

文章编号: 0254-0096(2020)05-0204-07

生物柴油臭氧氧化裂解的传质-反应动力学

聂 勇, 叶诗林, 梁晓江, 解庆龙, 卢美贞, 计建炳

(浙江工业大学化学工程学院, 中国石油和化学工业联合会生物柴油技术工程实验室,
浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 杭州 310014)

摘 要: 提出以生物柴油为原料臭氧氧化裂解制备壬二酸单甲酯的新工艺。在双搅拌釜中, 从乙酸、丙酸、己酸、壬酸 4 种溶剂中筛选出乙酸作为反应溶剂; 进一步研究该工艺两步气液反应的传质-反应动力学。结果表明: 两步气液反应的传质-反应动力学区域均为快速拟一级反应区域; 在 $T=305\text{ K}$ 下, 第 1 步臭氧氧化反应的二级反应速率常数 $k_2=1.39\times 10^4\text{ m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{s})$, 增强因子 E 与液相双键浓度 C_{BL} 的关系为 $E=427.16C_{\text{BL}}^{1/2}$, $R^2=0.98$; 在 $T=363\text{ K}$ 下, 第 2 步臭氧氧化物氧化裂解反应的二级反应速率常数 $k_2=3.87\times 10^4\text{ m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{s})$, 增强因子 E 与液相臭氧氧化物浓度 C_{BL} 的关系为 $E=359.44C_{\text{BL}}^{1/2}$, $R^2=0.99$ 。

关键词: 生物柴油; 臭氧; 传质; 反应动力学; 壬二酸单甲酯; 双搅拌釜

中图分类号: TQ021.5

文献标志码: A

0 引 言

生物柴油以其环境友好性和可再生性成为世界各国的研究热点^[1]。目前生物柴油产品链较短, 开发高附加值的下游产品具有重要意义。生物柴油经高真空精馏可分离得到十六碳和十八碳甲酯^[2], 十八碳甲酯中不饱和甲酯含量高达 80%~90%, 主要由油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯组成, 3 种不饱和十八碳甲酯均可臭氧氧化裂解制备壬二酸单甲酯。壬二酸单甲酯是一种重要的油脂化工中间体, 广泛应用于医药和香料化学品的合成^[3]。Brunow 等^[4]以壬二酸为原料, 先甲酯化后选择性水解得到壬二酸单甲酯。艾买提江等^[5]以油酸甲酯为原料, 臭氧氧化裂解得到壬二酸单甲酯。Angela 等^[6]以 $\text{O}_2/\text{醛}$ 作为氧化体系, 氧化钽或钽酸钾催化裂解油酸甲酯得到壬二酸单甲酯。Arno 等^[7]以过氧化氢作为氧化剂, 钨催化氧化裂解油酸甲酯得到壬二酸单甲酯。

然而, 直接以生物柴油中十八碳混合甲酯(简称为生物柴油)为原料制备壬二酸单甲酯的研究鲜见报道。本文提出以生物柴油为原料臭氧氧化裂解制备壬二酸单甲酯的新工艺, 拟在双搅拌釜中, 从乙酸、丙酸、己酸、壬酸 4 种反应溶剂中筛选出最优的反应溶剂; 进一步在最优溶剂条件下研究该工艺的两步气液反应的传质-反

应动力学, 获取相关动力学数据。以为生物柴油臭氧氧化裂解制备壬二酸单甲酯的工业化应用提供理论基础与设计依据。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

生物柴油([C18:1(39.83%)、C18:2(45.23%)、C18:3(4.34%)], 宁波杰森绿色能源科技有限公司), 冰醋酸(AR, 上海凌峰化学试剂有限公司), 丙酸(AR, 阿拉丁试剂有限公司), 己酸(AR, 阿拉丁试剂有限公司), 壬酸(AR, 阿拉丁试剂有限公司), 碘化钾(AR, 西陇化工股份有限公司), 硫代硫酸钠(AR, 杭州萧山化学试剂厂)。

臭氧发生器(杭州金海电子电器有限公司), 双搅拌釜 JCH-501(华东理工大学), 气相色谱仪 GC9790(福立分析仪器有限公司), 静音空气泵 KF-SF(杭州德克尔实验设备有限公司), 液相色谱仪 LC-20AT(日本 Shimadzu 公司)。

