

УДК 665.621.4:620.193.47

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕТАНОЛИЗА
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В АППАРАТЕ ВИХРЕВОГО
СЛОЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ**

С.А. Нагорнов^{1,2}, Д.С. Дворецкий¹, С.И. Дворецкий¹, А.А. Ермаков¹

*Кафедра «Технологическое оборудование и пищевые технологии»,
ГОУ ВПО «ТГТУ» (1); ГНУ ВНИИТuН (2); topt@topt.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: вихревой слой ферромагнитных частиц; гомогенный щелочной катализатор; математическая модель; метанолиз растительных масел.

Аннотация: Представлена математическая модель процесса метанолиза растительных масел в присутствии гомогенного щелочного катализатора в аппарате вихревого слоя ферромагнитных частиц. Математическая модель включает в себя уравнения гидродинамики реакционной смеси, уравнение Ампера–Максвелла для описания электромагнитного поля в аппарате и уравнения гетерогенных жидкофазных реакций нуклеофильного замещения с образованием метиловых эфиров высших алифатических кислот.

Обозначения и аббревиатуры

A – вектор магнитного поля, Тл;	v – скорость потока реакционной смеси, м/с;
B – магнитная индукция, Тл;	α – относительный радиус;
C_i – концентрация i -го компонента реакционной смеси, моль/л;	β' – коэффициент, учитывающий уменьшение проводимости при наличии непроводящей среды;
d – диаметр ферромагнитной частицы, м;	ν – кинематическая вязкость смеси, м ² /с;
D – электрическая индукция, (А·с)/м ² ;	γ_m – удельная проводимость реакционной среды, м/Ом;
D^* – коэффициент диффузии, м ² /с;	ε – электрический заряд, Кл;
D' – диэлектрическая постоянная;	ε_m – относительный объем ферромагнитных проводящих частиц в реакционной смеси, м ³ /м ³ ;
E – напряженность электрического поля, В/м;	μ_0 – магнитная постоянная, Гн/м;
j – плотность тока, А/м ² ;	ρ – плотность реакционной смеси, кг/м ³ ;
H – напряженность магнитного поля, А/м;	σ^* – поверхностное натяжение реакционной смеси, Дж/м ² ;
M – намагниченность вещества, А/м;	σ – проводимость, (Ом·м) ⁻¹ ;
l – длина ферромагнитной частицы, м;	ДАГ – диацилглицерин;
k_i^* – константа скорости i -й реакции, с ⁻¹ ;	ТАГ – триацилглицерин;
k_i – истинная константа скорости химической реакции на поверхности капли дисперсной фазы, с ⁻¹ ;	МАГ – моноацилглицерин;
r – удельное электрическое сопротивление, Ом·м;	МЭ – метиловые эфиры высших алифатических кислот.
r_{\max} – максимально равновесный радиус капли дисперсной фазы, м;	
S – поверхность контакта фаз, м ² ;	

Введение

Одним из перспективных методов получения биотоплива из растительного сырья является метанолиз растительных масел в вихревом слое ферромагнитных частиц, который создается путем воздействия на них вращающегося электромагнитного поля [1].

Достоинством данного метода является то, что он позволяет значительно повысить скорость реакции этерификации. В основном это достигается за счет того, что применение вихревого слоя ферромагнитных частиц обеспечивает чрезвычайно эффективное перемешивание реакционной среды. Кроме того, в рабочей камере вихревого аппарата возникают акустические волны и кавитация, что приводит к интенсификации массообменных процессов. Однако сложные физические, химические и механохимические явления и процессы, имеющие место в вихревом слое, недостаточно изучены и зачастую трудно анализируемы средствами и методами экспериментального исследования [2]. В этой связи одним из эффективных способов изучения процессов, протекающих в вихревом слое, является их математическое моделирование.

Поэтому целью данного исследования является разработка математического описания процесса синтеза биотоплива по реакции метанолиза растительных масел в присутствии гомогенного щелочного катализатора в аппарате вихревого слоя ферромагнитных частиц.

