

Грабова Тетяна Леонідівна

*кандидат технічних наук,
провідний науковий співробітник відділу тепломасообміну в дисперсних системах
Інститут технічної теплофізики НАН України*

Грабова Татьяна Леонидовна

*кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник отдела тепломасообмена в дисперсных системах
Институт технической теплофизики НАН Украины*

Grabova Tetiana

*PhD in Engineering Sciences,
Leading Scientist of Heat and Mass Transfer in Disperse Systems
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

Чалаєв Джамалутдін Муршидович

*кандидат технічних наук,
провідний науковий співробітник відділу тепломасообміну в дисперсних системах
Інститут технічної теплофізики НАН України*

Чалаев Джамалутдин Муршидович

*кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник отдела тепломасообмена в дисперсных системах
Институт технической теплофизики НАН Украины*

Chalaev Djamalutdin

*PhD in Engineering Sciences,
Leading Scientist of Heat and Mass Transfer in Disperse Systems
Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine*

Шматок Олексій Іванович

*кандидат технічних наук,
старший викладач кафедри біотехніки та інженерії
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

Шматок Алексей Иванович

*кандидат технических наук,
старший преподаватель кафедры биотехники и инженерии
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»*

Shmatok Oleksii

*PhD in Engineering Sciences,
Senior Lecturer of Bioengineering and Biotechnics Department
National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*

DOI: 10.25313/2520-2057-2019-2-4682

**ОДЕРЖАННЯ ДИЗЕЛЬНОГО БІОПАЛИВА ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЄЮ
РОСЛИННИХ ОЛІЙ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МЕТОДУ
ДИСКРЕТНО-ІМПУЛЬСНОГО ВВЕДЕННЯ ЕНЕРГІЇ (ДІВЕ)**

ПОЛУЧЕНИЕ ДИЗЕЛЬНОГО БИОТОПЛИВА ПЕРЕЭСТЕРИФИКАЦИЕЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ДИСКРЕТНО-ИМПУЛЬСНОГО ВВОДА ЭНЕРГИИ (ДИВЭ)

PREPARATION OF DIESEL BIOFUEL BY REESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS USING THE METHOD OF DISCRETE-PULSE INPUT OF ENERGY (DPIE)

Анотація. Наводяться результати експериментальних досліджень переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом. Визначено раціональні теплотехнологічні параметри проведення процесу. Запропоновано технологію неперервної дії для отримання дизельного біопалива з рекуперацією теплоти отримуваних продуктів.

Ключові слова: біопаливо, біодизель, дискретно-імпульсне введення енергії (ДИВЕ), інтенсифікація.

Аннотация. Приводятся результаты экспериментальных исследований переэстерификации растительных масел метиловым спиртом. Определены рациональные теплотехнологические параметры проведения процесса. Предложена технология непрерывного действия для получения дизельного биотоплива с рекуперацией теплоты получаемых продуктов.

Ключевые слова: биотопливо, биодизель, дискретно-импульсный ввод энергии (ДИВЭ), интенсификация.

Summary. The results of experimental studies of re-esterification of vegetable oils with methyl alcohol are presented. The rational heat technology parameters of the process are defined. The continuous technology for production of diesel biofuel with heat recovery of the obtained products is proposed.

Key words: biofuel, biodiesel, discrete-pulse input of energy (DPIE), intensification.

Ідея використання рослинних олій як палива для дизельних двигунів внутрішнього згоряння не нова. Рослинні олії мають достатню теплотворну здатність ($36...38 \times 10^3$ кДж/кг), що дозволяє використовувати їх як рідке паливо в котлоагрегатах, дизельних генераторах і в дизельних двигунах на транспорті. Однак значні фізико-хімічні відмінності рослинних олій від традиційного дизельного палива ускладнюють їх використання в дизельних двигунах без зміни їх конструкції [1–2], що обумовлює необхідність переробки олій у дизельне біопаливо (біодизель).

