

2. Бондаренко, С.Г. Технологические аспекты интеркалирования графита серной кислотой [Текст] / С.Г. Бондаренко, Л.А. Рыкова, Г.А. Статюха, И.Г. Черныш // Химия твёрд. Топлива. – 1988. – № 4. – С. 141 – 143.
3. Жужиков, В.А. Фильтрация: Теория и практика разделения суспензий [Текст] / В.А. Жужиков. – М.: Химия, 1980. – 400 с.
4. Разделение суспензий в химической промышленности [Текст] / Т.А. Малиновская, И.А. Кобринский, О.С. Кирсанов, В.Р. Рейнфарт. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
5. Островский, Г.М. Алгоритмы оптимизации химико-технологических процессов [Текст] / Г.М. Островский, Т.А. Бережинский, А.Р. Беляева. – М.: Химия, 1978. – 296 с.
6. Островский, Г.М. Оптимизация химико-технологических процессов. Теория и практика [Текст] / Г.М. Островский, Т.А. Бережинский. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
7. Бондаренко, С. Г. Исследование процесса фильтрации интеркалированного графита [Текст] / С. Г. Бондаренко, Г. А. Статюха, И. Г. Черныш // Химическая технология. – 1990. – № 6. – С. 43-48.
8. Банди, Б. Методы оптимизации. Вводный курс [Текст] Пер. с англ. /Б. Банди. – М.: Радио и связь, 1988. – 129 с.
9. Химмельблау, Д. Прикладное нелинейное программирование [Текст] / Д. Химмельблау. – М.: Мир, 1975. – 534 с.

УДК 662.756.3+547.915

Вивчено кінетику переестерифікації соняшникової олії метанолом в присутності гідроксиду калію при різних температурах

Ключові слова: переестерифікація рослинних олій, біодизельне паливо, метилові естери, кінетика реакції

Изучена кинетика переэстерификации подсолнечного масла метанолом в присутствии гидроксида калия при различных температурах

Ключевые слова: переэстерификация растительных масел, биодизельное топливо, метиловые эфиры, кинетика реакции

Kinetics of sunflower oil transesterification by methanol in presence of potassium hydroxide at different temperature was studied

Keywords: vegetable oil transesterification, biodiesel fuel, methyl ester, reaction kinetics

КІНЕТИКА ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЇ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ПРИ РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

О.І. Василькевич

Кандидат хімічних наук, доцент

Кафедра органічної хімії і технології органічних речовин**

Контактний тел.: (044) 406-85-54

E-mail: vasylykevych@ukr.net

С.Г. Бондаренко

Кандидат технічних наук, доцент*

Контактний тел.: (044) 454-97-83

E-mail: sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

А.Р. Старостін*

*Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів**

Контактний тел.: (044) 476-69-36

E-mail: star_tos@ukr.net

М.О. Бұдько

Аспірант

Кафедра відновлюваної енергетики**

Контактний тел.: (044) 454-97-83

E-mail: fialka93@gmail.com

**Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

Дефіцит традиційних паливно-енергетичних ресурсів та залежність від імпорту нафтопродуктів стимулює розвиток в Україні енергетики, заснованої на використанні відновлюваних джерел енергії. Цей напрямок інтенсивно розвивається і в інших країнах світу. Зростає інтерес до створення технологій отримання синтетичного палива з сировини рослинного

походження. Про це свідчить збільшення кількості наукових і патентних публікацій в даній області. Зокрема інтенсивно розвиваються технології отримання біодизельного палива на основі рослинних жирів. В якості сировини можуть бути використані ріпакова, соєва, рицинова, соняшникова, пальмова та інші олії. Важливою перевагою палива на основі рослинних олій є більш висока екологічність як під час виробництва, так і при застосуванні, і зокрема той факт, що біоди-

зельне палива біологічно розкладається за 21-28 днів на 99% [1]. Враховуючи природні умови, на Україні доцільно використовувати для виробництва біодизельного палива ріпакову або соняшникову олії. В даній роботі досліджено кінетичні закономірності процесу отримання синтетичного палива, що передбачає переробку соняшникової олії у біодизель шляхом переестерифікації за присутності лужного каталізатору. Отримане таким чином біодизельне паливо складається із метилових естерів жирних кислот. Реакція переестерифікації рослинних жирів (олій) метанолом в присутності каталізатора проходить за наступною схемою (рис. 1):

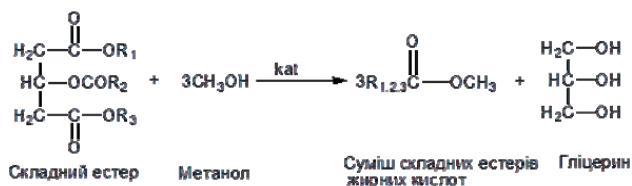


Рис. 1. Схема реакції переестерифікації рослинних олій: R₁; R₂; R₃ – вуглеводневі радикали

Побічним продуктом цієї реакції є технічний гліцерин. Він може застосовуватись в якості висококалорійного палива для опалювальних котлів [2].

