

**KINETICS OF THE SODIUM HYDROXYDE CATALYZED,
MICROWAVE ASSISTED METHANOLYSIS OF RAPE SEED
OIL****NĀTRIJA HIDROKSĪDA KATALIZĒTA RAPŠU EĻĻAS
METANOLĪZES KINĒTIKA MIKROVIĻŅU VIDĒ****Kristaps Malins**, *Mg. Chem.*

*Riga Technical University, Institute of Applied Chemistry
Address: Azenes Str. 14/24, LV 1048, Riga, Latvia
E-mail: kristaps@ktf.rtu.lv*

Tatjana Rusakova, *Scientific Assistant*

*Riga Technical University, Institute of Applied Chemistry
Address: Azenes Str. 14/24, LV 1048, Riga, Latvia
E-mail: tavinja@inbox.lv*

Valdis Kampars, *Dean of Faculty of Material Science and Applied Chemistry, Professor, Dr. hab. Chem.,*

*Riga Technical University, Institute of Applied Chemistry
Address: Azenes Str. 14/24, LV 1048, Riga, Latvia
E-mail: kampars@ktf.rtu.lv*

Ilo Dreyer, *Dr.sc.ing.*

*Riga Technical University, Chemical Engineering Department
Address: Azenes Str. 14/24, LV 1048, Riga, Latvia
E-mail: ilo@ktf.rtu.lv*

Atslēgas vārdi: *mikroviļņi, biodīzeļdegviela, rapšu eļļas metilesteris, pāresterificēšana, kinētika, optimizācija*

Ievads

Biodīzeļdegviela ir viena no mūsdienu populārākajām alternatīvajām degvielām un tai ir sekojošas priekšrocības salīdzinājumā ar dīzeļdegvielu [1]:

1. biodīzeļdegvielu ražo no atjaunojamiem resursiem un to iespējams iegūt no visa veida biomasas, kas satur augstākās taukskābes vai to esterus;

2. biodīzeļdegviela ir dabai draudzīgāka nekā fosilā degviela, jo iekšdedzes dzinēju ekspluatācijas gaitā izdalītais CO₂ radīs nelielu siltumnīcas efektu tādēļ, ka ievērojama tā daļa ir patērēta eļļas auga veģetācijas periodā;
3. darbinot dīzeļdzinējus ar biodīzeli citu kaitīgo gāzu izmeši ir ievērojami mazāki, nekā darbinot ar fosilo degvielu;
4. palielinot biodegvielu ražošanas un izmantošanas apjomu pieaug to valstu enerģētiskā neatkarība, kurām ir ierobežoti vai trūkst fosilie enerģijas avoti;
5. biodegvielu ražošana nodrošina līdzsvarotāku tautsaimniecības attīstību.

Pieaugot naftas produktu cenām pasaulē un Latvijā, biodīzeļdegvielas ražošanas apjomi un pieprasījums pēc tās pieaug [1]. Līdz ar to pieaug pieprasījums pēc jaunu ražotņu un tehnoloģiju izveides. Lai biodīzeļdegvielas ražošana un izmantošana attīstītos, liela nozīme ir jaunu tehnoloģiju izstrādei un ieviešanai rūpniecības praksē. Augu eļļu pāresterificēšana mikroviļņu vidē ir viena no jaunākajām un nepietiekami pētītajām biodīzeļdegvielas iegūšanas metodēm. Pēc literatūras datiem mikroviļņu ietekme stipri samazina reakcijas aktivācijas enerģiju, efektīvi samazinot reakcijas laiku [2 - 4]. Lai noskaidrotu mikroviļņu ietekmi uz Latvijā iegūtās rapšu eļļas pāresterificēšanas reakcijas kinētiku, šajā darbā realizēta virkne eksperimentu 50 un 60°C temperatūrā, izmantojot rūpnieciskajiem procesiem raksturīgas izejvielu koncentrācijas un paralēli realizējot procesu ar un bez mikroviļņu pievadīšanas. Iegūtie rezultāti būtiski atšķiras no publicētajiem un liecina, ka eksperimentu apstākļos mikroviļņu ietekme uz reakcijas kinētiku ir nenozīmīga.