Технології отримання дизельного біопалива палива з рослинних олій ґрунтуються на процесі переестерифікації олій метиловим або етиловим спиртами з використанням лужних каталізаторів.

Біодизель має наближені до традиційного дизельного палива характеристики і, крім того, має переваги перед нафтовим паливом у відношенні екологічності. У чистому біодизелі присутні не більше 10...15 ppm сірки й немає ароматичних сполук, що пояснює практично повну відсутність оксидів сірки і поліциклічних ароматичних вуглеводнів у вихлопних газах. Біодизель характеризується високим цетановим числом (у середньому 50...55 од.), високою температурою спалаху (вище 100 °С) та високою змащувальною здатністю [3–4], що особливо актуально при використанні його в сумішах з малосірнистим традиційним дизельним паливом.

Для проведення процесу переестерифікації, як правило, використовують ємнісні апарати з механічним перемішуванням, в яких неможливе ефективне проведення тепломасообмінних і фізико-хімічних процесів. Недоліком таких технологій є значні витрати енергії на проведення технологічних операцій.

На сьогоднішній день, одним з перспективних методів інтенсифікації ряду технологічних процесів (диспергування, емульгування, гомогенізація, змішування, проведення хімічних реакцій та ін.) і підвищення їхньої ефективності є методи, що ґрунтуються на застосуванні комплексу фізичних ефектів [5]. Шляхи реалізації вказаних методів вкладені в принцип дискретно-імпульсного введення енергії (ДИВЕ), розроблений в ІТТФ НАНУ. Реалізація принципів ДИВЕ у роторно-пульсаційних апаратах (РПА) забезпечує здійснення локального інтенсивного впливу концентрованої енергії на рідинні гетерогенні системи, що й визначає високу технологічну ефективність таких апаратів при їх порівняно низькій енергоємності. Робочі елементи РПА виконують роль перетворювачів енергії потоку рідини в комплекс ефектів: скидання/нагнітання тиску в рідкому середовищі, адіабатного скипання, гідродинамічного удару, ударної хвилі тиску або розрідження, зсувних напружень, локальної турбулентності й кавітації [6].

Метою досліджень є оцінка можливостей інтенсифікації процесу переестерифікації рослинної олії метиловим спиртом з використанням методу дискретно-імпульсного введення енергії (ДІВЕ).

Для проведення експериментальних досліджень переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом було визначено матеріальний баланс процесу. Для цього визначались молекулярні маси компонентів, які беруть участь в процесі переестерифікації в якості вхідних і вихідних продуктів.

Оскільки жирні кислоти в олії знаходяться в складі тригліцеридів, то їх середня молекулярна маса M_o визначалась за формулою:

$$M_o = 3 \cdot M_k + 38 \text{ г/моль}, \quad (1)$$

де M_o — середня молекулярна маса тригліцеридів олії, M_k — середня молекулярна маса жирних кислот [7].

Молекулярна маса олій визначалась виходячи з жирнокислотного складу і молекулярних мас жирних кислот [8].

За формулою 1 розраховані середні молекулярні маси тригліцеридів ріпакової, соняшникової та соєвої олій. Також були розраховані молекулярні маси інших компонентів, які беруть участь в процесі переестерифікації в якості вхідних і вихідних продуктів.

Виходячи з розрахованих молекулярних мас, а також схеми процесу переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом (рис. 1), було розраховано матеріальний баланс переестерифікації рослинних олій (ріпакової, соняшникової та соєвої) метиловим спиртом. Розрахунки наведені для 1 кг олій (табл. 1).

З розрахунків видно, що матеріальний баланс переестерифікації при використанні різних олій практично не відрізняється. Максимальна різниця в кількості спирту, необхідного для переестерифікації різних олій, становить 2,5%. Таким чином, можна зробити висновок, що вид олії практично не впливає на матеріальний баланс процесу переестерифікації.

