

УДК 620.95

Дубровін В.О.

Драгнєв С.В.

(Національний університет біоресурсів і природокористування України)

ОБҐРУНТУВАННЯ АДАПТИВНОГО ПРОЦЕСУ І ПАРАМЕТРІВ РЕАКТОРА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛОВИХ ЕФІРІВ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

Обоснованы пути повышения эффективности этерификации растительных масел за счет установления рациональных конструктивно технологических параметров и режимов работы реактора периодического действия с лопастным смесителем.

Ways of transesterification efficiency increasing of vegetable oils by establishment of rational construction and technological parameters as well as operations modes of batch-type reactor with a blade mixer are resulted.

Вступ

Підвищення цін на енергоресурси та погіршення екологічного стану навколишнього середовища внаслідок зростаючого споживання викопних видів палива спонукають людство до використання біомаси на енергетичні потреби. Аграрний комплекс є основною галуззю, що виробляє біомасу. Майже 70% енергії з відновлюваних джерел можливо сформувати за рахунок продукції сільськогосподарського походження. З кожного поля щорічно можна збирати два врожаї, а саме: продовольчий і енергетичний із використанням біомаси в обсязі, що не перевищує 30%. За допомогою механічних, хімічних, термічних, біологічних або комплексних технологічних процесів біомасу в умовах агропромислових підприємств на новітньому обладнанні трансформують у газове (біогаз), рідке (дизельне біопаливо і біоетанол) чи тверде (паливні брикети, гранули із соломи тощо) біопалива.

Відповідно до вимог Європейського Союзу щодо сприяння використанню енергії відновлюваних джерел (Директива 2009/28/ЄС від 23 квітня 2009 р.), частка даних джерел енергії в структурі енергоспоживання країн - членів ЄС повинна складати 10% до кінця 2020 року. Таким чином, Україна, яка орієнтує свій зовнішньополітичний курс в напрямку інтеграції з ЄС, повинна виробляти й споживати до 2020 року понад 620 тис. тон біопалив. Відповідно до Програми розвитку виробництва дизельного біопалива, яка прийнята Постановою Уряду України № 1774 від 22 грудня 2006 року, повинно вироблятися близько 623 тис. т. в рік дизельного біопалива. Це дозволить зменшити щорічний імпорт нафти на 1,88 млн. т. За експертними оцінками у 2008 р. в Україні вироблено близько 40 тис. тонн дизельного біопалива, проте його якість і кількість при переробці ріпакового й іншого олійного насіння не відповідає кращим світовим аналогам через відсутність комплексних досліджень процесів естерифікації, не обумовленість конструктивно-технологічних параметрів і режимів роботи реакторів тощо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Ефективність переробки біомаси в енергетичну продукцію досягається лише за раціональних параметрів технологічних процесів і машин для АПК, які здійснюють конверсію біосировини. Основним обладнанням при виробництві дизельного біопалива є реактори, а визначальним технологічним процесом – естерифікація рослинних олій у метилові ефіри жирних кислот [1, 2]. Тому формалізація зв'язків між параметрами обладнання та параметрами процесу, адаптивних до наявної сировини, дозволять підвищити ефективність та показники якості метилових ефірів рослинних олій при виробництві дизельного біопалива.

На основі попереднього аналізу результатів відомих наукових досліджень процесу естерифікації рослинних олій розчином лужного каталізатора КОН у метанолі [3, 4, 5] встановлено доцільність визначення раціональних технологічних параметрів цього процесу,

адаптивного до типової для України олійної сировини; оцінки якості та ефективності виробництва дизельного біопалива при мінімізації енергетичних витрат на перемішування; обґрунтування інженерних методів розрахунку конструктивно-технологічних параметрів та режимів роботи реактора естерифікації із лопатевим змішувачем, що забезпечували б більш високий вихід метилових ефірів жирних кислот.

Мета дослідження

Підвищення ефективності естерифікації рослинних олій шляхом встановлення раціональних конструктивно-технологічних параметрів і режимів роботи реактора періодичної дії з лопатевим змішувачем.

Результати досліджень

При визначенні особливостей конструкції реактора естерифікації враховано необхідність перемішування складових реагентів без застійних зон, забезпечення безперешкодного осадження гліцеринової фази та періодичного зливання кінцевих продуктів, його загальний вигляд подано на рис. 1.

