

6. Щерба А.А. Разрядно-импульсные системы производства нанокolloидных растворов биологически активных металлов методом ОЭИД / [Щерба А.А., Захарченко С.Н., Лопатько К.Г. и др.] // Праці інституту електродинаміки НАН України. – 2010. – Вип. №26. – С. 152–160.

7. Каленська С.М. Науково-практичні рекомендації по застосуванню препаратів на основі водних розчинів наночастинок біогенних металів для вирощування озимої пшениці / [Каленська С.М., Лопатько К.Г., Афтандіянц Є.Г. та ін.]. – К.: НУБіП України, 2010. – С. 20.

Исследована структура и свойства наночастиц, полученных электроискровым диспергированием в воде и показана их эффективность в технологии выращивания озимой пшеницы.

Наночастицы, водные дисперсии металлов, биологическая функциональность.

The structure and properties of nanoparticles produced by electric dispersion in water and demonstrate their effectiveness in technology of winter wheat growing.

Nanoparticle aqueous dispersions of metals, biological functionality.

УДК 664.3.032.1:665.3.002.7

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЖИРІВ У ДИЗЕЛЬНЕ БІОПАЛИВО

М.М. Муштрук, аспірант*

Ю.Г. Сухенко, доктор технічних наук

В.Ю. Сухенко, кандидат технічних наук

Наведені математичні моделі, що описують процес перетворення технічних тваринних жирів під дією спирту і каталізатора у дизельне біопаливо.

Математичне моделювання, метиловий ефір, переестерифікація, тваринний жир.

Постановка проблеми. Моделювання стало одним з найбільш потужних засобів прийняття інженерних рішень у сучасному технічному переозброєнні виробництва. З його застосуванням і впровадженням отримані незаперечні переваги у скороченні термінів експериментальних досліджень і економія ресурсів у науці і техніці.

*Науковий керівник – доктор технічних наук Ю.Г. Сухенко

© М.М. Муштрук, Ю.Г. Сухенко, В.Ю. Сухенко, 2012

Математичне моделювання процесів в подавляючій більшості випадків може виключати необхідність у створенні пілотних установок для випробування технічних і технологічних рішень, або виконанні трудомістких і дорогих експериментів [1].

Існує багато способів математичного моделювання технологічних процесів. Найважливіше його призначення визначається способом встановлення можливості імітації процесу за допомогою фізичних, математичних, хімічних та інших моделей, окремо або в комбінації з законами, механізмами та зв'язками між впливаючими чинниками, з тим, щоб якомога точніше розрахувати всі параметри моделі [2].

Мета досліджень. Побудувати математичну модель процесу переестерифікації технічних тваринних жирів у дизельне біопаливо.

Результати досліджень. Технічні тваринні жири – тригліцериди (TG) складаються з трьох ланцюгів жирних кислот, до яких приєднані молекули гліцерину.

При проходженні реакції переестерифікації з метиловим (етиловим) спиртом тригліцериди перетворюються на метилові (етилові) ефіри жирних кислот (дизельне біопаливо). Для інтенсифікації процесу обов'язково застосовують каталізатори (найчастіше гідроксид натрію або калію). Гідроксиди руйнують зв'язки у молекулах тригліцеридів і забезпечують їх реагування з метанолом чи етанолом з утворенням ефірів, які є дизельним біопаливом. Можуть застосовуватись також інші каталізатори [3].

Після закінчення переестерифікації молекули тригліцеридів перетворюються у три молекули метилового ефіру і одну молекулу гліцерину.

Ця реакція проходить у три етапи (рис. 1). Спочатку один ланцюг жирної кислоти відділяється від тригліцериду (TG) і приєднується до метанолу (A), утворюючи молекулу метилового ефіру (ME) і дигліцерид (DG). Після цього другий ланцюг жирної кислоти відокремлюється від дигліцериду і зв'язується з молекулою метанолу для формування молекули метилового ефіру і моногліцериду (MG). А вже потім у моногліцериді гліцерин заміщується метиловим спиртом з утворенням метилового ефіру і гліцерину. Цей крок завершує реакцію [4].

Спочатку реакція протікає дуже швидко, але з часом темп перетворення уповільнюється. Частина тригліцеридів стає дигліцеридами з виділенням метилових ефірів жирних кислот (дизельного біопалива). Дигліцериди більш повільно перетворюються в моногліцериди, які потім іще повільніше перетворюються в метилові ефіри і відбувається повне випадання вільного гліцерину в осад. Швидкість реакції знижується поступово і

вона ніколи не завершується повністю. В кінці процесу кількість гліцеридів незначна і обмежується чіткими межами, встановленими стандартом на дизельне біопаливо [5].

