

ОБҐРУНТУВАННЯ КОНСТРУКТИВНИХ ПАРАМЕТРІВ ПЕРІОДИЧНОГО РЕАКТОРА ЕСТЕРИФІКАЦІЇ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

***С.В. Драгнєв, кандидат технічних наук
Національний університет біоресурсів і
природокористування України***

***С.М. Кухарець, кандидат технічних наук
Житомирський національний агроекологічний університет***

Обґрунтовано конструктивну схему періодичного реактору естерифікації рослинних олій з лопатевим змішувачем ліній виробництва дизельного біопалива господарського типу. Запропоновано методика розрахунку конструктивних параметрів даного реактора.

Дизельне біопаливо, естерифікація, метилові ефіри жирних кислот, реактор, рослинна олія.

Постановка проблеми. У даний час широкомасштабне виробництво дизельного біопалива в Україні тільки зароджується. Хоча на ринку вже представлено багато зразків вітчизняного і закордонного обладнання. Часто його технічний рівень низький, а одержане на ньому біопаливо недостатньої якості. Поряд з цим теоретичні засади розрахунку та конструювання технічних засобів для виробництва дизельного біопалива досліджені недостатньо.

Аналіз останніх досліджень. Реактори естерифікації – основне технологічне обладнання ліній виробництва дизельного біопалива. У реакторі безпосередньо відбувається процес естерифікації рослинних олій, а також може додатково проводитися розділення гліцеринової та ефірної фаз. Спосіб одержання метилових ефірів жирних кислот у реакторі із нагріваючими та змішуючими пристроями характеризується простотою конструкції реактора, високою енергоефективністю та підходить для господарських установок і малих заводів [1]. У реакторах естерифікації таких ліній відбувається нагрівання рослинної олії до заданої температури, після додавання розчину каталізатору з метанолом проходить естерифікація, а потім – операція розділення неочищеного гліцерину та фракції метилових ефірів жирних кислот осадженням важчої фази.

Вірвовкою М.І. у роботі [2] проведено теоретичні дослідження процесів змішування та розділення технології виробництва

дизельного біопалива з рослинних олій. Автор знайшов формули для визначення ступеня вмісту домішок у біопаливі, ступеня однорідності змішаної емульсії, потужності приводу рамного змішувача і швидкості осадження сирого гліцерину.

Мета досліджень. Провести теоретичні дослідження та обґрунтувати конструктивні параметри періодичного реактору етерифікації рослинних олій для ліній виробництва дизельного біопалива господарського типу.

Результати досліджень. Періодичний технологічний процес виробництва дизельного біопалива з рослинних олій, яке відповідає вимогам ДСТУ 6081 «Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги», можна розбити на етапи: підготовка розчину лужного каталізатора з метанолом; естерифікація рослинної олії; очищення ефірної фракції від залишків метанолу, каталізатору, гліцерину, неповних продуктів естерифікації та води.

Естерифікації рослинних олій – ключовий етап даної технології. Нині найбільш широке застосування набула естерифікація із використанням метанолу та лужного каталізатору. При цьому у результаті взаємодії олії та метанолу одержують фракцію метилових ефірів жирних кислот та сирий гліцерин. Даний процес проходить у три стадії:



де *TG*, *DG* та *MG* – відповідно тригліцериди, дігліцериди та моногліцериди жирних кислот; *Met* – метанол; *ME* – метилові ефіри жирних кислот; *Gl* – гліцерин.

Вихід метилових ефірів жирних кислот залежить від: температури процесу, співвідношення спирту до олії, кількості каталізатору, інтенсивності перемішування, якості рослинної олії та тривалості процесу.

Тривалість естерифікації характеризується кінетичними залежностями хімічних перетворень. При температурі 60⁰С, у присутності лужного каталізатору, при молярному співвідношенні метанолу до олії 6:1 та належному перемішуванні, трансформація олії у метилові ефіри жирних кислот відбувається за 1 годину [1].

З огляду на особливості технологічного процесу етерифікації рослинних олій і згідно з класифікацією хімічних реакторів та режимів їх роботи [3, С. 68–71] можна виділити такі сукупні ознаки періодичного реактора естерифікації: за гідродинамічною обстановкою – реактор змішування; за конструктивними характеристиками – ємкісний реактор; за фазовим складом

реакційної суміші – апарат рідиннофазних реакцій; за способом організації процесу – реактор періодичної дії; за умовами теплообміну – проміжний тепловий режим; за характером зміни параметрів процесу у часі – нестационарний режим роботи.