Математическая модель

Математическое описание процесса синтеза биотоплива в аппарате вихревого слоя состоит из совокупности моделей гидродинамических, электромагнитных и химических процессов, осуществляемых в объеме аппарата вихревого слоя. При разработке математического описания предполагалось, что по обмоткам проходит равный по значениям амплитуд и сдвинутый на четверть периода (90°) синусоидальный ток, который возбуждает в обмотках индуктора переменное электромагнитное поле.

Анализ электромагнитодинамики вихревого аппарата состоит в расчете электрического и магнитного полей, возбужденных приложенными переменными токами и базируется на расчете уравнения Ампера–Максвелла для макроскопического объема

$$\operatorname{rot} H = j + \frac{\partial D}{\partial t}, \quad (1)$$

в котором полная плотность тока j равна сумме сторонней и индуцированной составляющих

$$j = j_{\text{ст}} + j_{\text{инд}}. \quad (2)$$

Решение уравнения (1) осуществляется относительно вектора магнитного потенциала A , который связан с плотностью индуцированного электрического тока уравнением

$$j_{\text{инд}} = -\sigma \frac{\partial A}{\partial t}, \quad (3)$$

а с вектором магнитной индукции уравнением

$$B = \operatorname{rot} A. \quad (4)$$

В этом случае, учитывая намагниченность вещества в реакционном объеме и представляя $\partial D / \partial t$ через вектор магнитного потенциала, уравнение (1) можно записать в виде

$$\sigma \frac{\partial A}{\partial t} + \operatorname{rot} \left(\frac{1}{\mu_0} \operatorname{rot} A - M \right) - \sigma v \operatorname{rot} A = j_{\text{ст}}. \quad (5)$$

В таком виде уравнение Ампера–Максвелла может быть разрешено, используя известные величины намагниченности и сторонней составляющей плотности тока

$$M = \frac{B}{\mu_0}, \quad (6)$$

$$j_{\text{стор}} = \sigma v B. \quad (7)$$

Уравнения (5)–(7) формируют математическое описание распределения магнитного и электрического полей, порождающих вихревое движение ферромагнитных частиц в реакционном объеме аппарата.

Для вывода уравнения движения реакционной среды в объеме аппарата были приняты следующие допущения: 1) реакционная смесь представляет собой единую непрерывную фазу, электромагнитные свойства которой определяются свойствами ферромагнитных частиц; 2) вязкостно-плотностные характеристики реакционной смеси определяются исходя из аддитивности свойств исходных реагентов и характеризуются несжимаемостью потока.

В этом случае базовым уравнением движения такой фазы в кондукторе вихревого аппарата является уравнение движения вязкой несжимаемой жидкости (уравнение Навье–Стокса). В векторной форме это уравнение имеет вид

$$\frac{dv}{dt} = F - \frac{1}{\rho} \operatorname{grad}(p) + \nu \Delta v, \quad (8)$$

где Δ – оператор Лапласа. В данное уравнение входит потенциальное поле силы F . В случае аппарата вихревого слоя данное поле силы представляется в виде воздействия со стороны электромагнитного поля на единицу объема сплошной среды в виде

$$F = jB. \quad (9)$$

Устанавливая связь между полной плотностью тока и векторов E в виде закона Ома, можно записать

$$j = \frac{1}{r} E = \frac{1}{\beta'} \gamma_M E, \quad (10)$$

где β' – коэффициент, учитывающий уменьшение проводимости ввиду наличия непроводящей среды. Для хаотически расположенных ферромагнитных цилиндрических частиц с отношением $l/d = \theta$, коэффициент может быть записан в виде зависимости

$$\beta' = 1 - \left(\frac{1}{2\theta} \right) \ln(\epsilon_M). \quad (11)$$

Уравнения (8)–(11) представляют собой модель движения несжимаемой ферромагнитной среды в реакционном объеме аппарата вихревого слоя. Параметры движения этой среды оказывают значительное влияние на кинетику процесса метанолиза, который может быть представлен в виде следующей схемы (рис. 1).

