

Бугаєва Л.М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Абрамова А.О.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Крамаренко Д.П.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА БІОДИЗЕЛЯ У МІКРОРЕАКТОРІ

У статті проведено дослідження виробництва біодизельного палива, як альтернативного джерела енергії, з використанням мікрореакторів у якості заміни традиційним реакторам. Розглянуто загальні відомості про біодизельне паливо та встановлено, що біодизельне паливо має значно менші викиди, ніж дизель на нафтовій основі. Показано переваги та недоліки біодизельного палива порівняно із вичопним паливом. Розглянуто такі методи отримання біодизеля: процес розведення рослинних і відпрацьованих олій, процес трансестерифікації, надкритичний метод. Проведено аналізування існуючих різновидів мікрореакторів, які мають багато практичних і експлуатаційних переваг перед звичайними реакторами. Мікрореакторам приписують значний потенціал для підвищення виробництва біодизеля завдяки їх кращій масо- та теплопередачі, меншому часу перебування, зменшеній кількості реагентів, каталізаторів і відходів, легкій і компактній конструкції системи, ламінарному потоку, ефективному змішуванню, кращому керуванню процесом, низькому споживанню енергії тощо. На основі проведеного аналізу визначено, що для процесу синтезу біодизеля ефективним може бути метод трансестерифікації з використанням основного каталізатора NaOH, де в якості сировини обрано використану олію. Запропоновано схему виробничого процесу біодизеля в мікрореакторі. Побудовано кінетичні моделі синтезу біодизеля з відпрацьованої олії в мікрореакторі на основі моделі отримання біодизеля запропонованої Фріманом для реакції трансестерифікації. Масопередачу розраховують за плівковою моделлю з урахуванням особливостей реакційної системи. На основі запропонованих кінетичних моделей математичну модель представлено у вигляді системи диференціальних рівнянь. Запропонована модель розв'язана методом Рунге-Кутта. Отримано результати розв'язку у графічному вигляді, що відображають зміни концентрації вихідних речовин та продуктів у часі. Для спрощення процедури розрахунку за математичною моделлю розроблено програмний модуль на мові програмування C# в середовищі Visual Studio. Результати розрахунків одержують у табличному та графічному вигляді.

Ключові слова: біодизельне паливо, відпрацьована олія, мікрореактор, технологія трансестерифікації, математична модель, програма розрахунку.

Постановка проблеми. Однією з глобальних проблем є виснаження запасів вичопного палива. Вичопне паливо, як і раніше, є основним джерелом енергії для людства. За даними Міжнародного енергетичного агентства, попит на паливо постійно зростає і в найближчі 25 років може подвоїтися. За останні кілька років ціни на вичопне паливо значно зросли через високий попит на бензин і дизельне паливо. Ще одна глобальна проблема, з якою стикається людство – це глобальне потепління, що є результатом спалю-

вання вичопного палива і величезних викидів вуглекислого газу. Вичопне паливо також вважається одним з основних джерел забруднення довкілля. Тому людству необхідно шукати і створювати альтернативні джерела енергії, засновані на екологічно безпечних процесах. Одним з альтернативних джерел енергії є біодизель. Як відомо, біодизель – це алкілові моноєфіри жирних кислот рослинних олій і тваринних жирів. За своїми властивостями біодизель схожий з дизельним паливом і тому може використовуватися в дизель-