Враховуючи якісні параметри протікання процесу естерифікації у реакторі не повинно виникати застійних зон, в яких реакційні рідини не перемішуються.

Тому його доцільно виготовити циліндричної форми із конічним дном та водяною сорочкою, з огляду на необхідність осадження гліцеринової фракції, періодичне зливання рідинних продуктів технологічного процесу та нагрівання робочого середовища [4].

Для ефективного протікання технологічного процесу та високого виходу метилових ефірів у реакторі естерифікації необхідно створити відповідні гідродинамічні умови: максимальна міжфазна поверхня при тривалості контакту молекул реагентів не менше мінімального часу реакції.

У зв'язку з високою енергоефективністю та надійністю для цього доцільно використати лопатевий змішувач [4,7].

Вал змішувача розмістимо по осі реактора, тому що така компоновка забезпечує високу стійкість апарату (рис. 1).

Основний недолік нормалізованих лопатевих змішувачів, низьку насосну дію, подолаємо встановивши лопаті під кутом до горизонту.

Об'єм реактора естерифікації визначимо за формулою:

$$V_p = \frac{1}{k_1} \cdot (V_{ол} + V_m), \quad (2)$$

де $k_1=0,8$ – коефіцієнт заповнення апарату, [4]; $V_{ол}$ – об'єм рослинної олії одного циклу естерифікації, м³; V_m – об'єм розчину метанолу із лужним каталізатором одного циклу естерифікації, м³.

Об'єм розчину метанолу із лужним каталізатором знаходиться з рівняння:

$$V_m = \left(\frac{6 \cdot M_m}{M_{ол}} + w_{KOH} \right) \cdot V_{ол} \cdot \rho_{ол} \cdot \frac{1}{\rho_m}, \quad (3)$$

де $M_m = 32,04$ г/моль – молярна маса метилового спирту, г/моль; $M_{ол}$ – молярна маса рослинної олії, г/моль; w_{KOH} – об'ємне співвідношення каталізатору *KOH* до олії; $\rho_{ол}$ – густина рослинної олії, кг/м³; ρ_m – густина розчину метанолу із лужним каталізатором, кг/м³.

Тоді об'єм реактора визначимо рівнянням:

$$V_p = \frac{1}{0,8} \cdot V_{ол} \cdot \left(1 + \left(\frac{192,24}{M_{ол}} + 0,015 \right) \cdot \rho_{ол} \cdot \frac{1}{\rho_m} \right). \quad (4)$$

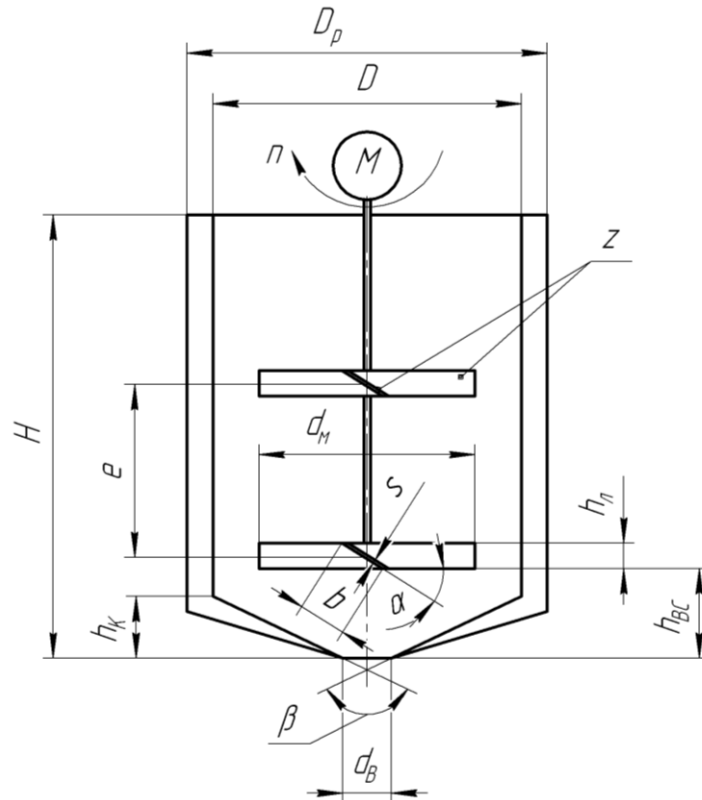


Рис. 1. Загальний вигляд реактора естерифікації із лопатевим змішувачем, де: D – діаметр реактора; D_p – діаметр сорочки; H – висота реактора; β – кут при вершині конічного днища; d_M – діаметр змішувача; h_n – висота лопаті змішувача; b – ширина лопаті; α – кут нахилу лопаті до горизонту; h_{bc} – висота 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.