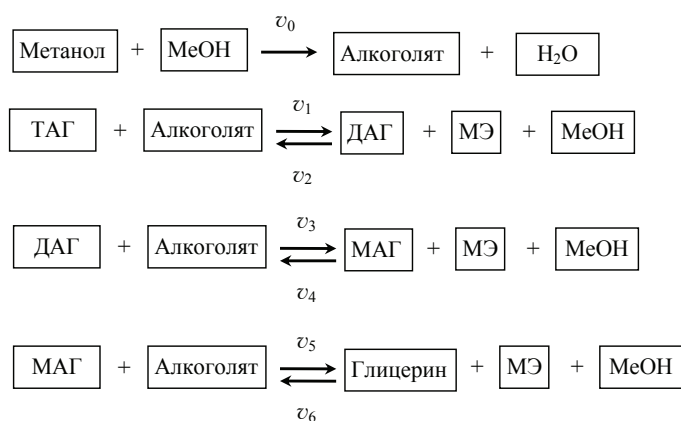


Рис. 1. Схема химических превращений процесса метанолиза:
 v_1, \dots, v_6 – скорости прямой и обратной реакций

По данной схеме обратные реакции всех трех стадий можно рассматривать как элементарные реакции, следующие второму или первому порядкам без учета влияния концентрации щелочного катализатора. Отсюда скорости изменения концентраций реагентов можно выразить в виде системы уравнений:

$$\begin{cases}
 d[C_{\text{спирт}}]/dt = -v_0; \\
 d[C_{\text{MeOH}}]/dt = -v_0 + v_1 + v_3 + v_5; \\
 d[C_{\text{алкоголят}}]/dt = v_0 - v_1 - v_3 - v_5; \\
 d[C_{\text{ТАГ}}]/dt = -v_1 + v_2; \\
 d[C_{\text{ДАГ}}]/dt = v_1 - v_2 - v_3 + v_4; \\
 d[C_{\text{МАГ}}]/dt = v_3 - v_4 - v_5 + v_6; \\
 d[C_{\text{глицерин}}]/dt = v_5 - v_6; \\
 d[C_{\text{МЭ}}]/dt = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 + v_5 - v_6.
 \end{cases} \quad (12)$$

Протекание данного процесса по механизму жидкофазных гетерогенных реакций обуславливает необходимость рассмотрения диффузии реагентов к поверхности раздела фаз. Тогда для каждой отдельной капли дисперсной фазы с равнодоступной поверхностью можно воспользоваться формулой, согласно которой эффективная константа скорости элементарной реакции на единицу поверхности равна

$$k_i^* = \frac{k_i \beta_i S}{k_i + \beta_i}, \quad (13)$$

где $\beta_i = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D^* v}{d}}$ – коэффициент массоотдачи к этой поверхности [3]; S – поверхность контакта фаз, которая для полидисперсной системы определяется из уравнения

$$S = \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 dz = 4\pi r_{\max}^2 z\Psi, \quad (14)$$

где z – число всех капель в единице реакционного объема; $\alpha = r_i / r_{\max}$ – относительный радиус капель; $\Psi = \int_0^1 \alpha^2 \varphi(\alpha) d\alpha$; $\varphi(\alpha)$ – функции распределения (функции Вейбула) капель, по радиусам которой отвечает плотность вероятности

$$\varphi(\alpha) = \frac{n}{\alpha_x^n} \alpha^{n-1} \exp\left[-\left(\frac{\alpha}{\alpha_x}\right)^n\right]. \quad (15)$$

Входящая в уравнение (15) величина характерного радиуса капли α_x может быть определена по уравнению [4]

$$\alpha_x = \frac{\sqrt[3]{\frac{\varepsilon^2}{16\pi\sigma^* D'}}}{r_{\max}}. \quad (16)$$

Система уравнений (12)–(16) описывает кинетику элементарных химических процессов, протекающих при синтезе биотоплива из триацилглицеринов в присутствии гомогенного щелочного катализатора. Однако для полного замыкания данного математического описания уравнения (5)–(16) должны быть дополнены граничными и начальными условиями.