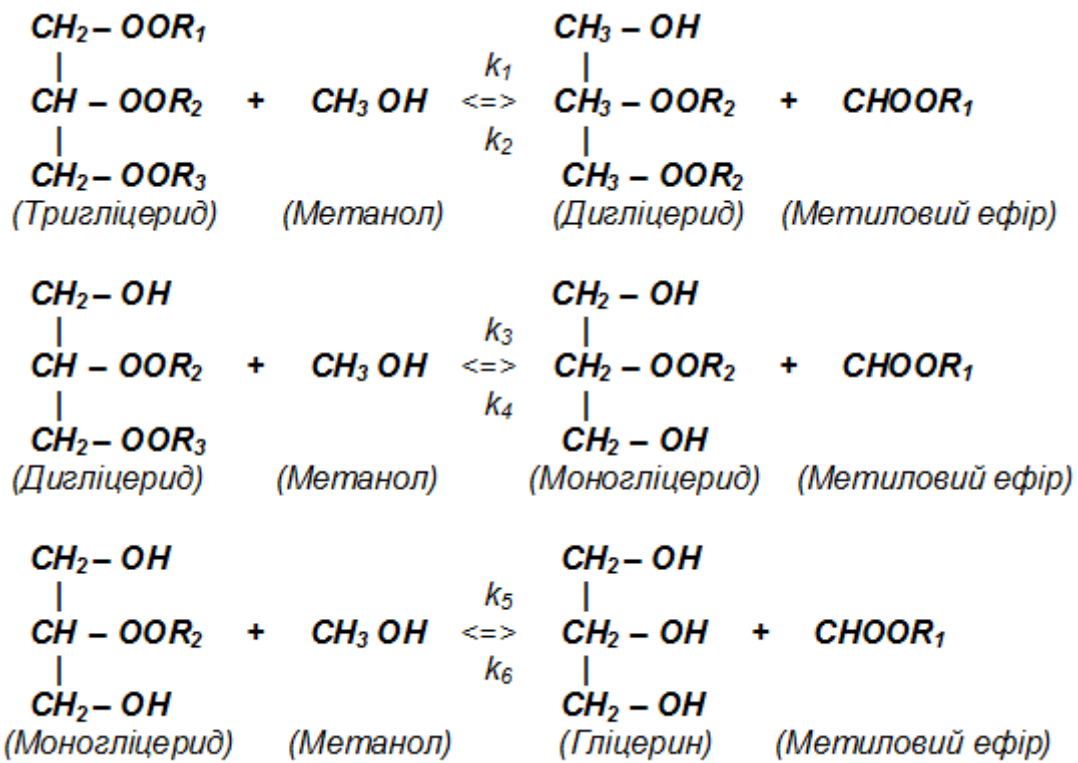


Рис. 1. Схема поетапної переестерифікації тригліцеридів.

Кожен з етапів реакції переестерифікації може проходити в прямому і зворотньому напрямку з індивідуальною швидкістю, яка залежить від констант швидкості реакції k_n .

Для визначення швидкості появи і зникнення компонентів реагуючої суміші можна використати наступну систему диференціальних рівнянь, які у сукупності моделюють процес переестерифікації тригліцеридів жиру:

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG] + k_2[DG][E]; \quad (1)$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = -k_3[DG][A] + k_4[MG][E] + k_1[TG][A] - k_2[DG][E]; \quad (2)$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = -k_5[GL][E] + k_6[GL][E] + k_3[DG][A] - k_4[MG][E]; \quad (3)$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_5[MG][A] - k_6[GL][E]; \quad (4)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][E] + k_3[DG][A] - k_4[MG][E] + k_5[MG][A] - k_6[GL][E]; \quad (5)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[TG][A] - k_2[DG][E] + k_3[DG][A] - k_4[MG][E] + k_5[MG][A] - k_6[GL][E]; \quad (6)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[E]}{dt}, \quad (7)$$

де вирази в дужках позначають молярні концентрації таких компонентів: $[TG]$ – тригліцеридів, $[DG]$ – дигліцеридів, $[MG]$ – моногліцеридів, $[GL]$ – гліцерину, $[A]$ – алкоголю, $[E]$ – метилового ефіру, k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 і k_6 – це константи реакцій, що проходять в напрямках, указаних на рис. 1.