Об’єм реактора естерифікації розрахований за формулою (4), що враховує кількість сировини на вході, необхідно узгодити із бажаною продуктивністю обладнання за кінцевим продуктом.

Кількість операцій, які можуть бути проведені у апараті за добу:

$$C = \frac{V_{\text{доб}}}{V_{\text{б}}} < \frac{\tau}{24}, \quad (5)$$

де τ – тривалість однієї операції, год; $V_{\text{доб}}$ – добова продуктивність лінії виробництва біодизелю, м^3 ; $V_{\text{б}}$ – об’єм виробленого дизельного біопалива за один технологічний процес, м^3 , визначимо з рівняння:

$$V_{\text{б}} = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \frac{V_{\text{ол}} \cdot \rho_{\text{ол}}}{\rho_{\text{эф}}}, \quad (6)$$

де ψ_1 – об’ємна концентрація тригліцеридів у олії, %; ψ_2 – вихід ефірів, %.

Визначимо геометричний об'єм реактора естерифікації (рис. 1):

$$V_p = \frac{\pi}{4} \cdot \left(D^2 \cdot (H - h_k) + (D^2 + d_B^2 + D \cdot d_B) \cdot \frac{h_k}{3} \right), \quad (7)$$

де D – діаметр реактора, м; H – висота реактора, м; h_k – висота конусної частини реактора, м; d_B – діаметр вихідного патрубка реактора, м.

Прирівняємо рівняння (4) та (7) та визначимо висоту реактора:

$$H = \frac{4}{0,8 \cdot \pi} \cdot V_{ol} \cdot \left(1 + \left(\frac{192,24}{M_{ol}} + 0,015 \right) \cdot \rho_{ol} \cdot \frac{1}{\rho_{m1}} \right) \cdot \frac{1}{D^2} + h_k - \frac{h_k}{3 \cdot D^2} \cdot (D^2 + d_B^2 + D \cdot d_B) \quad (8)$$

Аналогічно рівнянню (8) запишемо формулу для визначення висоти стовпа рідини у реакторі естерифікації:

$$H_1 = \frac{4}{\pi} \cdot V_{ol} \cdot \left(1 + \left(\frac{192,24}{M_{ol}} + 0,015 \right) \cdot \rho_{ol} \cdot \frac{1}{\rho_{m1}} \right) \cdot \frac{1}{D^2} + h_k - \frac{h_k}{3 \cdot D^2} \cdot (D^2 + d_B^2 + D \cdot d_B) \quad (9)$$

З початком інтенсивного перемішування реакційного середовища під час естерифікації утворюється двофазна система – емульсія, у якій суцільне середовище – рослинна олія, дисперсійна фаза – розчин метанолу із лужним каталізатором. Емульсія досягне гомогенного стану, якщо одночасно будуть виконуватися нерівності [5]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d_{32}}{D} \leq 1 \cdot 10^{-3}; \\ Fr = \frac{n \cdot d_m}{\sqrt{g \cdot D}} \geq 0,3; \\ \sqrt{\left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_e} \right) \cdot Re} \cdot \frac{d_{32}}{D} \leq 0,2; \\ \sqrt[3]{\left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_e} \right) Re^2} \cdot \frac{d_{32}}{D} \leq 2,0. \end{array} \right. \quad (10)$$

де d_{32} – поверхнево-об'ємного діаметр крапель дисперсної фази, м; Fr – Критерій Фруда; Re – Критерій Рейнольдса; ρ_e – густина емульсії, кг/м³.

Подальший розрахунок лопатевого змішувача для запропонованого реактора та часу гомогенізації рекомендовано провести за відповідними методиками [5] і [6].

Кутова швидкість рідини визначається з рівняння:

$$\omega_c = \frac{2 \cdot W_t}{d_m}, \quad (11)$$

де W_t – тангенціальна швидкість рідини у реакторі естерифікації на відстані радіуса змішувача від осі апарату.

Повний насосний ефект лопатевого змішувача розрахуємо за методикою Ван де Вуссе [7, С. 114–115]:

$$V_n = \pi^2 \cdot b \cdot n \cdot d_m^2 \left(1 - \frac{\omega_c}{\omega}\right) \cdot \left(\cos^2 \alpha + \frac{d_m}{6b} \cdot \sin \alpha \cdot \cos \alpha\right), \quad (12)$$

де ω – кутова швидкість обертання мішалки.