Для уравнений химической кинетики граничные условия формулируются в виде

$$C_i|_{\Gamma} = C_i(t), \text{ при } t > 0, \quad (17)$$

где Γ – граница расчетной области.

Для уравнения гидродинамики граничные условия формулируются в виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\partial v_y}{\partial t} = 0; \\ p = 0. \end{cases} \quad (18)$$

Граничные условия для решения уравнения Ампера–Максвелла устанавливаются в виде условия Неймана и имеют следующий вид:

$$\begin{cases} H_t = D_n = \varepsilon; \\ j_n = j, \end{cases} \quad (19)$$

где H_t – тангенциальная компонента напряженности магнитного поля, равная линейной плотности поверхностного тока ε ; D_n – нормальная компонента электрического смещения; j_n – нормальная компонента плотности тока.

Для остальных границ условия Неймана записываются в виде:

$$\begin{cases} H_t^+ - H_t^- = \varepsilon; \\ D_n^+ - D_n^- = \varepsilon; \\ j_n^+ - j_n^- = j, \end{cases} \quad (20)$$

где «+» и «-» обозначают величины слева и справа от границы.

Начальные условия для решаемой математической модели формулируются в виде:

– для уравнений химической кинетики

$$\begin{cases} C_0 = C_{0н} - C_{2н}; \\ C_1 = C_4 = C_5 = C_6 = C_7 = 0; \\ C_2 = C_{2н}; \\ C_3 = C_{3н}, \end{cases} \quad (21)$$

где индекс «н» – исходная концентрация компонента;

– для уравнения гидродинамики

$$\begin{cases} v_x = v_y = 0; \\ p = 0, \end{cases} \quad (22)$$

– для уравнения Ампера–Максвелла

$$A = 0. \quad (23)$$

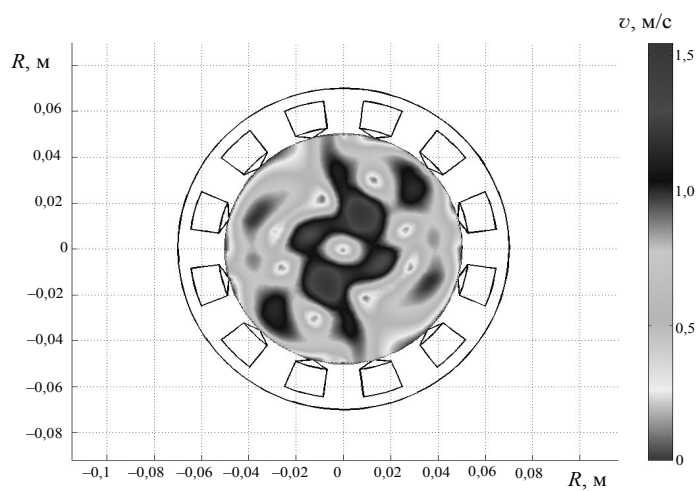
Реализация математической модели

Решение уравнений математической модели осуществлено методом конечных элементов для двумерной расчетной области, представляющей собой геометрический аналог индуктора с шестью обмотками (имеющими одинаковое число витков), оси которых взаимно сдвинуты на угол 60° . Формирование расчетной конечно-элементной сетки было произведено из симплекс-элементов, представляющих собой прямолинейные трехузловые треугольники. Количество узлов в сетке составило 1083, количество элементов – 2056.