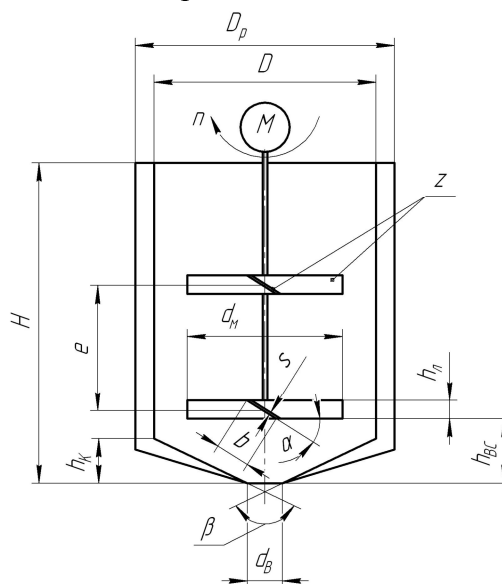


Рис. 1. - Загальний вигляд реактора естерифікації із лопатевим змішувачем, де: D – діаметр реактора; D_p – діаметр сорочки; H – висота реактора; β – кут при вершині конічного днища; d_m – діаметр змішувача; h_l – висота лопаті змішувача; b – ширина лопаті; α – кут нахилу лопаті змішувача до горизонту; $h_{вс}$ – висота встановлення змішувача; h_k – висота конусної частини реактора; d_B – діаметр зливного патрубку реактора; e – відстань між ярусами лопатей; z – кількість лопатей на одному ярусі; V_p – об'єм реактора; n – частота обертання вала змішувача

Висоту реактора естерифікації за умови компонування сировини і каталізатора у попередньо обґрунтованих співвідношеннях, які одержано шляхом моделювання адаптивного процесу естерифікації рослинних олій [6], можна визначити за формулою:

$$H = \frac{5}{\pi} \cdot V_{ол} \cdot \left(1 + \left(\frac{192,24}{M_{ол}} + 0,015\right) \cdot \rho_{ол} \cdot \frac{1}{\rho_m}\right) \cdot \frac{1}{D^2} + h_k - \frac{h_k}{3 \cdot D^2} \cdot (D^2 + d_B^2 + D \cdot d_B) \quad (1)$$

де $V_{ол}$ – об'єм рослинної олії одного циклу естерифікації, м³; $M_{ол}$ – молярна маса рослинної олії, г/моль; $\rho_{ол}$ – густина рослинної олії, кг/м³; ρ_m – густина розчину лужного

каталізатора у метанолі, кг/м^3 ; D – діаметр реактора, м; h_k – висота конусної частини реактора, м; d_B – діаметр вихідного патрубку реактора, м.

За умови рівномірного зливання гліцеринової та ефірної фаз (рис. 2) обґрунтовано раціональні конструктивно-технологічні параметри нижньої частини реактора естерифікації періодичної дії.

Оскільки швидкості у перерізах 3–3 та 4–4 співвідносяться обернено пропорційно щодо відношення площ цих перерізів, з врахуванням початкової швидкості витікання гліцеринової фази отримаємо залежність для визначення швидкості в перерізі 3-3:

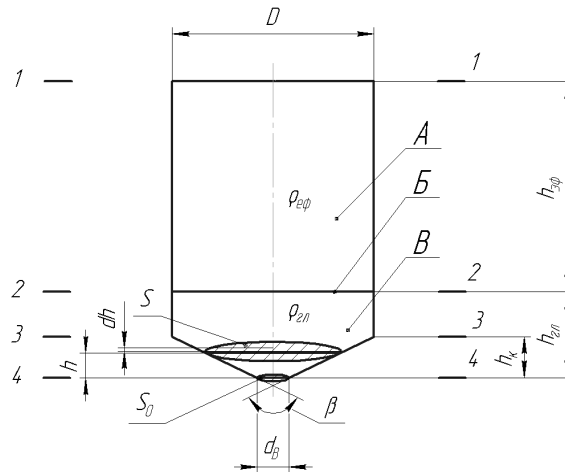


Рис. 2. - Схема розміщення кінцевих продуктів процесу естерифікації у реакторі, де: А – ефірна фаза; Б – поверхня розділення фаз; В – гліцеринова фаза; $h_{гл}$ – висота гліцеринової фази; $h_{эф}$ – висота ефірної фази; d_B – діаметр зливного патрубка реактора; h_k – висота конусної частини реактора; S – площа перерізу реактора; S_0 – площа перерізу зливного патрубка; h – висота реактора площею перерізу S

$$v_3 = k_2 \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot H_1} \cdot \left(\frac{d_B}{D}\right)^2 \quad (2)$$