них двигунах. Порівняно з дизельним паливом біодизель є гарною альтернативою викопному паливу, оскільки не містить ароматичних речовин, сірки, чадного газу, вуглеводнів і твердих частинок у вихлопних газах. Біодизель виробляють із різних рослинних олій і тваринних жирів шляхом реакції переестерифікації в реакторах із мішалкою. Однак цей процес вирізняється високими експлуатаційними витратами та низькою продуктивністю, тому його необхідно модернізувати. Одним зі способів підвищення ефективності виробництва біодизеля є використання мікрореакторів замість звичайних реакторів. Порівняно зі звичайними реакторами мікрореактори мають значні переваги, такі як високі швидкості тепло- і масообміну, можливість швидко регулювати виробничу потужність і значно нижчу вартість. Тому дослідження виробництва біодизеля в мікрореакторі з використанням комп'ютерного моделювання є цілком **актуальним**.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Біодизель – це суміш довголанцюгових моноалкільних ефірів жирних кислот. Біодизель нетоксичний, біологічно розкладається та відновлюється, виробляється з органічної та відновлюваної сировини. Склад, основні характеристики та властивості біодизеля значно кращі порівняно із дизельним паливом [1, 2]. Основними перевагами біодизеля перед викопними видами палива є те, що він виробляється з відновлюваних ресурсів та його можна використовувати з невеликими змінами або взагалі без них в існуючих дизельних двигунах. Це означає, що він може бути альтернативою викопному паливу та ефективним джерелом енергії для транспорту [2]. Чистий біодизель або біодизель, змішаний з нафтовим дизельним паливом, практично не містить сірки і може використовуватися для поліпшення змащування двигуна і продовження терміну його служби [3]. Біодизель виділяє менше парникових газів. При спалюванні викопного палива в атмосферу виділяється вуглекислий газ та інші парникові гази, які підвищують температуру і спричиняють глобальне потепління. Експерти вважають, що заміна бензину на біодизель може скоротити викиди парникових газів на 78% [2, 3]. Викопні види палива є обмеженими і не можуть задовольнити потреби людства у вугіллі, нафті та природному газі протягом певного періоду часу. Біодизель може зменшити залежність від іноземних постачальників нафти, кожна країна зможе виробляти власне паливо [4]. Ще однією перевагою біодизеля є те що, він

біорозкладний та нетоксичний. При спалюванні біопалива виділяється значно менше вуглецю і утворюється менше забруднюючих речовин. Порівняно з нафтовим дизельним паливом, біодизель виробляє менше сажі (твердих частинок), оксиду вуглецю, незгорілих вуглеводнів та діоксиду сірки [3]. Біодизель є менш легкозаймистим порівняно із нафтовим дизельним паливом, тому є більш безпечний у використанні, зберіганні та транспортуванні [4].

До недоліків використання біодизеля відносять більшу витрату палива через нижчу теплотворну здатність, підвищені викиди оксиду азоту порівняно із дизпаливом, складність використання при низьких температурах, через недовговічну стабільність біопаливо не придатне для довготривалого зберігання [2]. При використанні суміші біодизеля із дизпаливом перерахованих недоліків можна позбутися.

Методи виробництва біодизеля залежать від типу сировини та каталізаторів (наприклад, гідроксид натрію, гідроксид калію, сірчана кислота, іонообмінні смоли та ліпаза). У методі розведення рослинна олія або відпрацьоване масло змішується за встановленою пропорцією з розчинником або дизпаливом, що знижує в'язкість олії та зменшує кількість дизельного палива, що використовується [5]. Такий тип змішування призводить до покращення якості пального та зменшення споживання викопного палива. Цей метод можна вважати найбільш прийнятним способом використання альтернативних видів палива [6]. Найпоширеніший метод виробництва біодизеля заснований на процесі трансестерифікації для зменшення в'язкості олії [7]. У цьому методі гліцерин повинен бути видалений і замінений спиртом. В якості каталізаторів використовуються кислоти, гомогенні або гетерогенні кислотні каталізатори, кількість і тип яких залежить від кількості жирних кислот у вихідній олії [8]. Інший метод виробництва заснований на підході з використанням надкритичних рідин. Критична точка – це найвища температура і тиск, при яких речовина може існувати в рівновазі у вигляді пари і рідини [7]. Інший напрямок розвитку методів виробництва біодизеля – комплексний вплив різних факторів на складні ефіри гліцерину та вищих карбонових кислот.

Для підвищення ефективності виробництва біодизеля натомість стандартних реакторів використовують. Мікрореактори – це мініатюрні реакційні системи, виготовлені з використанням

мікротехнологій. Чим менший розмір реакційної системи, тим краще прискорення реакції, присутня мінімізація обмежень тепло- і масообміну, які є проблематичними у звичайних реакційних системах [9]. Мікрореактори виготовляються за принципом ієрархії. В залежності від типу процесу мікрореактори можна класифікувати, як запропоновано в [10]:

1. Каталітичні та некаталітичні реакційні мікрореактори. Конструкція мікрореакторів відрізняється залежно від наявності та типу каталізатора. В одних системах каталізатор покриває стінки мікроканалу, в інших – використовується у вигляді порошку або взагалі відсутній.