Eksperimentālā daļa

Kā mikroviļņu vides nodrošinātāju izmantojām *Milestone Ethos 1* 2,45GHz, 1500W laboratorijas mikroviļņu reaktoru ar automātisku laika, temperatūras un mikroviļņu jaudas pievades kontroli.

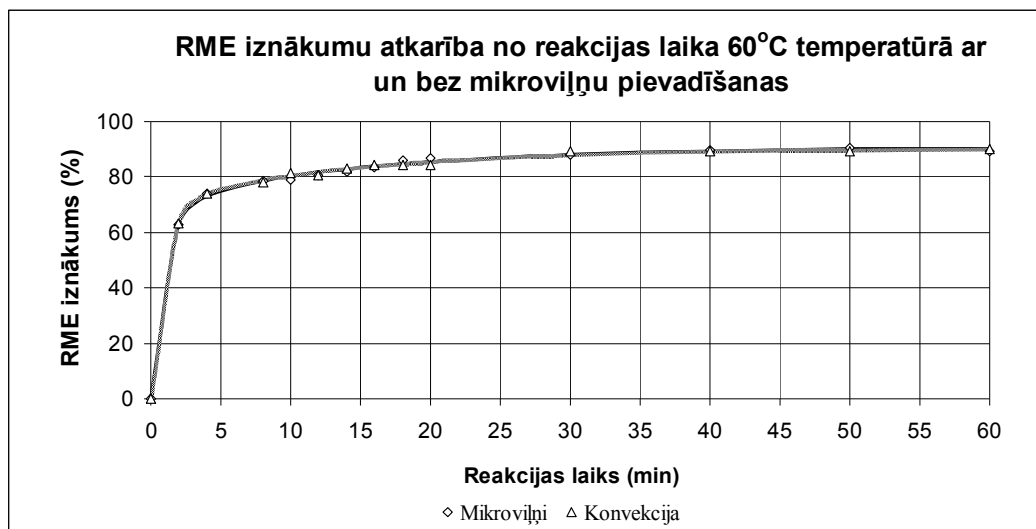
Biodīzeļdegvielas iegūšanas procesu realizējām no SIA „Iecavnieks” ražotas rafinētas rapšu eļļas. Kinētikas pētījumiem tika izvēlētas iepriekšējās publikācijās [5, 6] izmantotās konstantās izejvielu koncentrācijas (4.0 moli metanola un 0,45 svara % NaOH uz 1 molu eļļas), bet procesa norises kontrolei izmantojām darbā [7] izstrādāto metodiku. Pirms kinētikas pētījumiem tika pārbaudīts, vai izmantojot minētās izejvielas dotajās attiecībās un veicot reakciju 1-2 stundas 40-70°C un pēc reakcijas beigām 24 h nostādinot rapšu eļļas metilesteri (RME) no glicerīna, iespējams sasniegt iznākumu, kas pārsniedz 96%. Izrādījās, ka izvēlētie apstākļi ir atbilstoši un tālāka metanola koncentrācijas un sārma daudzuma palielināšana nav efektīva un nepieciešama.

Kā mainīgie faktori tika izvēlēti – temperatūra un reakcijas laiks, bet kā reakcijas norises kontroles parametrs - RME saturs reakcijas maisījumā pēc glicerīna atdalīšanas saskaņā ar metodiku [6]. Lai salīdzinātu konvekcijas un mikroviļņu sildīšanas ietekmi uz pāresterificēšanas reakcijas norisi, realizējām divas paralēlu eksperimentu sērijas temperatūrās 50 un 60°C. Visos eksperimentos izmantojām 75 g rapšu eļļas un maksimālā mikroviļņu jauda nepārsniedza 80W. Mikroviļņu jaudu atkarībā no temperatūras regulē reaktora vadības programma, kas nodrošina konstantas temperatūras uzturēšanu. Reakcija tika realizēta 250 ml apaļkolbā, kura uzstādīta mikroviļņu reaktora centrā, lai nodrošinātu visaugstāko magnētiskā maisītāja efektivitāti [2]. Apaļkolbu ar stikla caurules palīdzību savieno ar dzesinātāju, kas novietots ārpus mikroviļņu krāsns un noslēgts ar CaCl₂ caurulīti. Pie katra temperatūras režīma tika realizēta virkne eksperimentu ar reakcijas laiku – 2, 4, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 30, 40, 50, 60 minūtes. Katras reakcijas laiks tika mērīts ar hronometru un tā atskaite tika