З залежності насосного ефекту механічного від кута нахилу лопаті змішувача до горизонту визначається кут нахилу лопаті при якому досягається найбільший насосний ефект.

З огляду на умови операцій розділення і зливання гліцеринової та ефірної фаз можна визначити оптимальні габаритні розміри реактора. Конічне дно реактора естерифікації можна розглядати, як конфузор. А в ньому рідина несе лише втрати напорю на тертя [8]. Запишемо рівняння Бернуллі для перерізів 3–3 та 4–4 реактора (рис. 2):

$$\frac{p_3}{g} + (h_{zл} - h_{\kappa}) \cdot \rho_{zл} + h_{ef} \cdot \rho_{ef} + \frac{v_3^2}{2 \cdot g} \cdot \rho_3 = \frac{p_4}{g} + \frac{v_4^2}{2 \cdot g} \cdot \rho_4 + h_{zл} \cdot \rho_{zл} + h_{ef} \cdot \rho_{ef} + h_{тр} \cdot \rho_4, \quad (13)$$

де p_3 – тиск на границі переходу в конусну частину реактора (переріз 3–3), Па; p_4 – тиск у вихідному отворі реактора (переріз 4–4), Па; h_{ef} – висота ефірної фази, м; $h_{zл}$ – висота гліцеринової фази, м; $h_{тр}$ – втрати напорю на тертя, м; v_3, v_4 – швидкість руху рідини у перерізі 3–3 та 4–4, м/с; $\rho_{гг}$ – густина гліцеринової фази, кг/м³; ρ_{ef} – густина ефірної фази, кг/м³; g – прискорення вільного падіння, м/с².

Середню густину робочій суміші рідин у перерізах 3-3 та 4-4 визначимо за формулою:

$$\rho_{3,4} = \Phi_{3,4} \cdot \rho_{zл} + (1 - \Phi_{3,4}) \cdot \rho_{ef}, \quad (14)$$

де $\Phi_{3,4}$ – об'ємна доля гліцеринової фази у робочій суміші рідин до відповідних перерізів, визначається із рівнянь:

$$\Phi_4 = \frac{V_{zл4}}{V_{ef}} = \frac{V_{ол} \cdot \rho_{ол} + V_m \cdot \rho_m - V_{ef} \cdot \rho_{ef}}{V_{ef} \cdot \rho_{zл}}, \quad (15)$$

$$\Phi_3 = \frac{V_{zл3}}{V_{ef}} = \frac{V_{zл4} - V_{\kappa}}{V_{ef}} = \Phi_4 - \frac{\pi \cdot (D^2 + d_B^2 + D \cdot d_B) \cdot h_{\kappa}}{12 \cdot V_{ef}}. \quad (16)$$

Використаємо теорему Ейлера про зміну кількості руху до фіксованого циліндричного об'єму між перерізами 3–3, 4–4 і стінкою корпусу реактора та отримаємо рівняння:

$$(p_3 - p_4) \cdot S_4 = Q_4 \cdot \rho_{zл} \cdot (v_4 - v_3). \quad (17)$$

Об'ємну витрату рідини визначимо за формулою:

$$Q_4 = S_4 \cdot v_4. \quad (18)$$

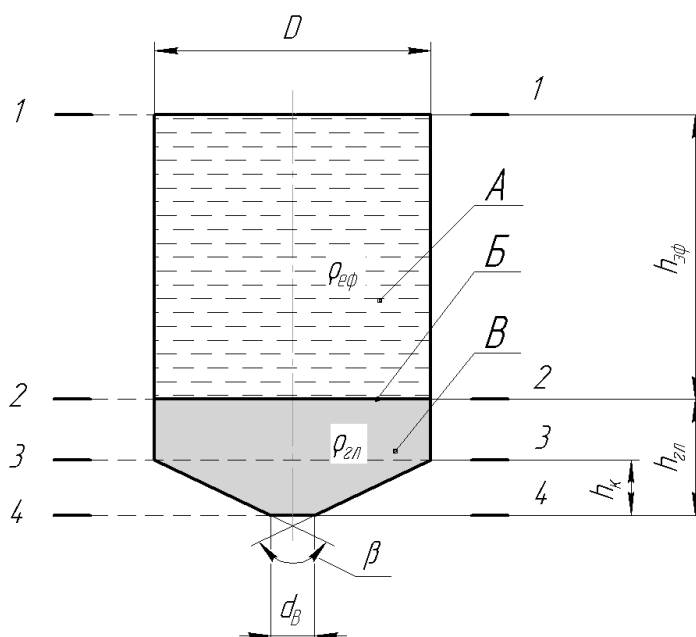


Рис. 2. Схема розміщення продуктів процесу естерифікації у реакторі, де: А – ефірна фаза; Б – поверхня розділення фаз; В – гліцерінова фаза.