Для визначення раціональних параметрів отримання біодизельного палива шляхом переестери-

фікації рослинних олій метиловим спиртом була проведена серія дослідів з використанням об'ємного реактора з мішалкою і сорочкою нагріву (рис. 2).

Результати проведення експериментальних досліджень представлені у вигляді графічних залежностей (рис. 2 а, б). На графіках вихід ефірів представлений у відсотках від теоретично розрахованого. При проведенні експериментальних досліджень проводилося визначення впливу окремих параметрів проведення процесу на швидкість і повноту виходу біодизеля.

Коефіцієнт надлишку спирту K визначався, як співвідношення маси спирту, який використовувався в досліді та маси спирту, теоретично необхідної для повного проходження переестерифікації:

$$K = m_{cn}^{\phi} / m_{cn}^m, \quad (2)$$

де K — коефіцієнт надлишку спирту; m_{cn}^{ϕ} — фактично використана маса спирту; m_{cn}^m — теоретично розрахована маса спирту.

З наведених залежностей видно, що швидкість та повнота проходження процесу переестерифікації збільшується при підвищенні температури проведення реакції та при збільшенні коефіцієнту надлишку спирту.

При недостатньо високих температурних параметрах (30...40 °С) процес переестерифікації протікає повільно та не проходить повністю навіть при досить тривалому часі.

Для визначення впливу на інтенсивність процесу переестерифікації методу ДІВЕ, реалізованого в роторно-пульсаційному апараті дисково-циліндричного типу [9].

Експериментальні дослідження проводились із застосуванням для переестерифікації ріпакової олії метилового спирту при оптимальних експериментально визначених значеннях коефіцієнту надлишку спирту K та кількості каталізатора KOH . Результати експериментів представлені у вигляді графічних залежностей швидкості та повноти виходу ефірів у порівнянні з залежностями, отриманими при аналогічних температурних параметрах



Рис. 1. Схема процесу переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом

Таблиця 1

Розрахунок матеріального балансу переестерифікації 1 кг рослинних олій метиловим спиртом

Вид олії / Спирт	Ріпакова	Соняшникова	Соєва
Метанол	$m_{cn} = 0,1075$ кг $m_{эф} = 1,0045$ кг $m_{гд} = 0,1030$ кг	$m_{cn} = 0,1098$ кг $m_{эф} = 1,0047$ кг $m_{гд} = 0,1051$ кг	$m_{cn} = 0,1102$ кг $m_{эф} = 1,0047$ кг $m_{гд} = 0,1055$ кг