1.2 实验装置及流程

实验装置流程如图 1 所示, 采用双搅拌釜测定生物柴油臭氧氧化裂解过程的传质-反应动力学, 其外形结

收稿日期: 2017-10-18

基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划(2014AA022103)

通信作者: 聂 勇(1976—), 男, 博士、教授, 主要从事生物柴油生产技术与下游产品开发方面的研究。ny_zjut@zjut.edu.cn

构尺寸为 $\Phi 8.0\text{ cm} \times 15.5\text{ cm}$, 测定过程双搅拌釜内有效气-液相界面面积为 0.00264 m^2 。

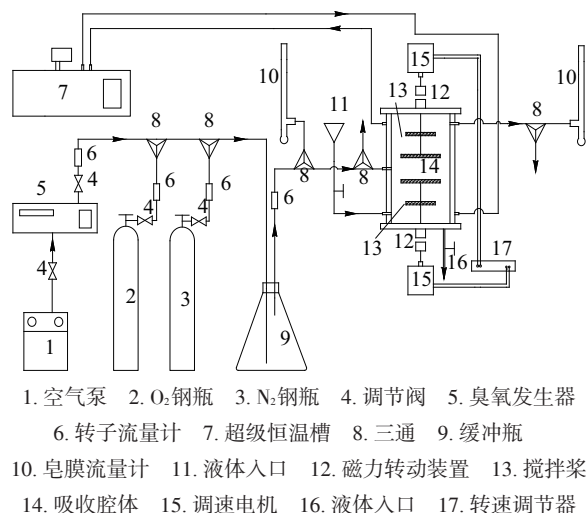


图1 生物柴油臭氧氧化裂解实验流程图

Fig. 1 Experimental flow diagram for ozonolysis and oxidative cracking of biodiesel

臭氧氧化反应动力学测定: 打开空气泵及臭氧发生器, 调整电压为 220 V , 控制气体流量为 300 mL/min , 稳定 30 min ; 将 200 mL 双键浓度为 0.50 mol/L 的乙酸生物柴油溶液预热后加入到双搅拌釜内, 循环水浴恒温 305 K , 通入臭氧并开始计时; 测定臭氧进出口浓度和溶液过氧化值。

臭氧氧化物氧化裂解反应动力学测定: 打开 N_2 瓶及空气泵, 调整空气流量为 200 mL/min , N_2 流量为 2 L/min , 两股气体经缓冲瓶预混; 将上一步获得的 200 mL 臭氧氧化物浓度为 0.60 mol/L 的乙酸臭氧氧化物溶液预热后加入双搅拌釜内, 循环水浴恒温 363 K , 通入 O_2 并开始计时; 测定 O_2 进出口浓度和溶液过氧化值。

1.3 分析方法

臭氧浓度由碘量法^[8]测定。臭氧氧化物由过氧化值法测定, 参照文献^[9]方法: 准确称取试样 $0.50\sim 1.00\text{ g}$ 于 250 mL 碘量瓶中; 用 10 mL 三氯甲烷和 15 mL 乙酸使试样完全溶解, 加入 5 mL 饱和碘化钾溶液后迅速盖好盖子, 并轻轻振摇 0.5 min , 在 $15\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 避光静置 5 min , 取出, 加入 50 mL 蒸馏水, 立即用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色, 加 $2\sim 3$ 滴 0.5% 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色消失, 同时进行空白试验。

O_2 浓度由气相色谱法测定。气相色谱条件为: 色谱柱为 13X 分子筛($\text{OD } 3\text{ mm} \times \text{ID } 2\text{ mm} \times 2\text{ m}$), 检测器为

TCD, 载气为高纯 H_2 , 流量 30 mL/min , 柱箱温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 检测器温度 $110\text{ }^\circ\text{C}$, 进样器温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

氧化裂解产物由液相色谱法测定。液相色谱条件为: 色谱柱为 SilGreen C18 ($250\text{ mm} \times 4.6\text{ mm}, 5\text{ }\mu\text{m}$), 流速 0.40 mL/min , 柱温 $35\text{ }^\circ\text{C}$, 进样体积 $20\text{ }\mu\text{L}$, 检测波长 210 nm , 流动相为乙醇: 0.01 mol/L 磷酸二氢钾(用磷酸调节 pH 值为 2.55) 体积比为 $65:35$, 使用前用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤。