uzsākta tad, kad reakcijas masai pa dzesinātāju tika pievienota 1/3 no kopējā sārma un metanola šķīduma. Laika kļūda nepārsniedz 7 sekundes, bet maksimālā temperatūras svārstība $\pm 1^{\circ}\text{C}$ (tika izmantots termoregulators ar precizitāti $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). Reakcija nepieciešamajā laikā tika apstādināta izslēdzot mikroviļņu reaktoru un reakcijas masu atšķaidot ar divkārtu ūdens daudzumu (rēķinot pēc eļļas masas), kurā izšķīdināta sālsskābe tādā koncentrācijā, lai noneutralizētu sārma paliekas līdz neitrālai videi. Pēc neutralizēšanas ūdens, eļļas, metanola, RME un NaCl maisījums 10 minūtes tiek centrifugēts ar 8000 apgr/min. Pēc tam ar pipeti atdala RME un eļļas maisījumu, tad ar rotācijas ietvaicētāju 9 mbar spiedienā 90°C 10 minūšu laikā atdestilē ūdens un metanola paliekas. RME saturu nosaka ar kompānijas *Thermo Electron Company* infrasarkano spektrometru *Nicolet 5700 FT-IR* ar daudzkārtējās atstarošanas aksesuāru *Smart multi bounce HATR*. Noteikšanas metode tika izstrādāta RTU MĶF Lietišķās ķīmijas institūtā. Iegūtos datus apstrādā ar programmu *TableCurve*, lai būtu iespējams iegūt parametru vidējās līknes, kas dotas 1. un 2. attēlos. Pēc attēliem varam secināt, ka maksimālais RME saturs izmantojot mikroviļņus un konvekcijas sildīšanu visās eksperimentu virknēs nav augstāks par $\sim 90\%$, ko nosaka izmantotā sāsinātā produkta izdalīšanas procedūra. Lai noteiktu RME iznākumu, tika veikta biodīzeļa slāņa izdalīšana un tā masas noteikšana pēc 10, 30, 60 minūtēm. Izrādījās, ka izmantojot mikroviļņu vai konvekcijas sildīšanu RME slāņa masa bija 75 ± 0.6 g, t.i., palika praktiski nemainīga un tuva teorētiski iespējamai rapšu eļļas un RME masu summai. Tas nozīmē, ka eksperimenta kļūdu robežās biodīzeļa slāņa tīrības (%) un iznākuma līknes sakrīt.