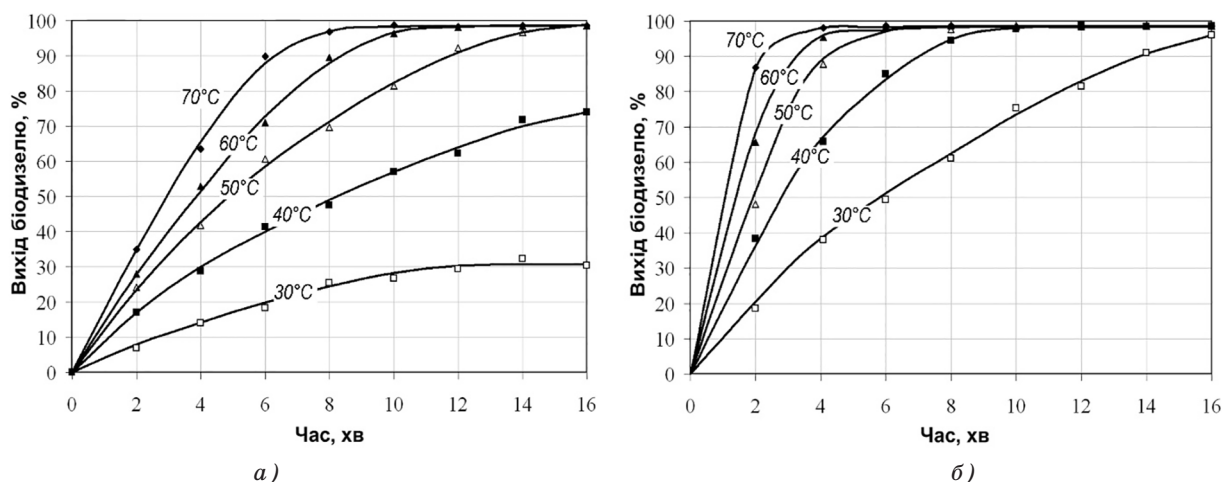


Рис. 2. Залежність виходу біодизелю від часу при різних температурах, концентрації KOH=1,0% та коефіцієнтах надлишку спирту: а) K=1,2; б) K=1,5

та співвідношеннях компонентів з використанням об'ємного реактора з мішалкою (рис. 3).

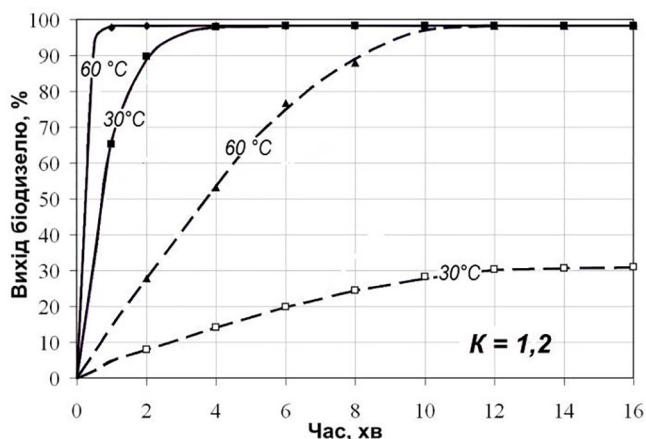


Рис. 3. Залежності виходу біодизелю з використанням різних способів проведення процесу переестерифікації:
 - - - - в об'ємному реакторі;
 — з використанням РПА

Порівняльний аналіз кривих показує, що при використанні роторно-пульсаційного апарата для проведення переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом процес проходить значно інтенсивніше ніж при застосуванні об'ємного реактора. За температури реакційної суміші олія-метанол на рівні 60 °С, повне проходження процесу переестерифікації (вихід ефірів — 99...100% від теоретичного) вдається досягнути менш ніж за 1 хв. при однократному проходженні суміші через робочий об'єм РПА. За аналогічних умов при використанні для проведення переестерифікації об'ємного реактора з перемішувачем пристроєм для повного проходження процесу переестерифікації необхідно не менше 5 хвилин.

Виходячи з отриманих результатів слід відзначити наступне:

- використання роторно-пульсаційного апарата для проведення процесу переестерифікації дозволяє

інтенсифікувати масообмінні процеси в реакційній суміші та прискорити виділення ефірів рослинних олій (біодизелю);

- при оптимальних значеннях теплофізичних параметрів проведення процесу переестерифікації з застосуванням РПА можливо організувати неперервний процес отримання біодизелю на основі рослинних олій та метилового спирту, шляхом однократного проходження реакційної суміші через робочий об'єм апарата, за рахунок високої швидкості проходження масообмінних процесів.