2. Мікрореактори для гомогенних і гетерогенних процесів. Установки для гомогенних процесів забезпечують краще змішування компонентів, а установки для гетерогенних процесів забезпечують необхідні міжфазні поверхні.

3. Мікрореактори для окремих систем, наприклад, газ-рідина, рідина-рідина, газ-повітря, фотохімічні реакції. Реактори можуть бути розроблені для конкретних типів систем, щоб забезпечити максимальну інтенсивність процесу.

Мікрореактори можуть працювати безперервно або періодично.

Мікрореактори мають ряд практичних та експлуатаційних переваг над звичайними реакторами. Через менший розмір замкнутої системи, пов'язані з нею градієнти заданого параметра (тиск, температура і концентрація) процесу є більшими. Менший лінійний розмір системи збільшує масообмін, теплообмін на одиницю площі поверхні. Сучасні мікрореактори мають мікроканали шириною від 50 до 500 мкм, що дозволяє зменшити товщину стінки між реакційним і теплообмінним каналами до діапазону 20–50 мкм, збільшуючи таким чином коефіцієнт тепловіддачі [10]. Завдяки зменшенню лінійних розмірів мікроканалів збільшується відношення поверхні до об'єму. Крім зазначених вище переваг у теплообміні, збільшена площа поверхні пристрою може бути використана для інтенсифікації процесу, наприклад, в каталітичних газофазних реакторах, де внутрішня поверхня пристрою покрита активним матеріалом [9, 10]. Ще однією перевагою мікрореакторів є висока гідродинаміка потоку, що є важливою характеристикою мікрорідин, при цьому багатофазні потоки зазвичай демонструють добре розділення фаз [9, 10]. Характерною особливістю мікрореакторів є багаторазове дублювання основних складових мікро-

реакторів, їх можна експлуатувати, підключаючи послідовно або паралельно до загальної труби подачі, що використовується для виробництва, це підвищує продуктивність [10]. Така побудова елементів мікрореакторів дозволяє легко переобладнати установку для проведення декількох реакцій та синтезу різних продуктів. Такі системи можуть працювати в широкому діапазоні робочих умов [9]. Таким чином, порівняно зі звичайними реакторами, мікрореактори мають великий потенціал у виробництві дизельного палива.

Метою статті є комп'ютерне моделювання процесу виробництва біодизеля в мікрореакторі на базі розробленої математичної моделі мікрореактору, що розглядає кінетику процесу отримання біодизеля з використаної олії, і відповідної її реалізації у вигляді програмного комплексу.

У відповідності до поставленої мети у роботі представлено рішення авторами таких задач:

- провести аналізування процесів виробництва біодизеля з використаної олії та побудувати технологічну схему для отримання його в мікрореакторі;

- побудувати математичну модель одержання біодизеля;

- реалізувати програмно запропоновану математичну модель.

Об'єктом дослідження є мікрореактор синтезу біодизеля. Предметом дослідження є технологія процесу виробництва біодизеля в мікрореакторі.

Виклад основного матеріалу.

Технологічна схема виробництва біодизеля в мікрореакторі представлена на рис. 1.

Для очищення використаної олії від твердих частинок та інших домішок олію з ємності зберігання 1 подають у фільтр 3. В теплообміннику 4 олія нагрівається до 60°C. В змішувачі 5 спирт та каталізатор попередньо змішують при температурі 50°C. В мікрореактор 9 надходить суміш олії та метанолу з каталізатором. При температурі 65°C в мікрореакторі проходить реакція трансестерифікації. З мікрореактора 10 охолоджений до 45°C продукт надходить у відстійник 11. Готовий продукт (біодизель) одержується у верхній секції відстійника 12, а з нижньої секції – гліцерин [11–13].