Для розв'язання цієї модельної системи диференціальних рівнянь використали чисельний метод з застосуванням програмного забезпечення Microsoft Excel. Значення констант реакцій взяті з літератури [4] і подані в табл. 1.

1. Константи реакцій при температурі 50° С (моль · хв)⁻¹ для тваринного жиру.

Константи	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Величина	0,05	0,11	0,215	1,228	0,242	0,007

При фіксованій температурі реакція можлива, якщо взаємодіючі молекули володіють певним запасом надлишкової енергії. Арреніус цю надлишкову енергію назвав енергією активації, а самі молекули активованими. За Арреніусом константа швидкості реакції k і енергія активації E_a пов'язані співвідношенням, яке отримало назву рівняння Арреніуса [6]:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (8)$$

де, E_a – величина енергії активації, A – передекспотенціальний множник, R – універсальна газова стала ($8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$), T – абсолютна температура, К.

Таким чином, при постійній температурі швидкість реакції визначає рівень енергії активації E_a . Чим більше E_a , тим менше число активних молекул і тим повільніше протікає реакція. При зменшенні E_a швидкість зростає, а при $E_a = 0$ реакція протікає миттєво.

Величина E_a характеризує природу реагуючих речовин і визначається експериментально із залежності $k = f(T)$. Записавши рівняння (8) в логарифмічному вигляді (9) і розв'язавши його для констант при двох температурах (10), знаходимо E_a [4].

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{(T_2 - T_1)}{RT_2 \cdot T_1} E_a; \quad (9)$$

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)}{T_2 - T_1}. \quad (10)$$

Результати розрахунків енергії активації в реакціях, які відповідають константам (табл. 1) наведені в табл. 2.

2. Енергія активації, кал · (моль · К)⁻¹.

Енергія активації	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6
Величина	13145	9932	19860	14639	6421	9588

Вихідну систему диференціальних рівнянь (1) – (7) можна перетворити у наступну систему дискретних рівнянь:

$$\frac{TG^{P+1} - TG^P}{\Delta t} = -k_1TG^PA^P + k_2DG^PE^P; \quad (11)$$

$$\frac{DG^{P+1} - DG^P}{\Delta t} = k_1TG^PA^P - k_2DG^PE^P - k_3DG^PA^P + k_4MG^PE^P; \quad (12)$$

$$\frac{MG^{P+1} - MG^P}{\Delta t} = k_3DG^PA^P - k_4MG^PE^P - k_5MG^PA^P + k_6GL^PE^P; \quad (13)$$

$$\frac{GL^{P+1} - GL^P}{\Delta t} = k_5MG^PA^P + k_6GL^PE^P; \quad (14)$$

$$\frac{E^{P+1} - E^P}{\Delta t} = k_1TG^PA^P - k_2DG^PE^P + k_3DG^PA^P - k_4MG^PE^P + k_5MG^PA^P - k_6GL^PE^P; \quad (15)$$

$$\frac{A^{P+1} - A^P}{\Delta t} = -k_1TG^PA^P + k_2DG^PE^P - k_3DG^PA^P + k_4MG^PE^P - k_5MG^PA^P + k_6GL^PE^P, \quad (16)$$

де p – крок інтервалів (безрозмірна величина), E – концентрація метилового ефіру, моль, Δt – крок за часом, с.

Поточний час t визначається за формулою:

$$t = p \cdot \Delta t. \quad (17)$$

Система дискретних (11) – (16) рівнянь може бути переписана наступним чином:

$$TG^{P+1} = (1 - k_1\Delta tA^P)TG^P + k_2\Delta tDG^PE^P; \quad (18)$$

$$DG^{P+1} = (1 - k_2\Delta tE^P - k_3\Delta tA^P)DG^P + k_1\Delta tTG^PA^P + k_4\Delta tMG^PE^P; \quad (19)$$

$$MG^{P+1} = (1 - k_4\Delta tE^P - k_5\Delta tA^P)MG^P + k_3\Delta tDG^PA^P + k_6\Delta tGL^PE^P; \quad (20)$$

$$GL^{P+1} = (1 - k_6\Delta tE^P)GL^P + k_5\Delta tMG^PA^P; \quad (21)$$

$$E^{P+1} = (1 - k_2\Delta tDG^P - k_4\Delta tMG^P - k_6\Delta tGL^P)E^P + (k_1\Delta tTG^P + k_3\Delta tDG^P + k_5\Delta tML^P)A^P; \quad (22)$$

$$A^{P+1} = (1 - k_1\Delta tTG^P - k_3\Delta tDG^P - k_5\Delta tML^P)A^P + (k_2\Delta tDG^P + k_4\Delta tMG^P + k_6\Delta tGL^P)E^P; \quad (23)$$

Ця система дискретних рівнянь має розв'язок за умови, якщо всі коефіцієнти рівнянь рівні або менші за одиницю.