Так, як швидкості у перерізах 3–3 та 4–4 співвідносяться обернено пропорційно відношенню площ даних перерізів, то отримаємо залежність:

$$v_3 = v_4 \cdot \left(\frac{d_B}{D} \right)^2. \quad (19)$$

В цій залежності початкова швидкість витікання гліцерінової фази:

$$v_4 = k_2 \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot H_1}, \quad (20)$$

де k_2 – коефіцієнт швидкості, характеризує співвідношення між витіканням реальної та ідеальної рідин.

Висоту робочої рідини у реакторі визначимо за формулою:

$$H_1 = h_{гл} + h_{эф}. \quad (21)$$

Критерій Рейнольдса у перерізі 4 встановимо за формулою:

$$Re_4 = \frac{v_4 \cdot d_B \cdot \rho_{гл}}{\mu_{гл}}. \quad (22)$$

При витіканні самопливом будемо швидкість руху рідини незначна, тоді коефіцієнт тертя розраховується за формулою Пуазейля [8]:

$$\lambda_m = \frac{64}{Re_4}. \quad (23)$$

Із рівнянь (13) та (17) після перетворення одержимо формулу для визначення втрати напору на тертя:

$$h_{mp} = \frac{1}{\rho_4} \cdot \left(\frac{(v_4 - v_3) \cdot v_4}{g} \cdot \rho_{zл} - h_k \cdot \rho_{zл} + \frac{v_3^2}{2g} \cdot \rho_3 \right) - \frac{v_4^2}{2g}. \quad (24)$$

Втрати напору на тертя також можна визначимо за формулою [8]:

$$h_{mp} = \frac{\lambda_m}{8 \cdot \sin\left(\frac{\beta}{2}\right)} \cdot \left(1 - \left(\frac{r_3}{r_4}\right)^4\right) \cdot \frac{v_3^2}{2 \cdot g}, \quad (25)$$

де λ_m – коефіцієнт втрат на тертя; β – кут конусності дна реактора; $r_3 = D/2$ – радіус реактора у перерізі 3–3, м; $r_4 = d_B/2$ – радіус реактора у перерізі 4–4, м.

Прирівнявши формули (24) та (25), враховуючи $h_k = \frac{D - d_B}{2 \cdot \text{tg} \frac{\beta}{2}}$,

одержимо:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_4} \cdot \left(\frac{(v_4 - v_3) \cdot v_4}{g} \cdot \rho_{zл} - \frac{D - d_B}{2 \cdot \text{tg} \frac{\beta}{2}} \cdot \rho_{zл} + \frac{v_3^2}{2g} \cdot \rho_3 \right) - \frac{v_4^2}{2g} = \\ = \frac{64 \cdot \mu_{zл}}{v_4 \cdot d_B \cdot \rho_{zл}} \cdot \frac{\left(1 - \left(\frac{D}{d_B}\right)^4\right) \cdot \frac{v_3^2}{2 \cdot g}}{8 \cdot \sin\left(\frac{\beta}{2}\right)}. \end{aligned} \quad (26)$$

Після підстановки формул (22), (23) та (25) в (26) та подальших перетворень одержимо значення коефіцієнта швидкості.

У перерізі 2–2 також необхідно забезпечити відповідну швидкість рідин, щоб запобігти перемішуванню. При цьому повинна виконуватися умова:

$$\text{Re} = \frac{v_2 \cdot D \cdot \rho_{zл}}{\mu_{zл}} < 2300, \quad (27)$$

де $v_2 = v_3$ – швидкість руху рідини на границі розділу фаз, переріз 2–2.

Таким чином, використовуючи наведені вище умови та рівняння, можна визначити конструктивні параметри періодичного реактора естерифікації з механічним лопатевим змішувачем (рис. 1). Запропонована методика використана при розробленні конструкції реактора естерифікації експериментальної лінії виробництва дизельного біопалива з рослинних олій ЕКО-БІО 1 продуктивністю до 200 літрів за добу (рис. 3).