Біодизель є сумішшю метилових ефірів низьких і високих жирних кислот, одержаний в результаті реакції трансестерифікації біологічних вихідних речовин з триацилгліцеридами. У промисловості біодизель отримують в результаті реакцією каталітичного метанолізу або етанолізу рослинних

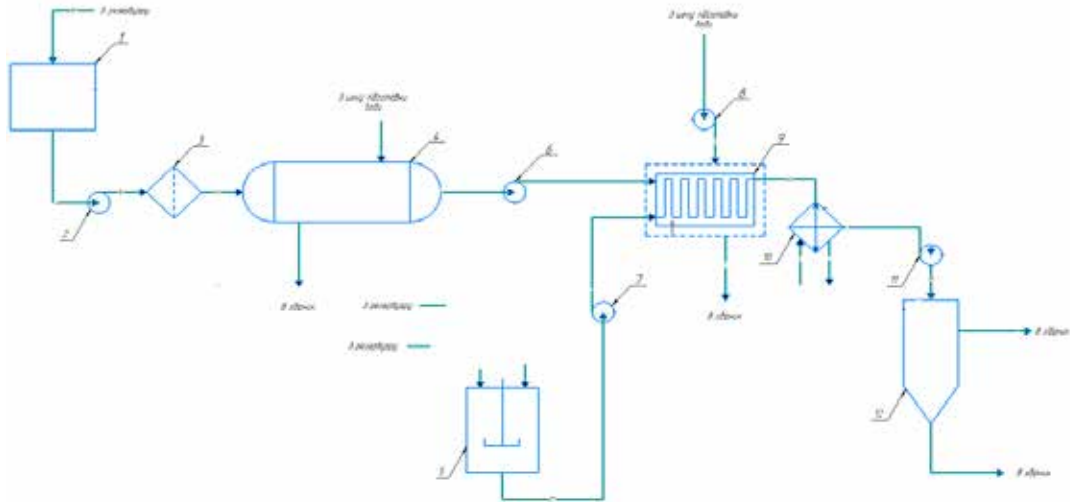
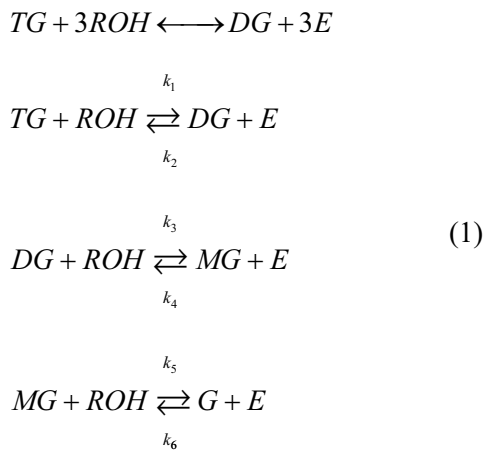


Рис. 1. Технологічна схема виробництва біодизеля

1 – ємність для олій; 2, 6, 7, 8, 11 – насоси; 3 – фільтр; 4 – теплообмінник; 5 – змішувач; 9 – мікрореактор; 10 – охолоджувач; 12 – відстійник

олій, у якості каталізаторів застосовують гідроксид натрію або гідроксид калію [14, 15].

Реакція трансестерифікації має вигляд (1) [14]:



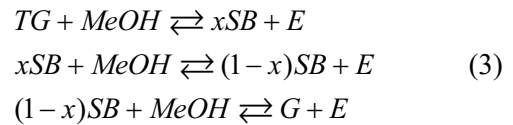
де $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$ – константи швидкості реакції.

Триацилгліцериди (TG) реагують зі спиртом (ROH) в результаті чого одержують діацилгліцерид (DG) та складний ефір жирної кислоти (E). На другій та третій стадіях діацилгліцерид перетворюється на моноацилгліцерид (MG), і далі в гліцерин (G) та ефір жирної кислоти (E) [14].

