

15. Scharff H. Applying guidance for methane emission estimation for landfills / H. Scharff, J. Jacobs // Waste Management. – 2006. – Iss. 26. – P. 417–429.

16. Stachowitz W.H. Overview of Methane Oxidation at (Old) Landfills – Global CO₂ Consideration, Trade with CO₂-certificates [Electronic resource]: proceedings Sardinia, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium / W.H. Stachowitz. – Padova: IWWG, 2003. – 1 CD-disk (CD-ROM). – System requirements: Windows 95 – NT/XP ; Macro-media Flash Player 6 ; Microsoft Internet Explorer ; Adobe Acrobat Reader. – Title from List of Papers.

17. Гонопольский А.М. Сравнение эколого-экономических характеристик методов утилизации свалочного газа / Гонопольский А.М., Мурашов В.Е., Борисов Н.И.,

Кушнир К.Я. // Рециклинг отходов. – 2007. – Т. 9. – №3. – С. 2–7.

18. Project Development Handbook. – 2009. – Access mode: <http://www.epa.gov/lmop/publications-tools/handbook.html> (16.12.11). – Title from the monitor.

19. Infrared Heater Technology Utilizing Landfill Gas in the Ukraine / [REA]. – Kyiv: REA office, 2010. – 51 p.

20. Куцый Д.В. Экономические аспекты использования биогаза из ТБО [Электронный ресурс]: труды 6-й Международной конференции "Энергия из биомассы" / Куцый Д.В., Матвеев Ю.Б., Мушинская И.М. – К.: ООО "Биомасса", 2010. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: 128 Mb RAM; CD-ROM ; Windows 2000–2003/XP; Flash Player 8; Internet Explorer ; Acrobat Reader 7.0. – Название с перечня материалов.

УДК 620.92.579.66.

М.О.Будько (Національний технічний університет України "КПІ", Київ)

Розрахунок теплового ефекту реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом

В роботі запропоновано алгоритм розрахунку теплового ефекту реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом на основі застосування теплоти згорання. Записано термохімічне рівняння даної реакції та розрахована кількість теплоти, яка виділяється внаслідок перебігу реакції переестерифікації соняшникової олії.

В работе предложен алгоритм расчета теплового эффекта реакции переэстерификации подсолнечного масла метиловым спиртом на основе применения теплоты сгорания. Записано термохимическое уравнение данной реакции и рассчитано количество теплоты, которое выделяется в результате протекания реакции переэстерификации подсолнечного масла.

Тепловий баланс будь-якого процесу може бути представлений у вигляді рівняння, яке враховує прихід та витрату енергії у системі. Складання теплового балансу базується на законі збереження енергії – сума енергії, що надходить до апарату, повинна дорівнювати сумі енергії, що виходить із нього. Рівняння теплового балансу має наступний вигляд [1]:

$$\sum Q_{\text{прихід}} = \sum Q_{\text{витрати}} \quad (1)$$

Тепловий баланс розраховується за даними матеріального балансу з урахуванням:

- теплових ефектів хімічних реакцій та фізичних перетворень, що протікають в апараті;
- підведення теплоти та відведення її з продуктами реакції, а також через стінки апарата [2].

Температура суттєво впливає на результат хімічного процесу в цілому. Тому для створення в реакторі оптимальних температурних умов необ-

хідно враховувати тепловий ефект реакції, підведення або відведення теплоти, теплофізичні властивості реагуючих речовин, температуру на вході та на виході з реактора.

На сьогоднішній день відсутні дані про теплові ефекти реакції переестерифікації рослинних олій, відомі лише значення теплоти згорання деяких речовин, які наведено в таблиці 1.

Тому метою даної роботи є розробка алгоритму розрахунку теплового ефекту реакції переестерифікації рослинних олій. Як приклад, для створення алгоритму обрано соняшникову олію.

Тепловий ефект реакції показує, скільки при даній температурі виділяється або поглинається тепла в результаті хімічної взаємодії речовин.

У практиці теплових розрахунків технологічних процесів широке розповсюдження отримав метод розрахунку за допомогою визначення ентальпії (ΔH).

Теплові ефекти хімічних реакції можуть бути розраховані на основі теплоти утворення речовин, що приймають участь у реакції. Так, згідно закону Гесса тепловий ефект реакції визначається як різниця між тепловими ефектами утворення продуктів реакції та вихідних речовин. Ізобарний ($P = \text{const}$) тепловий ефект реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів буде мати вигляд [4]:

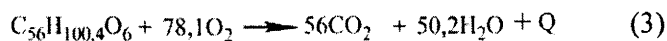
$$\Delta H_{x.p.} = \sum (n_i \cdot \Delta H^0)_{\text{прод.}} - \sum (n_i \cdot \Delta H^0)_{\text{реаг.}}, \quad (2)$$

де $\Delta H_{x.p.}$ – тепловий ефект реакції; $\Delta H^0_{\text{прод.}}$, $\Delta H^0_{\text{реаг.}}$ – теплові ефекти утворення продуктів та реагентів для стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$, $T = 25^\circ\text{C}$ та $P = 1 \text{ атм.}$); n_i – стехіометричні коефіцієнти.