2 结果分析与讨论

2.1 溶剂的选择

在臭氧氧化裂解反应过程中, 合适的溶剂一方面可起到稀释作用, 避免臭氧氧化物浓度过高, 发生爆炸危险^[10], 另一方面也能使反应混合物保持较低粘度, 有利于臭氧的吸收与分散。本文首先考察乙酸、丙酸、己酸、壬酸4种溶剂对臭氧吸收速率的影响, 结果如图2所示。臭氧在4种溶剂的生物柴油溶液中吸收速率从优到差依次为乙酸、丙酸、己酸、壬酸溶液。

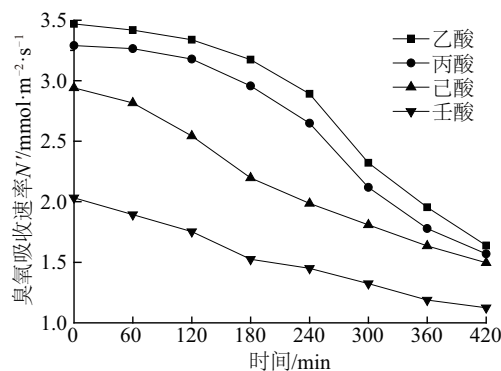


图2 臭氧在不同溶剂生物柴油溶液中的吸收速率

Fig. 2 Absorption rate of ozone in biodiesel mixed with different solvents

在此基础上考察相同时间不同溶剂生物柴油溶液对臭氧吸收量的影响, 结果如图3所示。相同时间内臭氧在乙酸生物柴油溶液中吸收量最大。最后比较相同反应时间不同溶剂生物柴油溶液中的过氧化值, 结果如表1所示。在乙酸生物柴油溶液中的过氧化值明显高于丙酸、己酸、壬酸溶液, 其中的双键臭氧化比率更高。由此可知, 乙酸作为臭氧氧化反应溶剂, 较丙酸、己酸、壬酸具有更好的臭氧溶解性与传质性能, 有利于臭氧化反应的进行。因而, 本文选择乙酸作为溶剂, 进一步研究生物柴油臭氧氧化与 O_2 裂解两步气液反应的宏观传质-反应动力学。

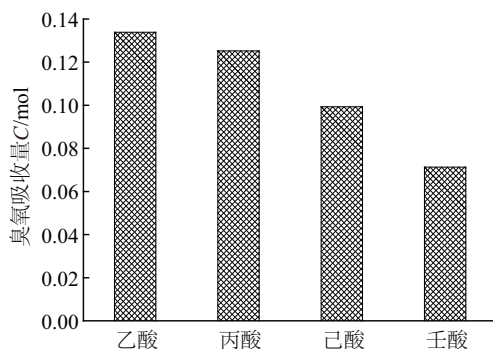


图3 臭氧在不同溶剂生物柴油溶液中的吸收量

Fig. 3 Absorption capacity of ozone in biodiesel mixed with different solvents

表1 不同溶剂生物柴油溶液中的过氧化值

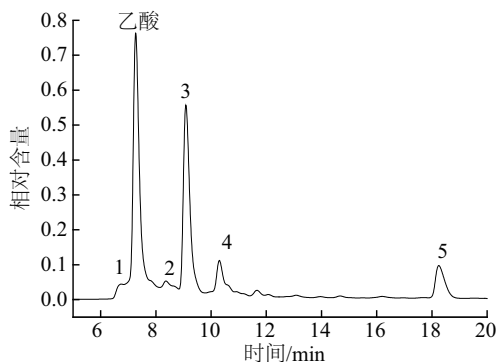
Table 1 Peroxide value of biodiesel mixed with different solvents

10 ⁻⁴ mol/g			
乙酸	丙酸	己酸	壬酸
6.48	5.89	4.83	3.55

注:反应时间为 420 min。

2.2 反应机理探究

为明确生物柴油臭氧化裂解反应机理,对裂解产物的定性分析尤为关键。本文以乙酸为溶剂,生物柴油/乙酸质量比为 1:4 的混合溶液作为臭氧化裂解对象,对裂解产物进行液相色谱分析,经与标样谱图对比,产物分布如图 4 所示。