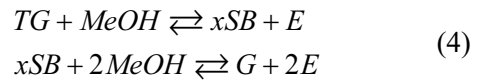
З використанням плівкової моделі розраховується масопередача. Для ідентифікації моно- та дигліцеридів вводиться псевдо-побічний продукт (SB) у вигляді суми DG і MG .

$$x = \frac{DG}{DG + MG} \quad (2)$$

Тоді, реакція метанолізу набуде виду (3):



Після спрощення:



При побудові моделі прийнято такі допущення: температура стала 65°C , реакція йде у дві фази з хімічною рівновагою, загальна швидкість потоку є незмінною [15, 16].

Рівняння швидкості реакції (5):

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1 \cdot [TG]^p [MeOH] [MeO^-] \\
 r_2 &= k_2 \cdot x \cdot [SB]^p [E]^p [MeO^-] = k_2^* \cdot [SB]^p [E]^p [MeO^-] \\
 r_3 &= k_3 \cdot x \cdot [SB]^p [MeOH]^p [MeO^-] = k_3^* \cdot [SB]^p [MeOH]^p [MeO^-] \\
 r_4 &= k_4 \cdot [TG]^p [E]^p [MeO^-]
 \end{aligned} \quad (5)$$

Рівняння для триацилгліцеридів TG , побічного продукту SB , ефіру жирних кислот E мають вигляд (6) [14, 15]:

$$\begin{aligned}
 J_T^p &= \beta_T \left([T]^a - [T]^p \right) \\
 J_{SB}^p &= \beta_{SB} \left([SB]^a - [SB]^p \right) \\
 J_E^p &= \beta_E \left([E]^a - [E]^p \right)
 \end{aligned} \quad (6)$$

де β_i – коефіцієнт масопереносу i -го компонента, p – компоненти у полярній фазі, a – компоненти у неполярній фазі.

Кінетичні рівняння процесу отримання біодизеля представлено у вигляді системи диференціальних рівнянь [14, 15]:

$$\begin{cases}
 \frac{d[TG]^p}{dt} = J_{TG}^p - r_1 + r_2 \\
 \frac{d[TG]^a}{dt} = -J_{TG}^p \\
 \frac{d[SB]^p}{dt} = J_{SB}^p + r_1 - r_2 - r_3 + r_4 \\
 \frac{d[SB]^a}{dt} = -J_{SB}^p \\
 \frac{d[G]}{dt} = r_3 - r_4 \\
 \frac{d[MeOH]}{dt} = -r_1 + r_2 - 2r_3 + r_4 \\
 \frac{d[E]^p}{dt} = J_E^p + r_1 - r_2 + 2r_3 - r_4 \\
 \frac{d[E]^a}{dt} = -J_E^p \\
 [MeO^-] = \frac{[MeO^-]_0 [MeOH]_0}{[MeOH]}
 \end{cases} \quad (7)$$

Початкові концентрації компонентів:
 $[TG]_0 = 1.057$ моль / л, $[MeOH]_0 = 16.72$ моль / л,

$[MeO^-]_0 = 0.442$ моль / л. Вихідні концентрації продуктів реакції дорівнюють нулю [14, 15].

Розв'язання (7) здійснюється із використанням методу Рунге-Кутта.

Отримані результати представлено на рис. 2.

З графіку видно, що досліджуваних параметр моделі (концентрація) продуктів реакції виходить на сталий рівень при температурі 20 С.

Для автоматизації розрахунків виконано програмну реалізацію запропонованої моделі процесу отримання біодизелю на мові програмування С# в середовищі Visual Studio. Програма має зручний інтерфейс. Головне вікно містить дві вкладки «Трансестерифікація рослинної олії», «Вирішення математичної моделі». Перша вкладка містить 5 секцій: реакція синтезу, введення вихідних даних, введення коефіцієнтів швидкості реакції, введення часу реакції та отриманий результат розрахунків.

Для отримання результатів користувачу потрібно ввести вихідні дані та обрати кнопку «Розрахувати». Результати можна отримати у табличному та графічному вигляді із можливістю збереження у файлі Excel.

Висновки. У статті досліджено найпоширеніші методи виробництва біодизельного палива.