2. Аналіз літературних даних про механізм переестерифікації

В літературних джерелах можна зустріти суперечливі дані щодо механізму реакції переестерифікації рослинних олій метанолом в присутності каталізатора. Так в роботі [3] зроблено висновок, що реакція переестерифікації є гомогенною та має другий порядок (механізм S_{N2}). Цей висновок не можна вважати достатньо обґрунтованим.

Враховуючи те, що вихідні речовини (олія та спирт) є рідинами, які практично не є взаєморозчинними, слід вважати, що реакційну систему олія-спирт слід розглядати як гетерогенну. Ця гетерогенна суміш є неводною емульсією, яка складається з двох рідких фаз: одна з цих фаз неполярна (олія), а інша полярна (спирт). Це вказує на те, що навіть при достатньому перемішуванні цієї двофазної системи, кількість зіткнень молекул взаємодіючих речовин буде значно меншою, ніж в гомогенних системах. Тому в даному випадку крім хімічної взаємодії можуть також відбуватися інші фізичні та фізико-хімічні перетворення.

Зовсім по іншому розглядають процес переестерифікації автори роботи [4]. Вони стверджують, що реакція переестерифікації протікає на поверхні розділу фаз. Але при цьому не виключають можливість того, що процес відбувається і в середині ліпофільної фази (олія). В такому разі, лімітуючою стадією процесу може бути як перенесення маси крізь поверхню розділу фаз, так і дифузійні явища. Дослідження впливу перемішування на реакцію переестерифікації проведено в роботі [5], де показало, що збільшення інтенсивності перемішування реакційної суміші олія-спирт не дає збільшення швидкості реакції при

суттєвому збільшенні витрат енергії на перемішування. Цей аналіз дозволяє зробити висновки про те, що процеси, які відбуваються в реакційній суміші лімітуються не тільки швидкістю хімічної реакції, а й іншими фізико-хімічними явищами. Тому питання лімітуючої стадії процесу переестерифікації лишається дискусійним.

3. Постановка задачі

Метою даної роботи було дослідження кінетики процесу переестерифікації соняшникової олії метанолом в присутності лужного каталізатора, для визначення кінетичних закономірностей процесу, що дозволить визначити лімітуючу стадію процесу та отримати експериментальний матеріал, необхідний для створення математичної моделі процесу переестерифікації.

4. Результати досліджень

Методика проведення експерименту описана в роботі [6] і полягає у перемішуванні олії зі спиртом в термостатованій ємності в присутності гідроксиду калію та періодичному відборі проб для аналізу з подальшим хроматографічним визначенням вмісту метилових естерів у пробі.

В якості каталізатора було використано технічний 90% КОН, що є більш сильною основою, ніж NaOH. Він легко утворює алкоголят, який і відіграє каталітичну роль, та краще, ніж NaOH, розчиняється у метиловому спирті. Крім того при промисловому виробництві біодизельного палива для нейтралізації КОН у кінцевих продуктах можна використовувати фосфорну кислоту з отриманням фосфату калію, який можливо застосовувати як добриво.

Результати експериментальних досліджень наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Вихід метилових естерів при різних значеннях концентрації каталізатора та температури

Час реакції τ, хв	Концентрація КОН, % при температурі 23°С			Концентрація КОН, % при температурі 60°С		
	4,3	6,5	8,6	4,3	6,5	8,6
	Вихід метилових ефірів, %					
1	6,2	20,1	29,1	11,9	54,4	48,5
2	9,5	34,7	44,5	38,3	55,4	61,4
3	21,9	5,9	51,6	47,2	60,5	62,6
4	32,1	51,6	58,4	52,3	61,3	63,2
5	44,5	54,7	61,7	56,7	64,0	64,7
10	49,9	57,9	72,2	59,4	68,7	69,9
15	53,1	61,2	78,5	60,2	70,5	71,7
25	54,8	64,7	81,6	60,4	72,4	72,5
35	57,6	68,8	85,2	61,6	74,8	75,6
45	60,3	75,3	87,5	62,8	76,2	76,9

Залежності виходу метилових естерів від кількості каталізатора та температури показані на рис. 2 і 3.