Для реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом та продуктів їх взаємодії (метилових ефірів та гліцерину) відомі лише теплові ефекти утворення метилового спирту та гліцерину. Відсутні теплові ефекти утворення соняшникової олії та метилових ефірів можна розрахувати, виходячи з даних про теплоту згоряння даних речовин (табл. 1).

На основі існуючих залежностей розрахунків теплових ефектів утворення та згоряння речовин [5] пропонується наступний алгоритм визначення теплового ефекту реакції переестерифікації.

1. За допомогою термохімічного рівняння згоряння соняшникової олії (3) знайдемо тепловий ефект утворення соняшникової олії.



$C_{56}H_{100,4}O_6$ – наближена середня формула соняшникової олії.

Кількість тепла, що виділяється при повному згорянні одиниці маси даного палива залежить від того, в паровому чи рідкому стані знаходиться волога в продуктах згоряння. Таким чином, кількість тепла, що виділяється при умові утворення водяного пару в продуктах згоряння, який конденсується, називається вищою теплотою згоряння, а якщо ні – нижчою теплотою згоряння. $Q_{н.розр.} = 36,985 \text{ МДж/кг}$ (табл. 1) – нижча розрахована теплота, яка виділяється при згорянні соняшникової олії.

Виходячи з даного термохімічного рівняння (3), при згорянні 1 кг соняшникової олії виділяється 36,985 МДж тепла.

а) Знайдемо, скільки це моль, виходячи з формули:

$$n = \frac{m}{M}, \quad (4)$$

де n – кількість речовини, моль; m – маса речовини, г; M – молекулярна маса речовини, г/моль.

Виходячи з матеріального балансу технологічного процесу переестерифікації соняшникової олії, середня молекулярна маса соняшникової олії дорівнює 876,47 г/моль [6].

$$n = \frac{1000}{876,47} = 1,141 \text{ моль.}$$

б) Знайдемо, скільки теплоти виділяється при згорянні 1 моля соняшникової олії за допомогою пропорції:

$$1,141 \text{ моль} \rightarrow 36985 \text{ кДж}$$

$$1 \text{ моль} \rightarrow x \text{ кДж}$$

$$x = \frac{36985 \cdot 1}{1,141} = 32414,55 \text{ кДж.}$$

Таблиця 1. Теплота згоряння речовин у повітрі, МДж/кг [3]

Речовина	Теплота згоряння, МДж/кг з довідкової літератури [9]		Теплота згоряння, МДж/кг розрахована*		Похибка, %	
	Вища	Нижча	Вища	Нижча	Вища	Нижча
Бензин	47,33	44	–	–	–	–
Дизельне паливо	45,9	42,7	–	–	–	–
Гас	46,27	40,8	–	–	–	–
Біодизель	40	37,5	40,029	37,319	0,072	0,48
Ріпакова олія	39,7	37,6	–	–	–	–
Соняшникова олія	39,7	37,05	39,584	36,985	0,29	0,18
Метанол	–	22,7	–	–	–	–

* розраховані за методикою [10], використовуючи дані роботи [6].

Згідно даних розрахунків, при згорянні 1 моля соняшникової олії виділяється 32414,55 кДж тепла, а тепловий ефект згоряння соняшникової олії дорівнює -32414,55 кДж/моль. Знак "-" говорить про те, що реакція згоряння соняшникової олії – екзотермічна (система втрачає тепло). Тепловий ефект ΔH реакції рівний за величиною, але обернений за знаком до Q .

в) Тепловий ефект (ентальпія) хімічної реакції дорівнює різниці стандартних ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм.}$) ентальпій утворення продуктів реакції та реагентів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів [7]. Запишемо тепловий ефект реакції згоряння соняшникової олії згідно рівняння (3):

$$\Delta H_{x.p.} = (56 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{CO}_2)_{z.} + 50,2 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{H}_2\text{O})_{z.}) - (\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{сон.олія}) + 78,1 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{O}_2)_{z.}) \quad (5)$$

Тепловий ефект (ентальпія) хімічної реакції дорівнює різниці стандартних ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм.}$) ентальпій згоряння реагентів і продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H_{x.p.} = (\Delta H_{z.}^0(\text{сон.олія}) + 78,1 \cdot \Delta H_{z.}^0(\text{O}_2)_{z.}) - (56 \cdot \Delta H_{z.}^0(\text{CO}_2)_{z.} + 50,2 \cdot \Delta H_{z.}^0(\text{H}_2\text{O})_{z.}) \quad (6)$$