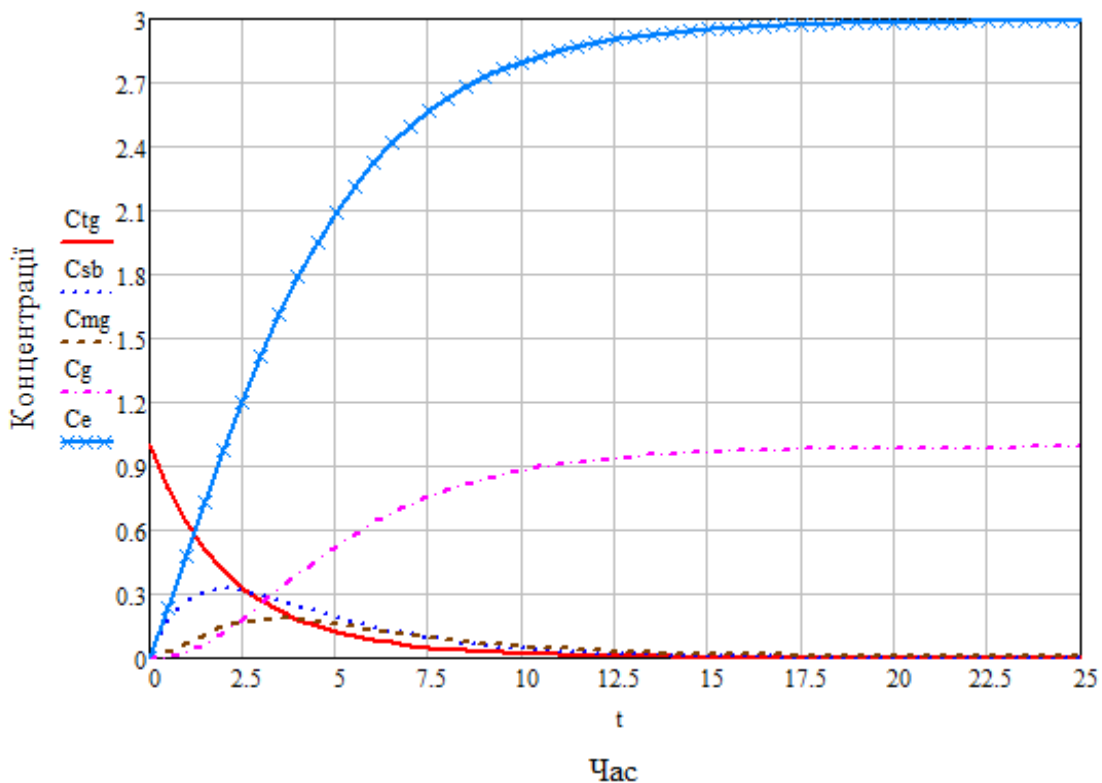


Рис. 2. Графічне представлення зміни концентрацій вихідних речовин та продуктів у часі