де k_2 – коефіцієнт швидкості, який характеризує співвідношення між витіканням реальної та ідеальної рідин; g – прискорення вільного падіння, м/с^2 ; H_1 – висота робочого середовища у реакторі, дорівнює сумі висот гліцеринової та ефірної фаз, м.

Використавши рівняння Бернуллі, підставивши втрати напору на тертя у формулу (2), одержимо рівняння для визначення коефіцієнта швидкості k_2 :

$$\frac{1}{\rho_4} \cdot \left(\frac{(v_4 - v_3) \cdot v_4 \cdot \rho_{зл}}{g} - \frac{D - d_B}{2 \cdot \text{tg} \frac{\beta}{2}} \cdot \rho_{зл} + \frac{v_3^2}{2g} \cdot \rho_3 \right) - \frac{v_4^2}{2g} =$$

$$= \frac{64 \cdot \mu_{зл}}{v_4 \cdot d_B \cdot \rho_{зл}} \cdot \frac{\left(1 - \left(\frac{D}{d_B}\right)^4\right) \cdot \frac{v_3^2}{2 \cdot g}}{8 \cdot \sin\left(\frac{\beta}{2}\right)}$$

де $\mu_{гл}$ – динамічний коефіцієнт в'язкості гліцеринової фази, Па·с.

З умови неперемішування гліцеринової та ефірної фаз знаходимо нерівність, що обмежує діаметр реактора естерифікації:

$$D > 6,15 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\rho_{зл}}{\mu_{зл}} \cdot k_2 \cdot \sqrt{g H_1} \cdot d_B^2.$$

На основі аналізу рекомендацій, що впливають з наукових досліджень попередників, та з урахуванням особливостей технологічного процесу естерифікації рослинних олій лужним каталізатором розроблено методику розрахунку конструктивно-технологічних

параметрів реактора естерифікації періодичної дії господарського типу з лопатевим змішувачем. Цю методику використано для розрахунку конструктивно-технологічних параметрів реактора естерифікації для ліній виробництва дизельного біопалива продуктивністю до 1 т/добу: об'єм реактора $V_p=0,475 \text{ м}^3$; діаметр $D=600 \text{ мм}$; висота $H=2000 \text{ мм}$; діаметр змішувача $d_m=400 \text{ мм}$; висота встановлення змішувача $h_{bc}=270 \text{ мм}$; кількість лопатей $z=2 \text{ од.}$; кут нахилу лопаті до горизонту $\alpha=30 \text{ град}$; кількість ярусів лопатей $e=4 \text{ од.}$

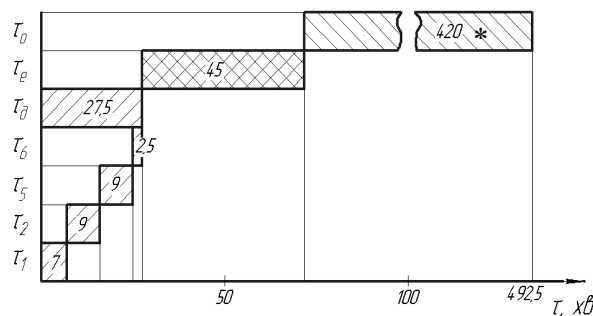
Тривалість роботи реактора технологічно обумовлена тривалостями: естерифікації, що встановлюється з моделі адаптивного процесу естерифікації; розділення гліцеринової та ефірної фаз (за формулою Адамара-Рибчинського щодо швидкості осадження крапель) та часом проходження додаткових процесів.

Тривалість додаткових процесів складається з тривалостей підготовки реактора (на підігрів водяної сорочки до заданої температури, заповнення рослинною олією і перекачування ефірної фази) тощо.

На рис. 3 представлено діаграму узгодження тривалості роботи реактора естерифікації при виробництві дизельного біопалива з продуктивністю до 1 т/добу.