Прирівнявши рівняння (5) та (6), визначимо тепловий ефект утворення соняшникової олії:

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{сон.олія}) = 56 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{CO}_2)_{z.} + 50,2 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{H}_2\text{O})_{p.} - 78,1 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{O}_2)_{z.} - \Delta H_{z.}^0(\text{сон.олія}) - 78,1 \cdot \Delta H_{z.}^0(\text{O}_2)_{z.} + 56 \cdot \Delta H_{z.}^0(\text{CO}_2)_{z.} + 50,2 \cdot \Delta H_{z.}^0(\text{H}_2\text{O})_{z.} \quad (7)$$

Ентальпія утворення простих речовин $\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{O}_2)_{z.}$ та ентальпія згоряння негорючих речовин $\Delta H_{z.}^0(\text{CO}_2)_{z.}$, $\Delta H_{z.}^0(\text{H}_2\text{O})_{z.}$, $\Delta H_{z.}^0(\text{O}_2)_{z.}$ приймаються рівними нулю [8]. Після спрощення остаточне рівняння для визначення теплового ефекту утворення соняшникової олії має вигляд:

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{сон.олія}) = 57 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{CO}_2)_{z.} + 52 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{H}_2\text{O})_{p.} - \Delta H_{z.}^0(\text{сон.олія}); \quad (8)$$

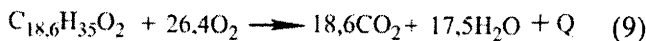
$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{CO}_2)_{z.} = -393,51 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{H}_2\text{O})_{z.} = -242,2 \text{ кДж/моль} [5];$$

$$\Delta H_{z.}^0(\text{сон.олія}) = -32982,46 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{сон.олія}) = (-56 \cdot 393,51 - 50,2 \cdot 242,2) + 32414,55 = -1780,45 \text{ кДж/моль.}$$

Таким же чином розраховується тепловий ефект метилових ефірів (біодизелю), виходячи з рівняння згоряння метилового ефіру:



$\text{C}_{18,6}\text{H}_{35}\text{O}_2$ – наближена середня формула біодизелю.

Виходячи з даного термохімічного рівняння (9), при згорянні 1 кг біодизелю виділяється 37,319 МДж тепла.

Виходячи з матеріального балансу технологічного процесу переестерифікації соняшникової олії, середня молекулярна маса біодизелю дорівнює 290,15 г/моль [6].

$$n = \frac{1000}{294,52} = 3,436 \text{ моль.}$$

за пропорцією:

$$3,436 \text{ моль} \rightarrow 37319 \text{ кДж}$$

$$1 \text{ моль} \rightarrow x \text{ кДж}$$

$$x = \frac{37319 \cdot 1}{3,436} = 10861,18 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{біод.}) = 18,6 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{CO}_2)_{z.} + 17,5 \cdot \Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{H}_2\text{O})_{z.} - \Delta H_{z.}^0(\text{мет.эф.});$$

$$\Delta H_{z.}^0(\text{мет.эф.}) = -10861,18 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{утв.}}^0(\text{біод.}) = (-18,6 \cdot 393,51 - 17,5 \cdot 242,2) + 10861,18 = -696,61 \text{ кДж/моль.}$$

Використовуючи вищенаведену методику, розраховали теплові ефекти всіх речовин реакції переестерифікації, враховуючи значення вищих теплот згоряння соняшникової олії та біодизелю. Відмінністю даної методики є те, що теплоти утворення даних речовин розраховували за формулами (5)-(8) за умови утворення H_2O у вигляді рідини.

Знаючи теплові ефекти всіх речовин (табл. 2, 3), які приймають участь у реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом, знайдемо тепловий ефект даної реакції, використовуючи формулу (2).

Таблиця 2. Розрахункові значення теплот утворення речовин, кДж/моль

Речовина	$\Delta H^0_{утв.}$, кДж/моль		Похибка, %
	за вищими теплотами згоряння	за нижчими теплотами згоряння	
Соняшникова олія	-1691,34	-1780,45	5
Біодизель	-670,91	-696,61	3,7