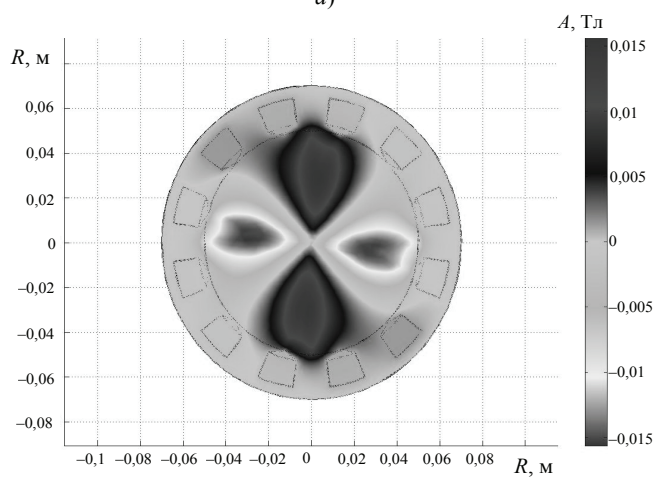
Численная реализация разработанной математической модели была осуществлена на компьютере с процессором Intel Core2Duo, с тактовой частотой 3 ГГц и объемом оперативной памяти 7 Гб. Расчет производился во временном интервале от 0 до 3 секунд с шагом 0,01. Затраты машинного времени составили 45,75 мин. Исходные параметры процесса: частота тока – 50 Гц; сила тока – 5 А; величина магнитной индукции – 0,12 Тл; количество ферромагнитных частиц в реакционной смеси – 0,03 % об.; отношение l/d ферромагнитных частиц – 10; температура – 60°C ; начальные концентрации: метанола – 7 моль/л; алкоголята калия – 0,2 моль/л; масла – 0,8 моль/л.

Результаты расчета иллюстрирует рис. 2. Анализ данных рисунков показывает, что в ходе процесса метанолиза происходит образование турбулизированных потоков реакционной смеси (см. рис. 2, а), формирование которых обусловлено возникновением вихревых электромагнитных полей (см. рис. 2, б). Одновременно с этим происходит перераспределение поверхностных и связанных зарядов, что приводит к изменению дисперсного состава эмульсии (см. рис. 2, в). Интенсивное перемешивание реакционной смеси порождает формирование зон с интенсивной массоотдачей внутри реакционного объема (см. рис. 2, г).

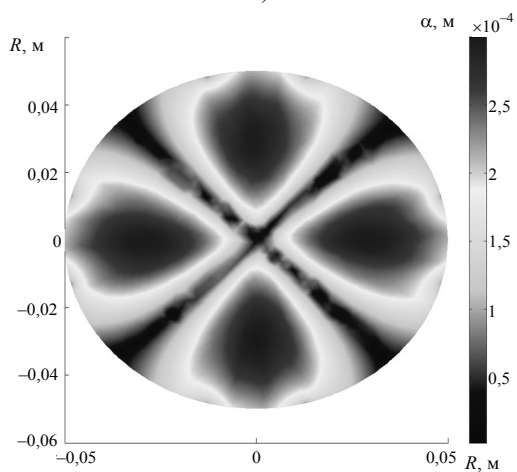
Данные по кинетике процесса метанолиза растительных масел в присутствии щелочного катализатора были получены путем интегрирования по расчетной области реакционного объема каждой из концентрационных переменных. Результаты расчета в виде кинетических кривых представлены на рис. 3.



a)



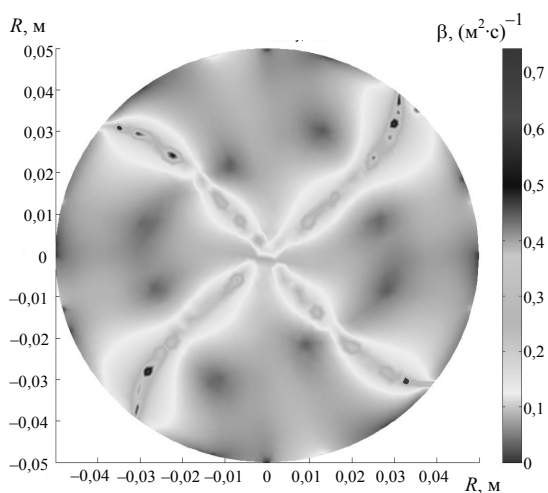
b)



c)

Рис. 2. Мгновенное поле распределения (начало):