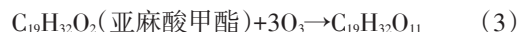
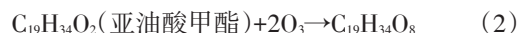
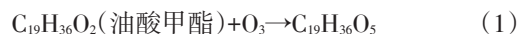
1. 丙二酸 2. 丙酸 3. 壬二酸单甲酯 4. 己酸 5. 壬酸

图4 生物柴油臭氧化裂解反应产物分布

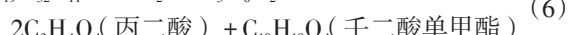
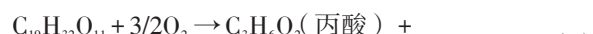
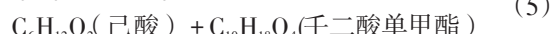
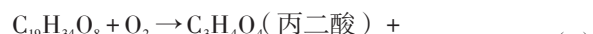
Fig. 4 Product distribution of ozonolysis and oxidative cracking of biodiesel

由图 4 可知,产物峰中除主产物壬二酸单甲酯外,还有壬酸、己酸,少量丙二酸、丙酸。结合 Criegee 臭氧化裂解反应机理^[11-13],可推出生物柴油中十八碳甲酯双键的臭氧化裂解反应过程,其臭氧化反应的方程式

可表示为:



臭氧化物与氧气裂解反应的方程式可表示为:



上述裂解机理可很好地诠释图 4 中裂解产物的分布情况。谱图中壬二酸单甲酯峰最高,原因是:3 种不饱和十八碳脂肪酸甲酯的裂解反应(式(4)~式(6))均能裂解产生壬二酸单甲酯;壬酸和己酸峰高相近,其原因是:壬酸和己酸分别由油酸甲酯裂解反应(式(4))和亚油酸甲酯裂解反应(式(5))获得,由于生物柴油原料中两者浓度相近(约 40%),裂解产生的壬酸和己酸浓度相近,峰高也相近;产物中丙酸峰高较低,其原因是:丙酸是由亚麻酸甲酯裂解反应(式(6))产生,而亚麻酸甲酯含量在生物柴油原料中含量本身较低,因而其浓度也低,峰高也相应低;产物中丙二酸峰高也较低,虽然可通过裂解反应(式(4)、式(5))同时产生,但由于丙二酸极不稳定,受热易分解为 CO₂ 和乙酸^[14],因而在裂解产物中浓度较低,峰高也低。

在 2.1 节溶剂筛选过程中,选择裂解产物乙酸、丙酸、己酸和壬酸作为溶剂筛选对象,其原因是:产物作为反应溶剂,无需引入新溶剂,简化后续产物分离。

2.3 反应动力学区域的确定

生物柴油臭氧化裂解制备壬二酸单甲酯包括两步气液传质-反应,根据文献中动力学区域的确定方法^[15],对生物柴油第 1 步臭氧化反应的动力学区域确定进行实验,结果如表 2 所示。由表 2 可知,液相体积 V_L 和液相搅拌速度 n_L 变化对臭氧气体吸收速率影响很小,而改变液相主体中反应物双键浓度 C_{BL} ,吸收速率随之变化明显,因而可确定:在实验条件下,生物柴油臭氧化反应的动力学区域为快速拟 m 级反应。

同理,按上述方法来确定第 2 步臭氧化物氧气氧化裂解反应的动力学区域,实验结果如表 3 所示。由表 3 可知,生物柴油臭氧化物溶液体积 V_L 和液相搅拌速度 n_L 变化对氧气吸收速率影响很小,而改变液相主体中反应物臭氧化合物浓度 C_{BL} ,吸收速率随之变化明显,因而可确定:在实验条件下,臭氧化物氧气氧化裂解

反应的动力学区域也为快速拟 m 级反应。

表2 生物柴油臭氧氧化反应动力学区域的确定

Table 2 Determination of zone of mass transfer and reaction kinetics for ozonolysis of biodiesel