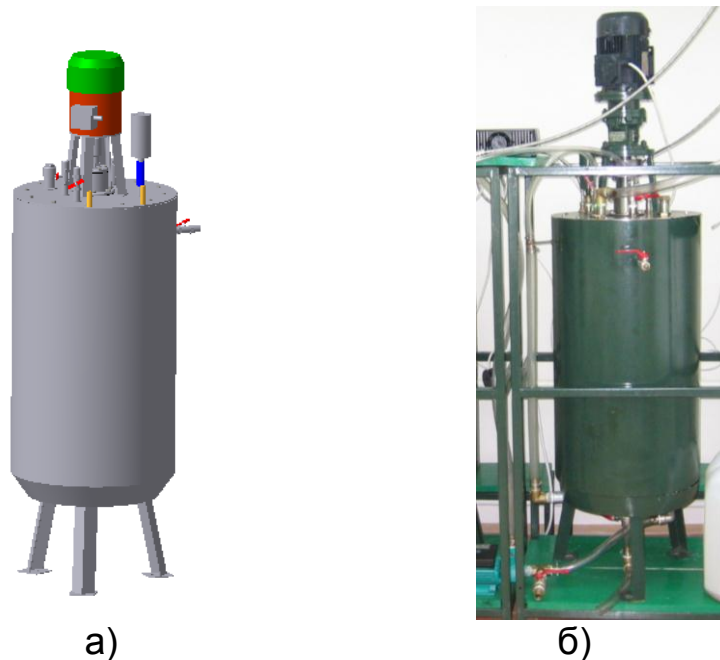


Рис. 3. Загальний вигляд реактора етерифікації рослинних олій: а) тривимірний модель; б) у складі лінії виробництва біодизелю.

Висновки

Обґрунтована конструктивна схема періодичного реактору естерифікації враховує раціональні параметри протікання технологічного процесу естерифікації та дозволяє одержати високій вихід метилових ефірів жирних кислот. Використання змішувача із лопатями нахиленими під кутом до горизонту, що забезпечує максимальний насосний ефект, створює необхідні для взаємодії олії з метанолом гідродинамічні умови.

За допомогою запропонованої методики можна визначити конструктивні параметри періодичних реакторів естерифікації із лопатевим змішувачем ліній виробництва дизельного біопалива господарського типу.

Список літератури

1. *Biodiesel Handbook / Editors G. Knothe, J.V. Gerpen, J. Krahl.* – Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005. – 304 p.
2. *Вірьовка М.І.* Теоретичні передумови процесу отримання біопалива / *М.І. Вірьовка // Механізація та електрифікація сільського господарства.* – Глеваха, 2004. – Вип. 88. – С. 327–333.
3. *Кутепов А.М.* Общая химическая технология : учебн. для техн. вузов / *Кутепов А.М., Бонадрева Т.И., Беренгартен М.Г.* – М.: Высшая школа, 1990. – 520 с.
4. *Лащинский А.А.* Основы конструирования и расчета химической аппаратуры / *А.А. Лащинский, А.Р. Толчинский.* – Л.: Машиностроение, 1970. – 752 с.
5. *Васильцов Э.А.* Аппараты для перемешивания жидких сред: Справочное пособие / *Э.А. Васильцов, В.Г. Ушаков.* – Л.: Машиностроение, 1979. – 272 с.

6. *Гидромеханические* машины и аппараты в химической промышленности / В.Ф. Харин, Г.П. Кабанов, В.Н. Щербаков, В.И. Ганчуков, Л.Г. Деянова. – Красноярск: Сибирский технологический институт, 1978. – 125 с.
7. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками / Стренк Ф. ; пер. с польского под ред. И.А. Щупляка – Л.: Химия, 1975. – 384 с.
8. *Гидравлика*, гидромашины и гидроприводы : учебник для машиностроительных вузов / Т.М. Башта, С.С. Руднев, Б.Б. Некрасов и др. – М.: Машиностроение, 1982. – 423 с.

Обоснована конструктивная схема периодического реактора этерификации растительных масел с лопастным смесителем линий производства дизельного топлива хозяйственного типа. Предложена методика расчета конструктивных параметров данного реактора.

Дизельное биотопливо, метиловые эфиры жирных кислот, растительное масло, реактор, этерификация.

The design scheme of batch reactor with the blade mixer for vegetable oils transesterification for farming type biodiesel production lines is given. Calculation method for this reactor design parameters are offered.

Biodiesel, transesterification, fatty acid methyl esters, reactor, vegetable oil.