Дворецкий [и др.] // *Фундамент. и прикладные исслед., инновац. технологии, проф. образование : сб. трудов XIII науч. конф. Тамб. гос. техн. ун-та / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2008. – С. 136–139.*
5. Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis / G. Vicente [and others] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – Vol. 44. – P. 5447–5454.

Research into Kinetics of Methanolysis in Processing of Vegetable Feed into Bio-Fuel

S.A. Nagornov¹, S.V. Romantsova³, S.I. Dvoretzky¹, V.P. Tarov²,
I.A. Ryazantseva³, K.S. Malakhov³

*Departments: “Technological Equipment and Food Technologies” (1),
“Equipment and Engineering Technologies” (2), TSTU;
Laboratory “Organization of Oil Companies and
Oil Products Stretching” NSI ARRIE&OP (3);
svromantsova@yandex.ru*

Key words and phrases: bio-fuel; electromagnetic field; ferromagnetic particles; hetero-phase reaction; kinetics; methanolysis process.

Abstract: The paper presents the research into the methanolysis kinetics of vegetable feed into bio-fuel under superimposal of the rotating electromagnetic field in the presence of ferromagnetic particles in the reaction mass. The arising velocity layer of fluctuating ferromagnetic particles contributes to the turbulization and effective mixing of the reaction mass. It is found out, that the process of methanolysis consists of two stages: at first it occurs in the diffusion area and then it takes place in the kinetic one. The equations of the methanolysis kinetics of vegetable feed into bio-fuel are formulated; the kinetic constants are evaluated.

Untersuchung der Kinetik des Methanolysprozesses bei der Verarbeitung des Pflanzenrohstoffes in den Biobrennstoff

Zusammenfassung: Es ist die Untersuchung der Kinetik des Methanolysprozesses des Pflanzenrohstoffes in den Biobrennstoff bei dem Auflegen des drehenden elektromagnetischen Feldes mit den ferromagnetischen Teilchen durchgeführt. Die bildende Wirbelschicht der schwingenden ferromagnetischen Teilchen trägt zur Wirbelung und zur effektiven Vermischung der Reaktionsmasse bei. Es ist festgestellt, daß das Methanoliseprozess in zwei Stadien verläuft: zuerst – im Diffusionsgebiet, danach – im Kinetikgebiet. Es sind die Gleichungen der Kinetik des Methanoliseprozesses des Pflanzenrohstoffes in den Biobrennstoff gebildet und die kinetischen Festdaten bestimmt.

Etude de la cinétique du processus de méthanolyse lors du traitement des matières premières végétales en combustible biologique

Résumé: Est effectuée une étude de la cinétique du processus de méthanolyse en combustible biologique lors de la superposition du champ électrique tournant en présence dans une masse de réaction des particules ferromagnétiques. La couche de tourbillon formée des particules ferromagnétiques contribue au mouvement de rotation et au mélangeage de la masse de réaction. Est établi que le processus de méthanolyse se découle en deux stades: d'abord – dans le domaine de diffusion et puis – dans celui cinétique. Sont composées les équations de la cinétique du processus de méthanolyse des matières premières végétales en combustible biologique et sont déterminées des constantes cinétiques.

Авторы: *Нагорнов Станислав Александрович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологическое оборудование и пищевые технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Романцева Светлана Валерьевна* – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории «Организация нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов», ГНУ ВНИИТиН; *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологическое оборудование и пищевые технологии»; *Таров Владимир Петрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии машиностроительных производств», ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Рязанцева Ирина Александровна* – младший научный сотрудник лаборатории «Организация нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов»; *Малахов Константин Сергеевич* – аспирант, ГНУ ВНИИТиН.

Рецензент: *Коновалов Виктор Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».