变量	变量值	吸收速率/ $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
V_i/mL	100	1.1757×10^{-7}
	200	1.1759×10^{-7}
$n_i/\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	70	1.1756×10^{-7}
	120	1.1759×10^{-7}
$C_{\text{BL}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.50	1.1759×10^{-7}
	0.25	8.8274×10^{-8}

注: 实验条件为 $T=305 \text{ K}$, $p_m=180 \text{ Pa}$, $C_{\text{BL}}=0.50 \text{ mol/L}$, $n_i=70 \text{ r/min}$, $V_i=200 \text{ mL}$ 。

表3 臭氧氧化物氧气裂解反应动力学区域的确定

Table 3 Determination of zone of mass transfer and reaction kinetics for oxidative cracking of ozonide

变量	变量值	吸收速率/ $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
V_i/mL	100	7.7542×10^{-7}
	200	7.7546×10^{-7}
$n_i/\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	70	7.7544×10^{-7}
	120	7.7546×10^{-7}
$C_{\text{BL}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.60	7.7546×10^{-7}
	0.30	5.2966×10^{-7}

注: 实验条件为 $T=363 \text{ K}$, $p_m=800 \text{ Pa}$, $C_{\text{BL}}=0.60 \text{ mol/L}$, $n_i=70 \text{ r/min}$, $V_i=200 \text{ mL}$ 。

2.4 反应级数及反应速率常数的确定

两步气-液反应中, 与 O_3 及 O_2 的界面浓度 C_i 相比, 液相主体中双键或臭氧氧化物的浓度 C_{BL} 足够大, 在反应过程中可认为 C_{BL} 基本不变, 因此两步反应的反应速率可表示为:

$$R = k_2 C_{\text{B}} C_i \approx k_2 C_{\text{BL}} C_i = k_1 C_i \quad (7)$$

式中, k_1 ——拟一级反应速率常数, $k_1 = k_2 C_{\text{BL}}$; k_2 ——二级反应速率常数。

根据 Danckwerts 理论, 对于快速拟 m 级反应的传质速率可表示为^[15]:

$$N' = \sqrt{2k_{m+1} D C_i^{m+1} C_{\text{BL}} / (m+1)} \quad (8)$$

式中, N' ——传质速率; k_{m+1} ——反应速率常数; D ——扩散系数; m ——反应级数。

依据上述快速拟 m 级反应的传质速率方程, 确定反应级数和反应速率常数前需确定气相溶质的界面浓度 C_i 。应用界面上的相平衡关系式和传质速率关系式, 可得到界面浓度 C_i 为:

$$C_i = H(p_G - \frac{N'}{k_G}) \quad (9)$$

式中, H ——溶解度系数; p_G ——溶质气体在气相主体中的分压; k_G ——气相传质系数。

采用文献[16-17]提出的气液两相传质分传质系数与搅拌桨转速的经验关联式得到本实验气相传质系数 $k_{G,\text{O}_3} = 8.11 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (305 K), $k_{G,\text{O}_2} = 1.11 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (305 K); 液相传质分传质系数 $k_{L,\text{O}_3} = 2.36 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ (363 K), $k_{L,\text{O}_2} = 5.28 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ (363 K)。

在双搅拌釜反应器中, 当气相搅拌速度为 120~800 r/min、液相搅拌速度为 100~187 r/min 时, 其串联全混流反应器的级数均接近 1^[15]。本研究中, 气相和液相搅拌桨转速分别设置为 300、120 r/min, 气液两相均近于全混状态, 因而可将搅拌釜的气相出口组成作为釜内气相的主体浓度, 即有 $p_G = p_{\text{OUT}}$ 。

对于一定初始浓度的液相反应物, 改变 O_3 、 O_2 进口浓度, 测得 O_3 、 O_2 出口浓度, 通过物料衡算可得到相应的吸收速率 N' , 从而根据式(9)确定 O_3 、 O_2 的界面浓度 C_i 。图 5 分别示出两步反应过程中 O_3 界面浓度和 O_2 界面浓度对吸收速率的影响。