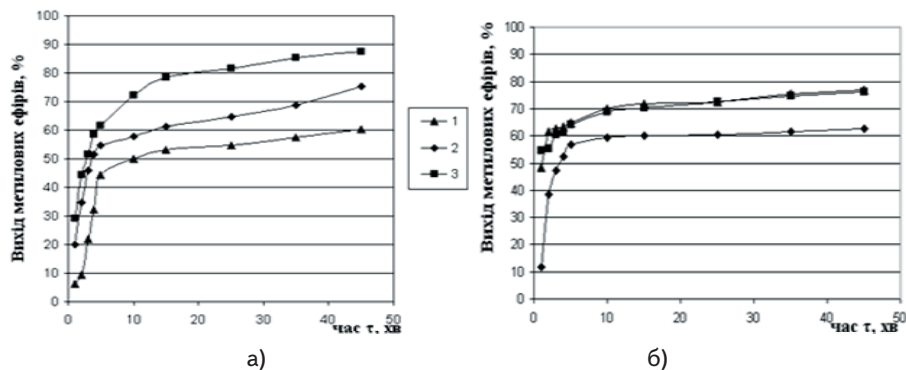


Рис. 2. Залежності виходу метилових естерів від концентрації каталізатора: а) при температурі 23°C; б) при температурі 60°C: 1 – при концентрації КОН 4,3%; 2 – при концентрації КОН 6,5%; 3 – при концентрації КОН 8,6%

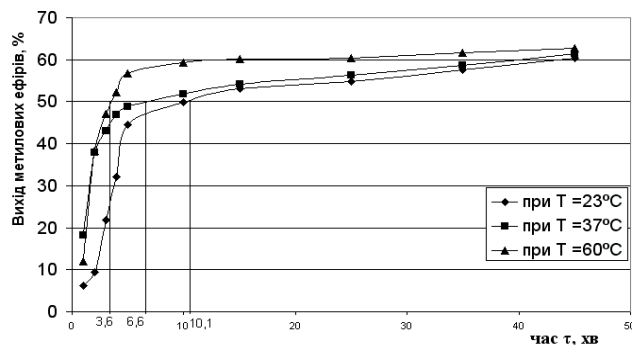


Рис. 3. Залежності виходу метилових ефірів при різних значеннях температури (концентрація КОН – 4,3%)

Аналіз отриманих експериментальних даних показує що:

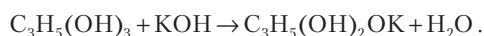
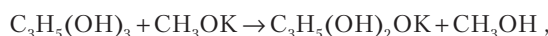
1) температурний коефіцієнт реакції переестерифікації $\gamma \approx 1,3$ не відповідає правилу Вант-Гоффа для хімічних реакцій. Згідно цього правила, для процесів які проходять в кінетичній області, сумарна швидкість процесу при підвищенні температури на 10°C повинна збільшуватись в 2-4 рази, і тоді можна вважати, що визначальною стадією є хімічна реакція [7];

2) розраховані значення енергії активації $E_a = 22 \div 23$ кДж/моль не характерні для процесів, які відбуваються в кінетичній області ($E_a = 50 \div 150$ кДж/моль).

Як видно з отриманих залежностей, при досягненні 40÷50% виходу естерів швидкість процесу різко зменшується.

Це може бути пов'язане з утворенням значної кількості гліцерину, який реагує з каталізатором і сольватує метанол. В результаті зменшується фактична концентрація реагенту (метанол), та каталізатора (алкоголят калію).

При цьому відбуваються наступні хімічні реакції:



Гліцерин реагує з алкоголятом калію тому, що він має більший коефіцієнт кислотності $pK_a = 13,99$ ніж у метилового спирту (15,49). Ефективність сольватації метанолу гліцерином визначається близькістю хімічної будови та здатністю до утворення водневих зв'язків між молекулами гліцерину та метанолу.

Висновки

Отримані результати дозволяють зробити висновки про те, що кінетика реакції переестерифікації олії метанолом в присутності КОН є результатом накладання декількох фізико-хімічних процесів:

- хімічної реакції переестерифікації;
- дифузії реагентів та каталізатора через поверхню розділу фаз;
- взаємодії каталізатора з метанолом та продуктом реакції (гліцерином).

При цьому швидкість процесу утворення метилових естерів суттєво залежить від концентрації гліцерину у системі та вихідної концентрації каталізатора.

Література

1. Фортунин, В. „Зеленое” дизельное топливо [Текст] / В. Фортунин // ТЭК. – 2006. – № 11. – С. 32–35.
2. Буди́ко, М.О. Аналіз сучасних технологій виробництва дизельного біопалива [Текст] / М.О. Буди́ко // Відновлювана енергетика. – 2008. – № 4. – С. 80–87.
3. Лебедев, Н.Н. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза [Текст] / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Шве́ц – М.: Химия, 1975. – 478 с.
4. Нагорнов, С.А. Исследование кинетики процесса метанолиза при переработке растительного сырья в биотопливо [Текст] / С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, С.И. Дворецкий, В.П. Таров, И.А. Рязанцева, К. С.Малахов // Вестник ТГТУ. – 2009. – Т. 15, № 3. – С. 572-579.
5. Зернины, И.А. Физико-химические закономерности процессов при производстве биодизеля второго поколения [Текст] / И.А. Зернины, Д.А. Казаков, В.В. Вольхин // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2011. – № 12. – С. 138-151.
6. Буди́ко, М.О. Умови експериментального визначення впливу концентрації каталізатора та температури на час протікання реакції переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом [Текст] / М.О. Буди́ко // Відновлювана енергетика. – 2011. – № 4. – С. 76–79.