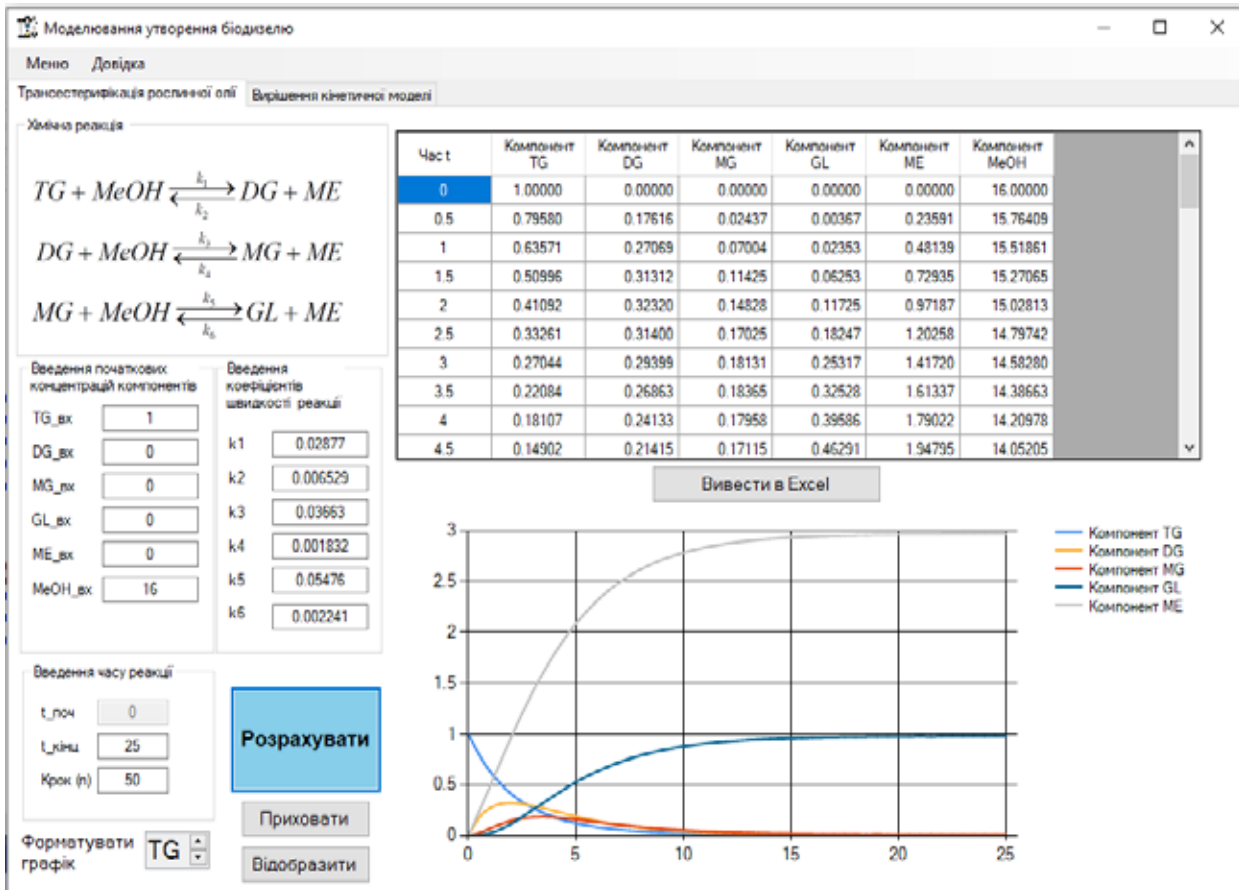


Рис. 3. Головне вікно програми

Встановлено переваги та недоліки використання біодизельного палива порівняно із дизельним паливом. Проаналізовано специфіку побудови та застосування мікрореакторів у виробництві біодизельного палива. При дослідженні процесу виробництва біодизельного палива встановлені основні параметри для одержання високоякісного продукту. Запропоновано математичну модель синтезу біодизеля в мікрореакторі, що вирішу-

валась на основі методу Рунге-Кутта. Результати отримано у вигляді зміни концентрацій триацилгліцерину, гліцерину та метилових ефірів від часу. Розроблено програму для комп'ютерного моделювання мікрореактора синтезу біодизельного палива. Проведено комп'ютерні експерименти з використанням розробленої програми та порівняно результати моделювання з даними існуючих технологічних процесів виробництва біодизеля.

Список літератури:

1. Raw material for biodiesel production. Valorization of used edible oil. *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 17 N°2 (2014). pp. 335–343 URL: https://www.cder.dz/download/Art17-2_14.pdf
2. Chapter 2. Introduction to Biodiesel Production URL: https://www.canr.msu.edu/uploads/files/biodiesel_production.pdf
3. Biodiesel Basics. URL: <https://www.biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-basics>
4. What is Biodiesel URL: https://www.conserve-energy-future.com/advantages_disadvantages_biodiesel.php
5. Maximino Manzanera, Maria L. Molina-Muñoz, Jesús González-López. Biodiesel: An Alternative Fuel. *Recent Patents on Biotechnology*. 2008. 2. pp. 25–34.
6. Kuchkina Anna Yu., Sushchika Nadezhda N. Feedstocks. Methods and Perspectives of Biodiesel Production. *Journal of Siberian Federal University. Biology* 1 (2014). pp. 14–42. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/38643652.pdf>
7. Ezgi Sühel AKTAŞ, Özlem DEMİR, Deniz UÇAR. A review of the biodiesel sources and production methods. *International Journal of Energy and Smart Grid* Vol 5, Number 1, 2020. URL: <https://dergipark.org.tr>