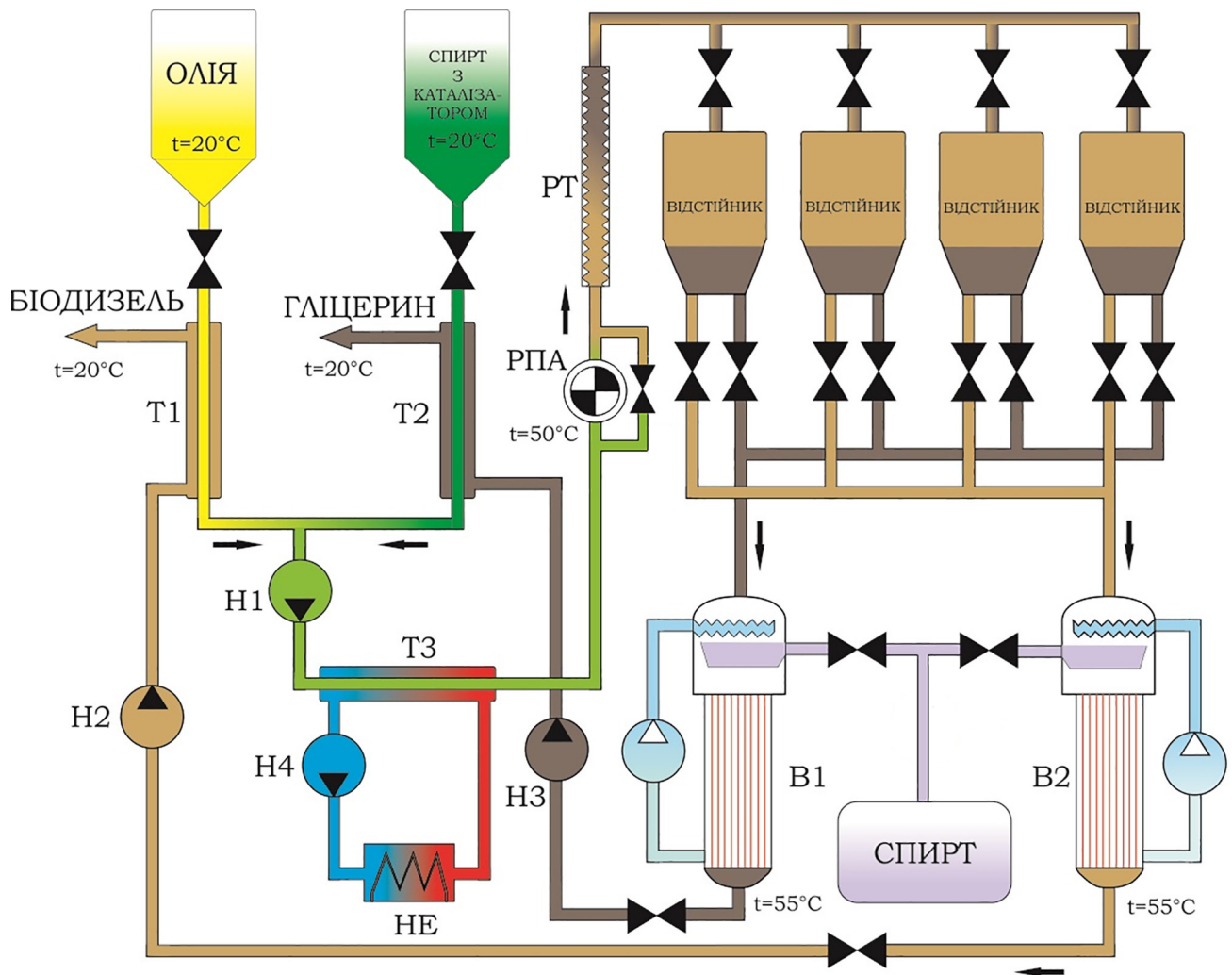
На основі узагальнених даних експериментальних досліджень запропоновано технологію неперервної дії для переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом з використанням принципу ДІВЕ, реалізованого в роторно-пульсаційному апараті. Неперервність процесу дозволяє використати обладнання для рекуперації теплоти отримуваних продуктів (біодизель та гліцерин) з передачею його вихідним компонентам (рослинна олія і метанол), що значно підвищує загальну енергетичну ефективність одержання біопалива. Принципова схема отримання біодизельного палива в неперервному режимі з рекуперацією теплоти представлена на рис. 4.

Принцип роботи обладнання за запропонованою схемою наступний:

- Насосом дозатором Н1 суміш олій та спирту з каталізатором подається через теплообмінники-рекуператори Т1 і Т2, а також через теплообмінник-нагрівач Т3 до роторно-пульсаційного апарата.