В результаті проведених аналітичних досліджень обґрунтовано основні режими адаптивного технологічного процесу естерифікації у реакторі запропонованої конструкції. При цьому питомі витрати теплової енергії на тону вироблених метилових ефірів жирних кислот становлять близько 15 кВт·год/т, а витрати часу на один технологічний цикл – близько 492,5 хвилин.

Експериментальні дослідження впливу основних параметрів процесу естерифікації рослинних олій із лужним каталізатором КОН на кількість та якість метилових ефірів жирних кислот проводилися на експериментальній установці, що дозволяє регулювати частоту обертання вала змішувача та температуру технологічного процесу, за планом повного факторного експерименту типу 3^2 . Досліди проводилися з трьома видами рослинної олії: соняшниковою вимороженою, ріпаковою фільтрованою та ріпаковою використаною. Частота обертання вала змішувача змінювалася пристроєм ІКА Eurostar Digital від 100 об/хв. до 300 об/хв. з інтервалом 100 об/хв.; температура варіювалася термостатом рідинним ТЖ-ТС-01/12 від 30^0C до 50^0C з кроком 10^0C .



* – значення то орієнтовне згідно з літературними даними

Рис. 3. - Діаграма узгодження технологічних процесів у реакторі естерифікації ліній продуктивністю 1 т за добу, де: τ_0 – тривалість осадження гліцеринової фази; τ_e – тривалість процесу естерифікації; τ_d – тривалість додаткових процесів; τ_1 – тривалість операцій підготовки реактора; τ_2 – тривалість заповнення реактора рослинною олією; τ_5 – тривалість зливання гліцеринової фази; τ_6 – тривалість перекачування ефірної фази

В експериментальних дослідженнях процесу естерифікації рослинних олій визначалися такі показники якості дизельного біопалива: густина – за допомогою пікнометрів; в'язкість – віскозиметром ВПЖ-1 з діаметром капіляра 0,54 мм; температура спалаху у закритому тиглі – приладом ТВЗ-ЛАБ-01; кислотне число – титруванням вільних жирних кислот водним розчином КОН. Кількісні характеристики процесу естерифікації (об'єми ефірної та гліцеринової фаз) встановлені з використанням мірних циліндрів.

У зв'язку з необхідністю створення вітчизняної нормативної бази для оцінки якості дизельного біопалива у 2006–2009 рр. проведено розробку і гармонізацію з нормами ЄС 11-ти ДСТУ та 1-го СОУ.

У ході експериментальних досліджень впливу конструктивно-технологічних параметрів реактора періодичної дії з лопатевим змішувачем на технологічні показники процесу естерифікації визначалися: час гомогенізації робочого середовища з використанням модифікованого методу визначення часу перемішування та фотоліптичного методу встановлення діаметра крапель і міжфазної поверхні емульсії «рослинна олія – розчин КОН у метанолі»; а також потужність перемішування робочого середовища в процесі естерифікації у реакторі естерифікації періодичної дії з використанням вимірального приладу DT890В й мінімальний діаметр краплі гліцеринової фази із застосуванням методу осадження.

У результаті реалізації повнофакторних експериментів при дослідженні впливу інтенсивності перемішування та температури на процес естерифікації типових рослинних олій одержано масив даних. На основі його аналізу виявлено, що якість метилових ефірів жирних кислот (МЕЖК) відповідає вимогам чинних стандартів за:

- температури $T = 30 \dots 50^{\circ}\text{C}$ та частоти обертання лопатевого змішувача $n = 200 \dots 300$ об/хв (МЕЖК з соняшникової олії - варіант 1);
- $T = 40 \dots 50^{\circ}\text{C}$ і $n = 200 \dots 300$ об/хв (МЕЖК з ріпакової фільтрованої олії -варіант 2);
- $T = 50^{\circ}\text{C}$ й $n = 200 \dots 300$ об/хв (МЕЖК з ріпакової використаної олії - варіант 3).

Дисперсійний аналіз експериментальних даних засвідчив, що: на об'єми ефірів та гліцерину у процесі естерифікації соняшникової вимороженої та ріпакової фільтрованої олії вагомий вплив здійснюють температура (T) та частота обертання лопатевого змішувача (n), для ріпакової використаної – T при 95% рівні довірчої ймовірності. Кінематичний коефіцієнт в'язкості ефірів у процесі естерифікації ріпакової фільтрованої та використаної олії істотно залежить від T , n та їх взаємодії $T \times n$, а для соняшникової вимороженої – лише від T та n . Густина та температура спалаху ефірів у закритому тиглі не обумовлені в межах експерименту чинниками T та n .