8. Rajalingam A., Jani S. P., Senthil Kumar A., Khan Adam M. Production methods of biodiesel: *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2016. 8(3). pp. 170–173. URL: https://www.researchgate.net/publication/306140139_Production_methods_of_biodiesel

9. Anita Šalić, Bruno Zelić. MICROREACTORS – PORTABLE FACTORIES FOR BIODIESEL FUEL PRODUCTION. *Mikroreaktori – prenosiva postrojenja goriva i maziva*, 50, 2013. pp. 85–110, URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/14439677.pdf>

10. Borovinskaya E. S., Reshetilovskii V. P. Microstructural Reactors: Concept, Development and Application. *Journal of Applied Chemistry*, 2008. pp.2211–2231.

11. Крамаренко Д. П., Бугаєва Л. М. Аналіз процесу отримання біодизельного палива // Матеріали ІХ Міжнародної науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів (АКІТ – 2023) ; Київ, КПІ ім. Ігоря Сікорського, 19 квітня 2023 р. – С. 67–68.

12. Gnanaprakasam A., Sivakumar V. M., Surendhar A., Thirumarimurugan M., Kannadasan T. Recent Strategy of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil and Process Influencing Parameters: A Review. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Energy*, 2013, 10 pages. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/926392>

13. Akkarawatkhoosith N., Srichai A., Kaewchada A., Ngamcharussrivichai C., Jaree A. Evaluation on safety and energy requirement of biodiesel production: conventional system and microreactors. *Process Safety and Environmental*. 2019 p. URL: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.10.018>

14. Schwarz Stefan, Borovinskaya EkaterinaS., Reschetilowski Wladimir. Base catalyzed ethanolysis of soy bean oil in microreactors: Experiments and kinetic modeling. *Chemical Engineering Science*. 104. 2013. pp.610–618.

15. Richard R., Thiebaud-Roux S., Prat L. Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors. *Chemical Engineering Science*. 87. 2013. pp.258–269.

Bugaieva L.M., Abramova A.O., Kramarenko D.P. COMPUTER SIMULATION OF THE PROCESS OF BIODIESEL PRODUCTION IN A MICRO-REACTOR

The article researches the production of biodiesel as an alternative source of energy using microreactors as a replacement for traditional reactors. General information about biodiesel fuel is considered and it is found that biodiesel fuel has significantly lower emissions than petroleum-based diesel. The advantages and disadvantages of biodiesel compared to fossil fuels are clarified. The following methods of biodiesel production are considered: the process of diluting vegetable and waste oils, the process of transesterification and the supercritical method. An analysis of the existing varieties of microreactors, which have many practical and operational advantages over conventional reactors, has been carried out. Microreactors are credited with significant potential to increase biodiesel production due to their better mass and heat transfer, shorter residence time, reduced amount of reactants, catalysts and waste, lightweight and compact system design, laminar flow, efficient mixing, better process control, low energy consumption, etc. On the of the analysis, it was determined that the method of transesterification using the main catalyst NaOH, where the used oil was chosen as a raw material, can be effective for the process of biodiesel synthesis. A scheme of the biodiesel production process in a microreactor is proposed. Kinetic models of biodiesel synthesis from waste oil in a microreactor are constructed on the basis of the biodiesel production model proposed by Freeman for the transesterification reaction. Mass transfer is calculated according to the film model, taking into account the characteristics of the reaction system. Based on the proposed kinetic models, the mathematical model is presented in the form of a system of differential equations. The proposed model is solved by the Runge-Kutta method. The results of the solution were obtained in graphic form, reflecting changes in the concentration of substances over time. To simplify the calculation procedure based on the mathematical model, a program module was developed in the C# programming language Visual Studio. The results of calculations are obtained in tabular and graphical form.

Key words: biodiesel fuel, waste oil, microreactor, transesterification technology, mathematical model, calculation program.