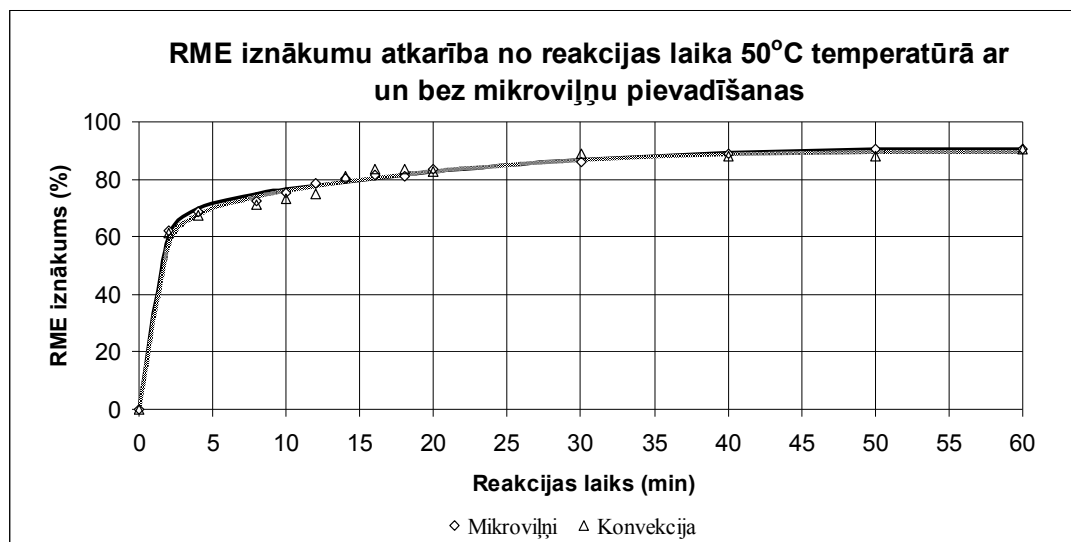
Rezultāti un to iztirzājums

Ar programmu *TableCurve* palīdzību iegūtās aproksimētās pāresterificēšanas reakcijas kinētikas līknes dotas 1. un 2. attēlos. Kā redzams no 1. attēla, dotajos apstākļos 60°C temperatūrā reakcijas kinētikas līknes ar konvekcijas sildīšanu un mikroviļņu pievadi praktiski sakrīt. Ar konvekcijas sildīšanu 2 minūšu laikā 63,42% eļļas pāriet biodīzeļdegvielā, bet līdzsvara iestāšanās ir novērojama aptuveni 35 minūšu laikā. Ar mikroviļņu sildīšanu 2 minūšu laikā tiek sasniegts aptuveni tāds pats metilesteru saturs (62,90%), bet līdzsvars iestājas aptuveni 35 min laikā. Abos gadījumos metilesteru saturs līdzsvara stāvokli ir ap 90%.



1. attēls. RME iznākumu atkarība no reakcijas laika 60°C ar un bez mikroviļņu pievadīšanas

Arī 50°C pāresterificēšanas reakcijas vidējās kinētikas līknes standarta apstākļos un mikroviļņu vidē praktiski sakrīt. Kā rāda 2. att., biodīzeļdegvielas iegūšana 50°C ir nedaudz lēnāka nekā 60°C, jo 2 minūtēs ar konvekcijas sildīšanu iespējams iegūt RME un eļļas šķīdumu ar metilesteru saturu 61,20%, bet ar mikroviļņu pievadīšanu 62,26%. Ar konvekcijas sildīšanu līdzsvara iestāšanos, iegūstot RME saturu eļļā ap 90%, var novērot nedaudz ilgākā reakcijas laikā (aptuveni 45 min) nekā 60°C temperatūrā. Ar mikroviļņiem līdzsvara iestāšanās novērojama aptuveni tajā pašā laikā, sasniedzot tādu pašu esteru saturu.



2. attēls. RME iznākumu atkarība no reakcijas laika 50°C ar un bez mikroviļņu pievadīšanas

Pēc iegūtajiem datiem (1. un 2. attēli, 1. tabula) varam secināt, ka mikroviļņi ar īpatnējo pievades jaudu līdz 0,93W/g uz kopējo reakcijas masu nerada nekādus jaunus efektus un reakcijas paātrinājumu neizraisa. Izmantojot lielāku mikroviļņu jaudu, reakcijas masa pārkarst un tiek iegūti rezultāti ar zemu atkārtotamību.

1. Tabula

Reakcijas norises raksturojumi dažādās temperatūrās ar un bez mikroviļņu pievadīšanu

Sildīšanas veids	Temperatūra (°C)	Līdzsvara iestāšanās laiks, min	Eļļas un RME slāņa masa pēc teorētiskā iznākuma, %	Sasniegtā RME koncentrācija, %
Ar konvekcijas sildīšanu	60	35	~ 100	90
Ar mikroviļņiem	60	35	~ 100	90
Ar konvekcijas sildīšanu	50	45	~ 100	90
Ar mikroviļņiem	50	45	~ 100	90