З аналізу експериментальних даних визнано за доцільне прийняти показник кислотного числа ефірів ($K_{\text{ч}}$) як основний для характеристики якості, а показник об'єму ефірів ($V_{\text{еф}}$) як визначальний щодо кількості.

Аналіз впливу температури та частоти обертання лопатевого змішувача на кислотне число метилових ефірів жирних кислот з соняшникової (3) та ріпакової фільтрованої (4) олій дозволив отримати відповідні рівняння регресії:

$$K_{\text{ч}} = 5,3004 - 0,2267T - 0,0046n + 0,0029T^2 - 3 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot n + 1,2944 \cdot 10^{-5} \cdot n^2 \quad (3)$$

$$K_{\text{ч}} = 2,9663 - 0,0724T - 0,0086n + 0,0009T^2 - 3 \cdot 10^{-6} \cdot T \cdot n + 1,8722 \cdot 10^{-5} \cdot n^2 \quad (4)$$

де T – температура процесу естерифікації, $^{\circ}\text{C}$; n – частота обертання вала змішувача, об/хв.

Одержані регресійні залежності дозволяють окреслити поверхні відгуків впливу температури та частоти обертання лопатевого змішувача на кислотне число метилових ефірів жирних кислот з соняшникової та ріпакової фільтрованої олій.

У межах експерименту, дослідженням поверхонь на екстремум встановлено, що мінімальне кислотне число для соняшникової олії досягається при $T=40 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$ та $n=220 \pm 2$ об/хв., ріпакової фільтрованої – при $T=40,6 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$ й $n=233 \pm 2$ об/хв.

Залежність об'єму ефірної фази соняшникової (5) та ріпакової фільтрованої (6) олій від температури (T) та частоти обертання лопатевого змішувача (n) описано поліномами другого порядку:

$$V_{\text{еф}} = 271,5556 - 2,7444T - 0,1239n + 0,0283T^2 + 0,0004 \cdot T \cdot n + 0,0002n^2 \quad (5)$$

$$V_{ef} = 254,1852 - 1,7389T - 0,1228n + 0,0156T^2 + 8,3333 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot n + 0,0002n^2 \quad (6)$$

Таким чином, найбільший вихід метилових ефірів жирних кислот досягається при естерифікації соняшникової олії при $T_c=46,6 \pm 0,4^\circ\text{C}$ та $n_c=263 \pm 2$ об/хв; ріпакової фільтрованої – при $T_p=42 \pm 0,4^\circ\text{C}$ та $n_p=230 \pm 2$ об/хв. При цьому кислотне число ефірної фази для соняшникової олії лежить в межах від 0,28 до 0,32 мг КОН на г, для ріпакової – від 0,49 до 0,50 мг КОН на г, що відповідає чинним вимогам якості до дизельного біопалива.

Щоб визначити, як впливають параметри запропонованої конструкції реактора періодичної дії з лопатевим змішувачем на властивості робочого середовища в процесі естерифікації, додатково проведено експериментальні дослідження показників, що характеризують зміну поверхнево-об'ємного діаметра крапель розчину КОН у метанолі.

За результатами лабораторних досліджень процесу естерифікації олії встановлено раціональні параметри міжфазної поверхні робочого середовища ($a=1451 \text{ м}^{-1}$; $d_{32}=0,83 \text{ мм}$). Базуючись на цих даних, естерифікацію ріпакової олії в реакторі періодичної дії описано залежністю показника міжфазної поверхні робочого середовища від частоти обертання лопатевого змішувача, що представлено рівнянням регресії з коефіцієнтом детермінації $R^2 = 0,96$:

$$a = 0,0232 \cdot n^2 - 4,512 \cdot n + 1427,9 \quad (7)$$

Таким чином, необхідні характеристики міжфазної поверхні робочого середовища досягаються при подачі розчину КОН у метанолі в олію й частоті обертання лопатевого змішувача на рівні 199 об/хв.