Теплообмінник нагрівач Т3 використовується при запуску лінії для нагріву вихідних продуктів до робочої температури. Також, за необхідності, він використовується для догрівання суміші вихідних компонентів до робочої температури в процесі роботи лінії.

- У РПА реакційна суміш піддається інтенсивному гідродинамічному впливу завдяки чому ініціюється процес переестерифікації, який завершується в трубчастому реакторі РТ.



T1...T2 — теплообмінники-рекуператори; T3 — теплообмінник-нагрівач; НЕ — нагрівач електричний; РПА — роторно-пульсаційний апарат; РТ — реактор трубчатий; В1...В2 — плівкові випарники; Н1...Н3 — продуктивні насоси; Н4 — насос теплоносія; Н5 — насос відкачки спирту

Рис. 4. Схема отримання біодизельного палива в неперервному режимі з рекуперацією теплоти отримуваних продуктів

- Після завершення перестерифікації реакційна суміш подається до одного з відстійників, які працюють по чергову для забезпечення неперервності роботи лінії.
- Після розділення реакційної суміші, отримані біодизель і гліцерин, направляються до плівкових випарних апаратів В1 і В2, відповідно, для відгонки надлишкового спирту з отриманих продуктів. Для мінімізації енергетичних витрат випарні апарати обладнані тепловими насосами, які забезпечують розподілення теплової енергії між випарною та конденсаційними частинами апарата.
- Після відгонки надлишкового метанолу продукти: біодизель та гліцерин направляються до тепло-

- обмінників-рекуператорів Т1 і Т2, відповідно, для рекуперації теплової енергії з метою нагріву вихідних продуктів (рослинної олії та спирту).
 - Після охолодження в теплообмінниках-рекуператорах біодизель та гліцерин вивантажуються і направляються на очищення.
- Організація неперервного процесу одержання біодизелю дозволить здійснити ефективну автоматизацію виробництва та організувати рекуперацію теплової енергії, що витрачається на нагрів вихідних компонентів. Це дає можливість зменшити загальні енергетичні витрати виробництва біодизелю на 40...60% у порівнянні з традиційними технологіями.

Література

1. Куликов А. Дизели меняют рацион / Наука и жизнь, 1993, № 6. — С. 26–30.
2. Грабов Л. Н. Производство альтернативного биодизельного топлива и перспективы его развития / Л. Н. Грабов, А. И. Шматок / Пром. теплотехника. — 2008. — Т. 30. — № 1. — С. 60–65.
3. Блюм Я. В. Біологічні ресурси і технології виробництва біопалива / Я. В. Блюм та ін. — К.: «Аграр Медіа Груп», 2010. — 408 с.
4. Забарний Г. М. Термодинамічна ефективність та ресурси рідкого біопалива України / Г. М. Забарний, С. О. Кудря, Г. Г. Кондратюк, Г. О. Четверик — К.: Інститут відновлювальної енергетики НАНУ, 2006. — 226 с.
5. Долінський А. А. Принцип ДІВЕ та його використання у технологічних процесах / А. А. Долінський — К.: Наукова думка, 2001. — 346 с.
6. Промтов М. А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика / М. А. Промтов — М.: Машиностроение-1, 2001. — 260 с.
7. Девянин С. Н. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей / С. Н. Девянин, В. А. Марков, В. Г. Семенов. — Х.: Новое слово, 2007. — 452 с.
8. Кулиев Р. Ш. Физико-химические свойства некоторых растительных олій / Р. Ш. Кулиев, Ф. Р. Ширинов, Ф. А. Кулиев // Химия и технология топлив і олій. — 1999. — № 4. — С. 36–37.
9. Пат. 20698 Україна, МПК В01 F 7/00, Реакторний гомогенізатор / Жилеев В. Т., Мерщій В. І., Грабов Л. М.; заявник та власник патенту Інститут технічної теплофізики НАН України. — опубл. 15.04.02.