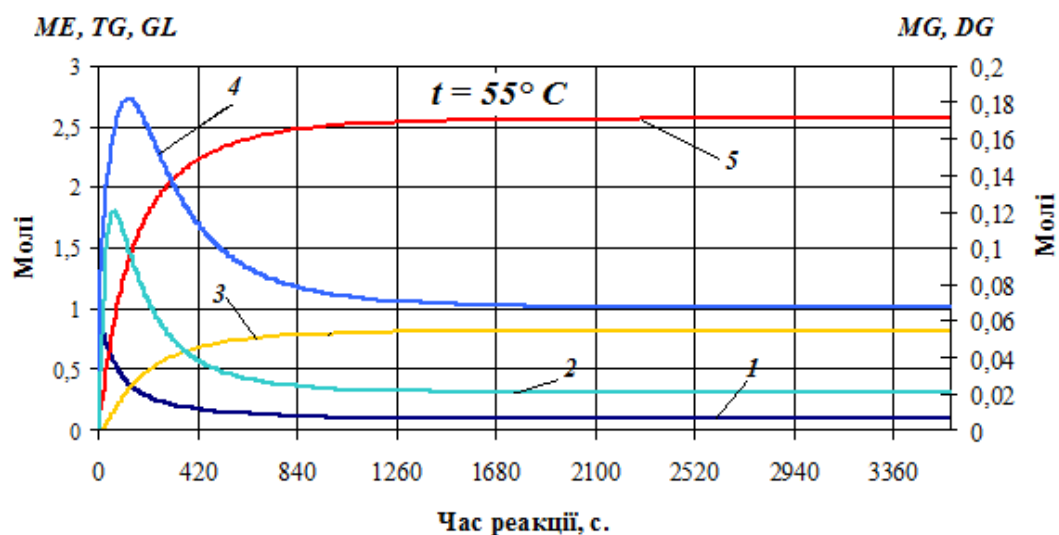
Для проведення розрахунків за розробленою моделлю була взята початкова концентрація реагуючої суміші у співвідношенні 6 молів метанолу на 1 моль тригліцеридів. Результати розрахунків, виконані з застосуванням редактора Microsoft Excel, в показують (табл. 3), що реакція відбувається швидко протягом перших 2500 секунд (0,69 години), а потім швидкість утворення біопалива суттєво сповільнюється, що корелюється з даними роботи [7].

3. Зміна концентрації компонентів у реакції переестерифікації з плином часу при температурі 65 °С.

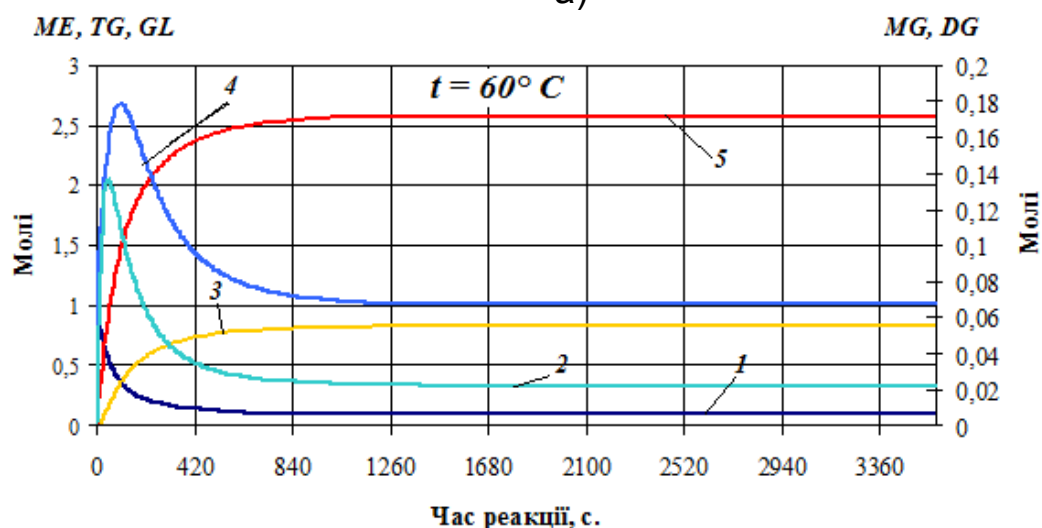
Час реакції, с.	Компоненти реагуючої суміші				
	тригліцериди	дигліцериди	моногліцериди	гліцерин	естер
0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
50,000	0,784	0,136	0,054	0,025	0,321
100,000	0,629	0,175	0,088	0,108	0,675
150,000	0,519	0,190	0,089	0,201	0,972
200,000	0,440	0,194	0,081	0,284	1,209
250,000	0,383	0,191	0,072	0,354	1,397
300,000	0,340	0,184	0,064	0,413	1,549
350,000	0,307	0,174	0,057	0,462	1,673
400,000	0,282	0,165	0,051	0,503	1,775
450,000	0,261	0,155	0,046	0,538	1,861
500,000	0,244	0,146	0,042	0,568	1,934
550,000	0,230	0,138	0,038	0,594	1,997
600,000	0,218	0,131	0,035	0,617	2,051
800,000	0,182	0,109	0,028	0,681	2,208
1 000,000	0,160	0,095	0,024	0,721	2,306
1 500,000	0,131	0,079	0,019	0,771	2,431
2 000,000	0,119	0,073	0,018	0,790	2,480
2500,000	0,082	0,065	0,024	0,827	2,597
3000,000	0,082	0,065	0,024	0,827	2,597
3600,000	0,082	0,065	0,024	0,827	2,597