В експериментальному реакторі естерифікації періодичної дії з лопатевим змішувачем потужність перемішування робочого середовища визначається залежністю $N_e = f(n)$ й описується рівнянням:

$$N_e = 0,288n^2 - 1,36n + 2,1433 \quad (8)$$

Підстановкою одержаних експериментальних даних у критеріальне рівняння: $Eu_{\mu} = C_2 \cdot (Re_{\mu})^A$, визначено константу $C_2=469,8$ та показник ступеня $A=-0,16$. В результаті встановлено, що потужність лопатевого змішувачем у реакторі запропонованої конструкції, визначається з рівняння:

$$N_e = 469,8 \cdot (n^3 d_m^5 \rho_e) \cdot \left(\frac{nd_m^2 \rho_e}{60\mu_e} \right)^{-0,16} \quad (9)$$

На основі аналізу результатів аналітичних та експериментальних досліджень визначено раціональну частоту обертання ($n=45,4$ об/хв.) лопатевого змішувача у реакторі періодичної дії для лінії виробництва дизельного біопалива продуктивністю до 1 т/добу. При цьому питома потужність перемішування становить 1,44 Вт/л.

За результатами експерименту щодо визначення мінімального діаметра частинок неочищеного гліцерину встановлено, що середня тривалість осадження гліцеринової фази розраховується за формулою, яка одержана перетворенням рівняння Адамара–Рибчинського з урахуванням встановленого мінімального діаметра частинок гліцеринової фази при розділенні фаз:

$$\tau_o = \frac{K_{гг} \cdot H_1 \cdot \mu_{ef}}{(\rho_{гг} - \rho_{ef})g} \left(\frac{2/3 + \mu_{гг} / \mu_{ef}}{1 + \mu_{гг} / \mu_{ef}} \right)$$

де $K_{гг}=6,9 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$ – коефіцієнт, що враховує мінімальний діаметр частинок гліцеринової фази; ρ_{ef} і $\rho_{гг}$ – густини ефірної й гліцеринової фаз, кг/м^3 ; μ_{ef} й $\mu_{гг}$ – динамічні коефіцієнти в'язкості ефірної та гліцеринової фаз, $\text{Па}\cdot\text{с}$; H_1 – висота стовпа робочого середовища у реакторі, м.

Результатами експериментальних досліджень доведено, що осадження гліцеринової фази у реакторі естерифікації для лінії продуктивністю 1 т/добу з висотою стовпа робочого середовища у реакторі 2 м триває 476 хв.

Науково-виробничою перевіркою адаптивного технологічного процесу естерифікації рослинних олій, що реалізований у реакторі періодичної дії з лопатевим змішувачем

господарського типу, встановлено, що застосування цього реактора порівняно з існуючими аналогами зменшує собівартість виробництва дизельного біопалива на 7,1%. Річний економічний ефект від впровадження такого реактора в умовах АПК у складі лінії виробництва дизельного біопалива типу ЛВДБ-ЕКО-БІО становить 45600 грн./рік, а термін його окупності – 1,6 року.

Література

1. Біопалива (технології, машини і обладнання) / [Дубровін В.О., Корчемний М.О., Масло І.П. та ін.]. – К.: ЦТІ „Енергетика і електрифікація”, 2004. –256 с.
2. J.Van Gerpen, B.Shanks, R.Pruszek, D.Clements, G.Knothe Biodiesel Production Technology. - National Renewable Energy Laboratory subcontractor report NREL/SR-510-36244, 2004. – 110 p.
3. Любарский В.М. Технические и энергетические аспекты производства и использования биодизельного топлива / В.М. Любарский // Научный вестник Национального аграрного университета. – 2004. – Вып.73, Ч.1. – С.158 - 162.
4. Савельев Г.С. Биологическое моторное топливо для дизелей на основе рапсового масла/ Г.С. Савельев // Тракторы и сельскохозяйственные машины. – 2005. – № 10. – С. 11-16.
5. Дубровін В.О. Розробка технологічної схеми лінії виробництва біодизельного палива з рослинних олій «холодного» віджиму / Дубровін В.О., Драгнєв С.В., Даценко М.С. // Научный вестник Национального аграрного университета - К.: НАУ, 2007, вип. 107 (ч. 1) – С. 270-278.
6. Драгнєв С.В. Нечітке моделювання технологічного процесу виробництва дизельного біопалива / Драгнєв С.В. // Научный вестник Национального аграрного университета - К.: НАУ, 2007, вип. 117 – С. 350-358.