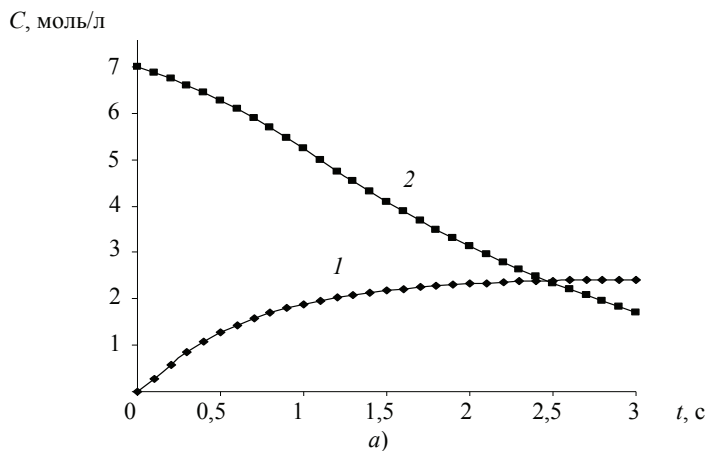
a – скоростей в реакционном объеме аппарата; *b* – вектора магнитного потенциала;
c – каплей дисперсной фазы по характерным радиусам



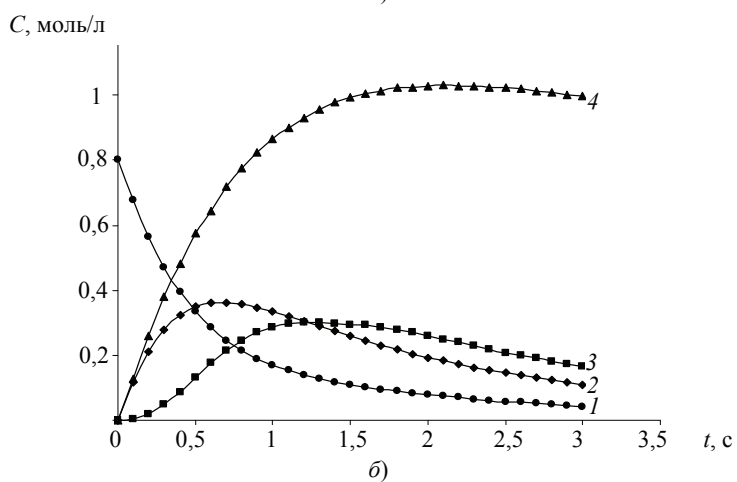
з)

Рис. 2. Окончание:

z – коэффициента массоотдачи от поверхности капля дисперсной фазы



а)



б)

Рис. 3. Кинетика изменения мольной концентрации в реакционной смеси:
а: 1 – МЭ; 2 – метанол; *б:* 1 – масло; 2 – ДАГ; 3 – МАГ; 4 – глицерин

Анализ кинетической кривой образования метиловых эфиров показывает, что основная масса МЭ синтезируется в течение 1,5...2 с. При этом для данной кинетической кривой характерно отсутствие медленной фазы – инициирования реакции (см. рис. 3, а). Подобное явление связано с тем, что в аппарате вихревого слоя исходное масло за сотые доли секунды диспергируется до значительных удельных поверхностей контакта фаз (порядка 1200...1500 м²/л).

Анализ кинетических кривых изменения концентраций глицерина, ДАГ и МАГ показывает, что скорости обратных реакций невелики, а самой медленной является обратная реакция третьей стадии (см. рис. 3, б). Основная причина меньших скоростей обратных реакций, по сравнению с прямыми, может быть объяснена меньшими коэффициентами массоотдачи для МЭ.

Проверка адекватности разработанной математической модели была проведена по экспериментальным данным, при этом максимальное рассогласование расчетных по модели и экспериментальных данных не превышает 10 %.

Выводы

В результате численного решения уравнений математической модели был выявлен импульсный характер воздействия потенциальных полей гидродинамических и электромагнитных сил на реакционную систему. В частности установлено, что структура потоков реакционной смеси характеризуется высокой турбулизацией с локальными вихревыми образованиями и значительными градиентами скоростей и давлений. Отмечено формирование пульсирующих полей магнитной индукции и напряженности магнитного поля, что приводит к возникновению результирующих потенциальных полей кулоновских сил и турбулизации локальных объемов реакционной смеси. Одновременно с этим происходит перераспределение поверхностных и связанных зарядов, изменение дисперсного состава эмульсии. Интенсивное перемешивание реакционной смеси порождает формирование зон с интенсивной массоотдачей, что приводит к возникновению концентрационных градиентов внутри потока реакционной смеси и формированию локальных полей с повышенной скоростью реакции нуклеофильного замещения.