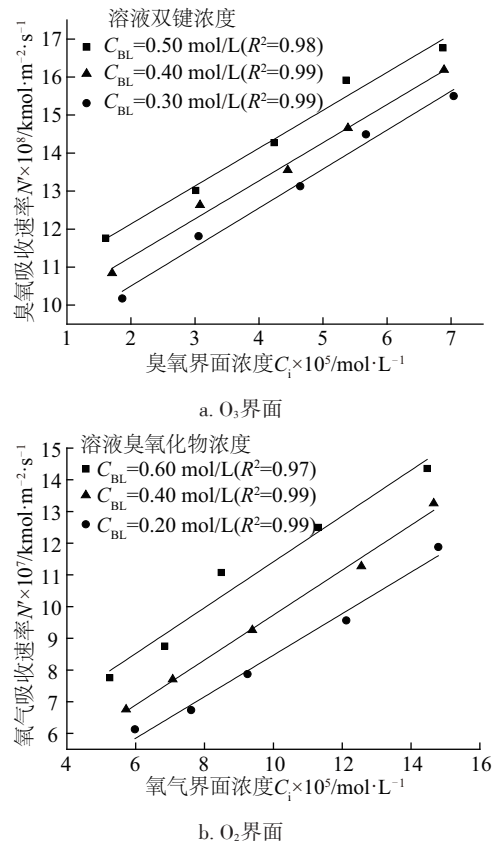


图5 臭氧/氧气界面浓度对氧气吸收速率的影响

Fig. 5 Effect of O_3/O_2 interfacial concentration on absorption rate of O_3/O_2

从图 5 可知,两步气液反应中吸收速率与气体界面浓度均呈线性关系,即 $N' \propto C_i$,表明两步反应均为快速拟一级反应,则式(8)中 $m=1$ 。由此可得到实验条件下生物柴油与臭氧反应的平均二级反应速率常数 $k_2=1.39 \times 10^4 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$,臭氧化物与 O_2 反应的平均二级反应速率常数 $k_2=3.87 \times 10^4 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$ 。与本研究团队前期测定脂肪酸^[18](油酸)臭氧化裂解过程相比,生物柴油(脂肪酸甲酯)臭氧化裂解两步反应的二级反应速率常数具有相同数量级(如表 4 所示),也表明脂肪酸的甲酯化对油脂臭氧化裂解反应过程的影响较小。

表 4 二级反应速率常数的比较

Table 4 Comparison of k_2 for two processes

反应条件	壬二酸单甲酯	壬二酸 ^[18]
O_3 氧化(305 K)	1.39×10^4	2.32×10^4
O_2 裂解(363 K)	3.87×10^4	2.06×10^4

2.5 反应动力学区域的确定

化学吸收过程中,研究增强因子 E 对反应器的设计尤为关键。 E 体现化学反应对传质的影响,可表示为^[15]:

$$N' = Ek_L C_i \text{ 或 } E = N'/(k_L C_i) \quad (10)$$

由式(10)可得实验条件下的增强因子,本文中两步反应的增强因子实验值如图 6、图 7 所示。从图 6、图 7 可知,增强因子 E 均随液相主体反应物浓度 C_{BL} 的增加而增大;依据 Danckwerts 理论,利用式(8)对两步反应中 E 与 $C_{\text{BL}}^{1/2}$ 进行关联:生物柴油臭氧化反应中 $E=427.16C_{\text{BL}}^{1/2}$ ($R^2=0.98$);臭氧化物氧化裂解反应中 $E=359.44C_{\text{BL}}^{1/2}$ ($R^2=0.99$)。

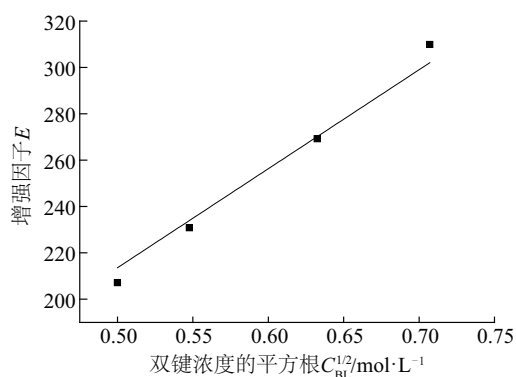


图 6 臭氧化过程增强因子与双键浓度的关系

Fig. 6 Correlation between enhancement factor and double bond concentration during ozonolysis reaction