Secinājumi

1. Izstrādātā biodīzeļdegvielas sintēzes kinētikas pētīšanas metode mikroviļņu vidē, kura ietver reakcijas apstādīnāšanu ar skābes-ūdens šķīdumu, centrifugēšanu un metanola un ūdens atdestilēšanu ar sekojošu FTIR kontroli, ir darbietilpīga, bet dod atkārtojamus rezultātus.
2. Ja reakcijas masas temperatūra tiek saglabāta nemainīga, tad izmantojot mikroviļņus, līdzsvars 50-60°C temperatūrā iestājas aptuveni tajā pašā laika periodā, kā izmantojot konvekcijas sildīšanu un tiek iegūts tāds pats reakcijas produkta iznākums.
3. Rapšu eļļas un RME slāņa kopējā masa pie jebkura reakcijas laika saglabājas aptuveni konstanta eksperimenta kļūdas robežās, kura nepārsniedz $\pm 0,5\%$.
4. Iegūtie eksperimentālie rezultāti neapstiprina mikroviļņu pozitīvo ietekmi uz RME sintēzes kinētiku, kas varētu būt saistīts ar pārāk zemu sārma katalizatora koncentrāciju izmantošanu.

Literatūra

- 1 G.Knothe, J.Krahl, J.V.Gerpen. *The biodiesel handbook*; AOCS Press: Illinois, 2005, 302.
- 2 J.Hernado, P.Leton, M.P.Matia, J.L.Novella, J.Alvarez-Builla. Biodiesel and FAFE synthesis assisted by microwaves: homogeneous batch and flow processes. *Fuel*, **2007**, 86, 1641–1644.
- 3 N.Azcan, A.Danisman. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*, **2007**, 86, 2639–2644.
- 4 N.E.Leadbeater. Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating. *Energ. Fuel*, **2006**, 20(5), 2281-2283.
- 5 N.Akgün, E.Socan. Effects of process variables for biodiesel production by transesterification. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2007**, 109, 486–492.
- 6 J.M.Marchetti, V.U.Miguel, A.F.Errazu. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2005**, 11, 1300-1311.
- 7 K.Komers, F.Skopal, R.Stloukal, J.Machek. Kinetics and mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2002**, 104, 728–737.

Māliņš K., Rusakova T., Kampars V., Dreijers I. Nātrija hidroksīda katalizēta rapšu eļļas metanolīzes kinētika mikroviļņu vidē. Augu eļļu pārēsterificēšana mikroviļņu vidē ir viena no jaunākajām un nepietiekami pētītajām biodīzeļdegvielas iegūšanas metodēm. Pēc literatūras datiem mikroviļņu pilietojums samazina pārēsterificēšanas reakcijas aktivācijas enerģiju, efektīvi samazinot reakcijas laiku. Veiktie rapšu eļļas metanolīzes reakciju kinētikas pētījumi 50 un 60°C temperatūrā, izmantojot reaģentus 4.0 moli metanola un 0,45 svara % NaOH uz 1 molu eļļas parādīja, ka reakcijas ātrums ir atkarīgs no temperatūras, bet nav atkarīgs no tā, vai šo temperatūru uztur konvekcijas vai mikroviļņu sildīšanas rezultātā.

Malins K., Rusakova T., Kampars V., Dreijers I. Kinetics of the sodium hydroxide catalyzed, microwave assisted methanolysis of rape seed oil The transesterification of vegetable oil in microwave environment is one of the latest methods of obtaining biodiesel but it is not investigated sufficiently. According to literature data, the treatment with microwaves reduces activation energy of transesterification reaction, thus efficiently reducing reaction time. The research of kinetics of methanolysis reaction of rapeseed oil in 50 and 60°C temperature, using reagents proportions of 4.0 moles of methanol per 1 mole of oil and catalyst (NaOH) of 0.45% of the oil

weight, showed that the speed of the reaction depends on temperature but doesn't depend on the heating method - convection or microwave heating.

Малиныш К., Русакова Т., Кампарс В., Драйерс И. Кинетика метанолиза рапсового масла в микроволновой среде, используя гидроксид натрия как катализатор.

Трансэстерификация растительных масел в микроволновой среде является одним из новейших и мало изученных методов получения биодизеля. По литературным данным влияние микроволн уменьшает энергию активации в реакциях трансэстерификации, эффективно уменьшая время реакции. Исследования кинетики метанолиза реакций рапсового масла были проведены при 50 и 60°C температуре, используя реагенты в пропорциях – 4,0 моля метанола к 1,0 молю масла и 0,45 весовых % катализатора (NaOH) от масла - показали, что скорость реакции зависит от температуры, но не зависит от того, поддерживается ли температура в результате конвекционного или микроволнового нагревания.