На рис. 2,а, рис. 2,б, рис. 2,в показаний вплив температури на вихід метилового ефіру. Очевидно, що підвищення температури вище 60 °С практично не впливає на вихід дизельного біопалива.

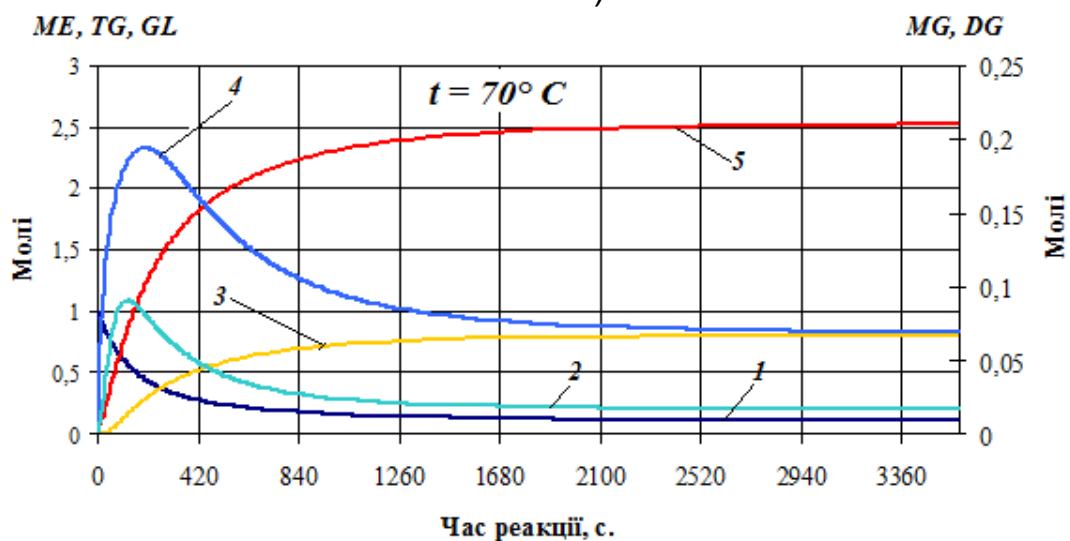
Виконані експериментальні дослідження ступеня перетворення тваринних жирів у дизельне біопаливо у часі і їх порівняння з даними, отриманими теоретично з використанням математичної моделі дозволили підтвердити, що з імовірністю 0,95 теоретичні результати попадають у довірчий інтервал.



а)



б)



в)

Рис. 2. Вплив температури на вихід метилового ефіру: 1 – тригліцериди, 2 – моногліцериди, 3 – гліцерин, 4 – дигліцериди, 5 – метиловий ефір.

Аналіз дискретної системи рівнянь утворених рівняннями (18) – (23) дозволяє прогнозувати (рис. 2,а і рис. 2,б) збільшення виходу метилового ефіру з 2,56 моль до 2,58 моль, (з 86,7 до 87,4%) з підвищенням температури реакції з 55° С до 60° С. Суттєвим є також час для досягнення рівноваги в реакції (1200 – 2000 с), що значною мірою впливає на вибір конструктивних параметрів реактора для виробництва метилових ефірів. При підвищенні температури до 70° С (рис. 2,в) відбувається зменшення виходу метилового ефіру до 2,51 моль (до 85%).