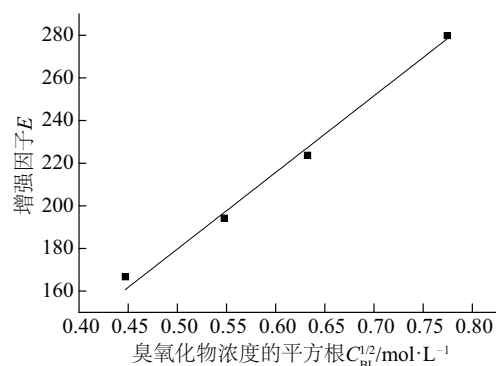


图 7 氧化裂解过程增强因子与臭氧化物浓度的关系

Fig. 7 Correlation between enhancement factor and ozonide concentration during oxidative cracking reaction

3 结 论

1)根据生物柴油的组成与结构特点,提出以生物柴油为原料臭氧化裂解制备壬二酸单甲酯的新工艺。

2)在双搅拌釜中,通过考察臭氧的溶解和传质性能,筛选出乙酸作为反应溶剂;基于对裂解产物的定性和半定量分析,提出生物柴油臭氧化裂解制备壬二酸单甲酯的反应机制。

3)在双搅拌釜中,通过实验确定生物柴油臭氧化裂解两步反应均为快速拟一级反应;在 $T=305 \text{ K}$ 下,臭氧化二级反应速率常数 $k_2=1.39 \times 10^4 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$,增强因子 E 与双键浓度 C_{BL} 的关系为 $E=427.16 C_{\text{BL}}^{1/2}$, $R^2=0.98$;在 $T=363 \text{ K}$ 下,臭氧化物氧化裂解的二级反应速率常数 $k_2=3.87 \times 10^4 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$,增强因子 E 与臭氧化物浓度 C_{BL} 的关系为 $E=359.44 C_{\text{BL}}^{1/2}$, $R^2=0.99$ 。

[参考文献]

- [1] DATTA A, MAMDAL B K. A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine [J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2016, 57: 799-821.
- [2] 余国艳, 聂勇, 吴昂山, 等. 生物柴油中 C16 甲酯与 C18 甲酯的减压精馏 [J]. 化学工程, 2011, 39(2): 6-9.
YU G Y, NIE Y, WU A S, et al. Vacuum distillation of C16 methylester and C18 methylester in biodiesel [J]. Chemical engineering, 2011, 39(2): 6-9.
- [3] LIN D, ZHANG J Y, SAYRE L. Synthesis of six epoxyketoctadecenoic acid (EKODE) isomers, their generation from nonenzymatic oxidation of linoleic