Таблиця 3. Стандартні значення теплот утворення речовин, кДж/моль

Речовина	$\Delta H^0_{утв.}$, кДж/моль
Гліцерин	-659,4
Метанол	-238,7

$$\Delta H_{x.p.} = (\Delta H^0_{утв.}(гліц.)_p + 3 \cdot \Delta H^0_{утв.}(біод.)_p) - (\Delta H^0_{утв.}(сон.олія) + 3 \cdot \Delta H^0_{утв.}(мет.сп.)_p);$$

$$\Delta H^0_{x.p.}(\text{за нижчою теплоотою згоряння}) = (-659,4 - 3 \cdot 696,61) - (-1780,45 - 3 \cdot 238,7) = -252,68 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H^0_{x.p.}(\text{за вищою теплоотою згоряння}) = (-659,4 - 3 \cdot 670,91) - (-1691,34 - 3 \cdot 238,7) = -264,69 \text{ кДж/моль.}$$

Вищерозраховані теплові ефекти реакції переестерифікації з урахуванням вищих та нижчих теплот згоряння біодизеля та соняшникової олії майже однакові, а відносна похибка складає 4,5%.

Таким чином, тепловий ефект реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом дорівнює $-252,68 \pm 12$ кДж/моль. Знак "-" дає підтвердження тому, що дана реакція є екзотермічною.

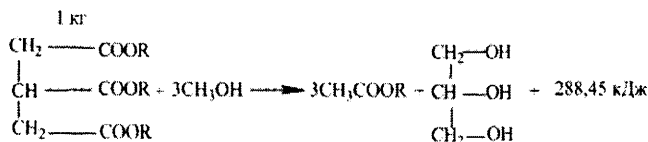
Для перерахунку на одиницю маси соняшникової олії визначимо наступну пропорцію:

$$0,876 \text{ кг} \rightarrow 252,68 \text{ кДж}$$

$$1 \text{ кг} \rightarrow x \text{ кДж}$$

$$x = \frac{252,68 \cdot 1}{0,876} = 288,45 \text{ кДж.}$$

Згідно з наведеними розрахунками, запишемо термохімічне рівняння переестерифікації соняшникової олії:



Отримані в результаті розрахунків дані дають можливість зробити висновок про те, що реакція

переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом є екзотермічною, а кількість теплоти, яка виділяється внаслідок перебігу даної реакції, дорівнює $+288,45$ кДж на 1 кг соняшникової олії.

Висновки: 1. Запропоновано алгоритм розрахунку теплового ефекту реакції переестерифікації соняшникової олії метиловим спиртом на основі застосування вищих та нижчих теплот згоряння речовин, які приймають участь у даній реакції.

2. Встановлено, що реакція переестерифікації соняшникової олії є екзотермічною, а її тепловий ефект дорівнює $-252,68 \pm 12$ кДж/моль.

3. Наведено термохімічне рівняння реакції переестерифікації соняшникової олії та розраховано кількість тепла, яка виділяється внаслідок перебігу даної реакції і дорівнює $+288,45$ кДж.

1. Мухленов И.П., Авербух А.Я., Тумаркина Е.С., Фурмер И.Э. и др. Общая химическая технология: Учеб. Для химико-техю спец. Вузов. В 2-х т. Т. 1: Теоретические основы химической технологии; под ред. И. П. Мухленова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. Шк., 1984. – 256 с.

2. Астрелін І.М., Запольський А.К., Супрунчук В.І., Прокоф'єва Г.М. Технологія процесів виробництв неорганічних речовин : Навч. Посібник / [За ред. Запольського А. К.] – К.: Вища школа, 1992. – 397 с.

3. Лозицкий Д.Н., Соколов Б.А. Альтернативное котельное топливо: энергетическое использование биологического топлива в промышленных котельных установках // Энергослужба предприятия. – 2008. – № 2. – С. 38–41.

4. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 416 с.

5. Григоров О.Н., Позин М.Е., Порай-Кошиц Б.А., Рабинович В.А. и др. Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. Т. 2; под ред. Никольского Б. П. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Изд-во "Химия", 1967. – 1168 с.

6. Будько М.О. Методика розрахунку об'єму реактора переестерифікації рослинних олій періодичної дії // Відновлена енергетика. – 2011. – № 3. – С. 78–82.

7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для хим.-технол. спец. вузов / Под ред. А.Г. Стромберга. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.

8. Физическая энциклопедия. Под ред. А.М. Прохорова. Т.5. – М.: Большая Российская энциклопедия. – 1998. – 81 с.

9. Беликов С.Е. Водозабор // Теоретические основы. Бытовые отопительные котлы / Под ред. Беликов С.Е. — М.: Аква-Терм, 2008. — С. 6-9. — 352 с.

10. Семенов В.Г., Черненко С.М. Визначення нижчої теплоти згоряння біодизельного палива за хроматографічними даними // Вісник Кремен. держ. університету ім. М. Остроградського. Наукові праці КДУ ім. М. Остроградського. – Кременчук: КДУ ім. М. Остроградського. – 2010. – Вип. 2/2010 (61) Частина 1. – С. 87 – 91.