Висновки

1. Розроблена математична модель реакції перетворення жирів у дизельне біопаливо дозволяє з використанням табличного редактора Microsoft Excel з достатньою точністю розрахувати основні параметри реакції переестерифікації.

2. Швидкість реакції і повнота перетворення компонентів у дизельне біопаливо в першу чергу залежить від температури і складу реагуючої суміші.

3. Підвищення температури до 65° С прискорює реакцію переестерифікації тригліцеридів, збільшує вихід біопалива, але більше нагрівання реагентів до температури, вищої за температуру кипіння спирту (для метанолу ~ 65° С при атмосферному тиску) спричиняє зменшення виходу метилового ефіру.

Список літератури

1. *Darnoko Y. Kinetics of Animal Fat Transesterification in a Batch Reactor [Текст] / Y. Darnoko, D. Zhu // JAOCS – 2000. – № 12, – 1263-1267 р.*
2. *Остапчук Н.В. Основы математического моделирования процессов пищевых производств [Текст] / Н.В. Остапчук. –К.: Вища школа, 1991, – 367 с.*
3. *Муштрук М.М. Перспективи виробництва дизельного біопалива з Технічних тваринних жирів в Україні [Текст] / М. Муштрук, Ю. Сухенко // Науковий вісник НУБіП України. – К. 2011. – Вип. 162, ч. 2. – С. 361–364.*
4. *Noureddine, H. Kinetics of Transesterification animal fat of oil [Текст] / H. Noureddine, D. Zhu // JAOCS - 1997. – № 11. – 1457. – 1461 р.*
5. *Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги ДСТУ 6081:2009 – [Чинний від 2009-01-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2009. – V, 168. – 171 с. – (Національний стандарт України).*
6. *Хімічна кінетика. Температура и швидкість [Електронний ресурс] / – Режим доступу: [www.URL:http://chemistry.ru/course/content/chapter5/section/ paragraph4/theory.html](http://chemistry.ru/course/content/chapter5/section/paragraph4/theory.html).*
7. *Carnahan, B. Applied Numerical Methods [Текст] / B. Carnahan, H. Luthersy, O. James; – N Y.: Editorial John Wiley & Sons –1999. – 456. – 460 р.*

Приведены математические модели, описывающие процесс превращения технических животных жиров под действием спирта и катализатора в дизельное биотопливо.

Математическое моделирование, животный жир, метиловый эфир, переэтерификация.

A mathematical model describing the transformation of technical animal fats under the influence of alcohol and a catalyst in biodiesel.

Mathematical modeling, methyl ester, transesterification, animal fat.

УДК 662.6 (477+100)

СУЧАСНИЙ СТАН СВІТОВОГО ТА ВІТЧИЗНЯНОГО ПАЛИВНО-ЕНЕРГЕТИЧНОГО КОМПЛЕКСУ

**В.М. Поліщук, кандидат технічних наук,
Т.О. Білько, кандидат біологічних наук**

Розглянутий сучасний стан світового та вітчизняного паливно-енергетичного комплексу. Проаналізовані ресурси найбільш поширених мінеральних палив в світі і в Україні.

Паливо, вугілля, нафта, природний газ, газові гідрати, торф, горючі сланці, уранові руди.

Постановка проблеми. В останні роки в світі все більш активно починають застосовувати альтернативні джерела енергії: вітру, сонця, води, земних надр, біомаси тощо, які поступово займають позиції, що раніше впевнено утримували мінеральні палива. Постає питання, наскільки це виправдано, чи доцільно і далі розвивати альтернативну енергетику, чи можливо, мінеральних палив вистачить ще на багато років, як вважалось раніше

Тому **метою** наших **досліджень** є аналіз сучасного стану світового паливно-енергетичного комплексу та ресурсів мінеральних джерел енергії.

Результати досліджень. На сьогоднішній день мінеральні палива, до яких відносяться нафта, природний газ, кам'яне вугілля, горючі сланці тощо, залишаються основою світового паливно-енергетичного комплексу.

Починаючи із винайдення двигуна внутрішнього згорання наприкінці ХІХ ст., нафта, з якої шляхом перегонки та крекінга отримують нафтові палива (бензин, гас, дизельне паливо), поступово

© В.М. Поліщук, Т.О. Білько, 2012