- acid, and their reactivity with imidazole nucleophiles [J]. *Journal of organic chemistry*, 2007, 72 (25): 9471-9480.
- [4] BRUNOW G, STICK R, SYRJANEN K. A synthesis of (z)-octadec-9-enedioic acid [J]. *Australian journal of chemistry*, 1995, 48(11): 1893-1897.
- [5] 艾买提江·萨伍提, 吾满江·艾力, 司马义·努尔拉. 臭氧氧化法制备壬二酸单甲酯[J]. *精细石油化工*, 2009, 26(3): 43-46.
- AMATJAN S, WU M J, ELI, ISMAYIL N. Synthesis of azelaic acid monomethyl ester [J]. *Speciality petrochemicals*, 2009, 26(3): 43-46.
- [6] ANGEL K, MICHAEL B, ANDREAS M. Catalytic cleavage of methyl oleate or oleic acid [J]. *European journal of lipid science and technology*, 2010, 112(1): 58-63.
- [7] ARNO B, NILS T, ANDREAS W. Efficient ruthenium-catalysed oxidative cleavage of methyl oleate with hydrogen peroxide as oxidant [J]. *RSC advances*, 2013, 3(1): 172-180.
- [8] CJ/T 322—2010, 水处理用臭氧发生器[S].
CJ/T 322—2010, Ozone generator for water and waste water treatment[S].
- [9] 李桂华, 钱向明, 毕艳兰. 油料油脂检验与分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 98-100.
- LI G H, QIAN X M, BI Y L. Oil and grease inspection and analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 98-100.
- [10] 王书谦. 臭氧氧化不饱和脂肪酸制备中长链二元羧酸的工艺研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2005.
- WANG S Q. Technique research on preparation mid-long chain dicarboxylic acids from ozonolysis unsaturated fatty acids[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2005.
- [11] BAILEY P S. Ozonation in organic chemistry [M]. New York: Academic Press, 1982.
- [12] MOISE T, RUDICH Y. Reactive uptake of ozone by aerosol-associated unsaturated fatty acids: kinetics, mechanism, and products [J]. *Journal of physical chemistry A*, 2002, 106(27): 6469-6476.
- [13] HUNG H M, PARISA A. Oxidation of oleic acid and oleic acid/sodium chloride (aq) mixture droplets with ozone: changes of hygroscopicity and role of secondary reactions [J]. *Journal of physical chemistry A*, 2007, 111(4): 620-632.
- [14] 刘旭, 李大铁, 卢冬梅, 等. 丙二酸的合成与应用[J]. *山东化工*, 2016, 45(4): 27-28, 36.
- LIU X, LI D T, LU D M, et al. Synthesis and application of malonic acid [J]. *Shandong chemical industry*, 2016, 45(4): 27-28, 36.
- [15] 谭天恩, 金一中, 骆有寿. 传质-反应过程[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1990: 5-90.
- TAN T N, JIN Y Z, LUO Y S. The process of mass transfer and reaction [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1990, 53-90.
- [16] 施耀. 利用工业废料在旋流板塔内烟气脱硫的基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1991.
- SHI Y. Flue gas desulfurization with industrial wastes in rotating-stream tray scrubber dissertation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 1991.
- [17] 吕碧洪. MEA/离子液体混合水溶液吸收CO₂的传质—反应机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- LYU B H. Mechanism of mass transfer with chemical reaction of CO₂ absorption into the mixed aqueous solution of MEA and ionic liquid [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [18] 聂勇, 金林刚, 宋一凡, 等. 双搅拌釜中油酸臭氧氧化裂解的传质-反应动力学[J]. *中国粮油学报*, 2014, 29(9): 69-72, 78.
- NIE Y, JIN L L, SONG Y F, et al. Mass transfer and reaction kinetics of oleic acid ozonolysis and oxidative cracking in double-stirred cell [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2014, 29(9): 69-72, 78.

MASS TRANSFER AND REACTION KINETICS FOR OZONOLYSIS AND OXIDATIVE CRACKING OF BIODIESEL

Nie Yong, Ye Shilin, Liang Xiaojiang, Xie Qinglong, Lu Meizhen, Ji Jianbing

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Biodiesel Engineering Lab of China Petroleum & Chemical Industry Federation, and Zhejiang Province Key Lab of Biofuel, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A new process of producing azelaic acid monomethyl ester by ozonolysis and oxidative cracking of biodiesel is proposed. In a double-stirred cell, acetic acid is selected as the reaction solvent from four solvents, acetic acid, propionic acid, caproic acid and nonanoic acid. The zones of mass transfer and reaction kinetics for the two steps of gas-liquid reaction involved in the process are studied. Results show that the zones of the mass transfer and reaction kinetics for the two steps are determined to be fast pseudo-first-order reaction zone. The second-order reaction rate constant k_2 for the first step of ozonolysis is $1.39 \times 10^4 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$ at 305 K, and the correlation equation for the enhancement factor E and double bond concentration in liquid phase $C_{\text{BL}}^{1/2}$ is as follows: $E=427.16 C_{\text{BL}}^{1/2}$, $R^2=0.98$. The second-order reaction rate constant k_2 of the second step of oxidative cracking is $3.87 \times 10^4 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$ at 363 K, and the correlation equation for the enhancement factor E and ozonide concentration in liquid phase $C_{\text{BL}}^{1/2}$ is as follows: $E=359.44 C_{\text{BL}}^{1/2}$, $R^2=0.99$.

Keywords: biodiesel; ozone; mass transfer; reaction kinetics; azelaic acid monomethyl ester; double-stirred cell