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. Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / С.А. Нагорнов [и др.] // *Вопр. соврем. науки и практики*. Ун-т им. В.И. Вернадского. – 2009. – № 10(24). – С. 55–60.
2. Логвиненко, Д.Д. Интенсификация технологических процессов в аппаратах вихревого слоя / Д.Д. Логвиненко, О.П. Шеляков. – Киев : Техника, 1976. – 144 с.
3. Бальчугов, А.В. Высокоселективные газожидкостные химические процессы с большим тепловым эффектом и их аппаратное оформление : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.08 : защищена 27.01.09 : утв. 12.04.10 / Бальчугов Алексей Валерьевич. – Томск, 2008. – 383 с.
4. Клейтон, В. Эмульсии, их теория и технические применения / В. Клейтон ; пер. с англ. под ред. П.А. Ребиндера. – М. : Изд-во иностр. лит., 1950. – 680 с.

Modeling of the Process of Methanolysis of Vegetable Oil in the Vortex Layer Apparatus of Ferromagnetic Particles

S.A. Nagornov^{1,2}, D.S. Dvoretzky¹, S.I. Dvoretzky¹, A.A. Ermakov¹

Department "Technological Equipment and Food Technologies", TSTU (1);
NSI ARRIE&OP (2); topt@topt.tstu.ru

Key words and phrases: homogeneous alkaline catalyst; mathematical model; methanolysis of vegetable oil; vortex layer of ferromagnetic particles

Abstract: The paper presents the mathematical model for the process of methanolysis of vegetable oil in the presence of the homogeneous alkaline catalyst in the vortex layer apparatus of ferromagnetic particles. The mathematical model includes the hydrodynamics equation of reaction mixture, Ampere-Maxwell equation for the description of the electromagnetic field in the apparatus and the equations of the heterogeneous liquid phase reactions of nucleophilic substitution producing methyl ethers of higher aliphatic acid

Modellierung des Prozesses der Methanolyse der Öle im Apparat der Wirbelschicht der ferromagnetischen Teilchen

Zusammenfassung: Es ist das mathematische Modell des Prozesses der Methanolyse der Öle im Beisein vom homogenen Alkalikatalysator Apparat der Wirbelschicht der ferromagnetischen Teilchen vorgelegt. Mathematisches Modell enthält die Gleichungen der Hydrodynamik der Reaktionsmischung, die Gleichung von Ampere-Maxwell für die Beschreibung des elektromagnetischen Feldes im Apparat und die Gleichungen der heterogenen Sumpffasenreaktionen der Nucleophilersetzung mit der Bildung der Methyläther der höchsten aliphatischen Säuren.

Modélage du processus de méthanolyse des huiles végétales dans un appareil de couche en tourbillon des particules ferromagnétiques

Résumé: Est présenté le modèle mathématique du processus de méthanolyse des huiles végétales en présence du catalyseur homogène alcalin dans un appareil de couche en tourbillon des particules ferromagnétiques. Le modèle mathématique comprend des équations de l'hydrodynamique du mélange de réaction, l'équation Ampère – Maxwell pour la description du champ électromagnétique dans un appareil ainsi qu'une équation des réaction hétérogènes de phase liquide de la substitution anionique avec une formation des éthers méthyliques des acides aliphatiques supérieurs.

Авторы: *Нагорнов Станислав Александрович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологическое оборудование и пищевые технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ», заместитель директора по научной работе, ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский и проектно-технологический институт по использованию техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов; *Дворецкий Дмитрий Станиславович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологическое оборудование и пищевые технологии»; *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологическое оборудование и пищевые технологии», проректор по научно-инновационной деятельности; *Ермаков Александр Анатольевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологическое оборудование и пищевые технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ».

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