



УКРАЇНА

(19) UA (11) 54916 (13) U
(51) МПК (2009)
C11B 1/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ ЕФІРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

1

2

(21) u201007119

(22) 09.06.2010

(24) 25.11.2010

(46) 25.11.2010, Бюл. № 22, 2010 р.

(72) КОЛОСОВ ОЛЕКСАНДР ЄВГЕНОВИЧ, СІБЕЦЬКИЙ ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ, САХАРОВ ОЛЕКСАНДР СЕРГІЙОВИЧ, СІДОРОВ ДМИТРО ЕДУАРДОВИЧ, ПРИСТАЙЛОВ СЕРГІЙ ОЛЕГОВИЧ, КОЛОСОВ ВІКТОР ЄВГЕНОВИЧ, СТЕПАНЕНКО БОРИС ЄВГЕНОВИЧ, КОЛОСОВА ОЛЕНА ПЕТРІВНА, РЯБЦЕВ ГЕННАДІЙ ЛЕОНІДОВИЧ, НЕСТЕРЕНКО СЕРГІЙ АППОЛІНАРІЙОВИЧ, КРИВОШЕЄВ ВЯЧЕСЛАВ СЕМЕНОВИЧ, ОЛІЙНИК ОЛЕНА СЕРГІЙВНА, МАКСИМЧУК ДМИТРО ОЛЕКСАНДРОВИЧ

(73) КОЛОСОВ ОЛЕКСАНДР ЄВГЕНОВИЧ

(57) 1. Спосіб одержання паливних сумішей на основі ефірів жирних кислот ріпакової олії, який включає рафінацію олії сірчаною кислотою та розчином лугу, її відділення від суміші з подальшою відгонкою води, приготування розчину каталізатора в органічному розчиннику, етерифікацію рафінованої олії при перемішуванні, видалення залишків каталізатора та осушування ефірів, причому

при етерифікації оброблювана олія при перемішуванні піддається локалізованому гідродинамічному кавітаційному впливу, а видалення залишків каталізатора та осушування ефірів здійснюють шляхом відцентрового сепарування під вакуумом при тиску, після чого здійснюють змішування одержаних ефірів жирних кислот ріпакової олії з дизельним паливом, який **відрізняється** тим, що при етерифікації оброблювана олія піддається локалізованому гідродинамічному кавітаційному впливу на режимах штучної кавітації з кратністю 1,8-3,0 при стисненнях потоку $d=0,7-0,9$, видалення залишків каталізатора та осушування ефірів здійснюють шляхом відцентрового сепарування під вакуумом при тиску 8-10 кПа, а змішування з дизельним паливом одержаних ефірів жирних кислот ріпакової олії у кількості 10-30 % об. по відношенню до об'єму дизельного палива здійснюють на тих же режимах штучної кавітації.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що при рафінації олії сірчану кислоту та розчин лугу одночасно подають в локалізовану зону кавітаційного впливу на оброблювану суміш.

Корисна модель відноситься до способів одержання паливних сумішей на основі ефірів жирних кислот ріпакової олії, тобто до технологій переробки рослинних олій різного походження при одержанні ефірів, які можуть знайти використання в господарстві для виготовлення альтернативного палива (біопалива), придатного для сільськогосподарської техніки, автомобільного транспорту, енергетичних установок різного призначення тощо.

Як аналог вибраний спосіб одержання метилових ефірів жирних кислот ріпакової олії, який включає рафінацію олії сірчаною кислотою та розчином лугу, її відділення від суміші з подальшою відгонкою води, приготування розчину каталізатора в органічному розчиннику, етерифікацію рафінованої олії при перемішуванні, видалення залишків каталізатора та осушування ефірів [1]. Надалі шукана паливна суміш одержується шляхом змі-

шування метилових ефірів жирних кислот ріпакової олії, наприклад, з дизельним паливом.

Недоліком зазначеного способу є недостатня ефективність етерифікації, тривалість та можливі перевитрати хімічних реагентів при реалізації способу аналога.

Найбільш близьким до пропонованого способу (найбільш близький аналог) є спосіб одержання паливних сумішей на основі ефірів жирних кислот ріпакової олії, що є частиною способу одержання ефірів жирних кислот ріпакової олії. Останній включає рафінацію олії сірчаною кислотою та розчином лугу, її відділення від суміші з подальшою відгонкою води, приготування розчину каталізатора в органічному розчиннику, етерифікацію рафінованої олії при перемішуванні, видалення залишків каталізатора та осушування ефірів. При цьому при етерифікації оброблювана олія при перемішу-

(13) U

(11) 54916

(19) UA

ванні піддається локалізованому гідродинамічному кавітаційному впливу з кратністю не менше двох, а видалення залишків каталізатора та осушування ефірів здійснюють шляхом відцентрового сепарування під вакуумом при тиску до 9кПа. При рафінації олії сірчану кислоту та розчин лугу подають безпосередньо в локалізовану зону кавітаційного впливу на оброблювану суміш [2]. Надалі шукана паливна суміш одержується шляхом змішування ефірів жирних кислот ріпакової олії, наприклад, з дизельним паливом.

Недоліком цього способу є недостатня ефективність етерифікації та можливі перевитрати хімічних реагентів при реалізації способу.

Задачею корисної моделі є вдосконалення способу одержання паливних сумішей на основі ефірів жирних кислот ріпакової олії, шляхом зміни умов його здійснення, що дозволяє підвищити ефективність етерифікації та зменшити витрати хімічних реагентів при реалізації способу внаслідок підвищення глибини протікання хімічних реакцій, а також підвищення ефективності змішування.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання паливних сумішей на основі ефірів жирних кислот ріпакової олії, який включає рафінацію олії сірчаною кислотою та розчином лугу, її відділення від суміші з подальшою відгонкою води, приготування розчину каталізатора в органічному розчиннику, етерифікацію рафінованої олії при перемішуванні, видалення залишків каталізатора та осушування ефірів, причому при етерифікації оброблювана олія при перемішуванні піддається локалізованому гідродинамічному кавітаційному впливу, а видалення залишків каталізатора та осушування ефірів здійснюють шляхом відцентрового сепарування під вакуумом при тиску, після чого здійснюють змішування одержаних ефірів жирних кислот ріпакової олії з дизельним паливом, новим є те, що, при етерифікації оброблювана олія піддається локалізованому гідродинамічному кавітаційному впливу на режимах штучної кавітації з кратністю 1,8-3,0 при стисненнях потоку $d=0,7-0,9$, видалення залишків каталізатора та осушування ефірів здійснюють шляхом відцентрового сепарування під вакуумом при тиску 8-10кПа, а змішування з дизельним паливом одержаних ефірів жирних кислот ріпакової олії у кількості 10-30% об. по відношенню до об'єму дизельного палива здійснюють на тих же режимах штучної кавітації.

При рафінації олії сірчану кислоту та розчин лугу одночасно подають в локалізовану зону кавітаційного впливу на оброблювану суміш.

Перераховані ознаки способу складають сутність корисної моделі.

Наявність причинно-наслідкового зв'язку між сукупністю істотних ознак корисної моделі і технічним результатом, що досягається, полягає в наступному.

Для одержання метилових ефірів жирних кислот ріпакової олії використовують відпресовану і практично неочищену ріпакову олію, яка містить шкідливі домішки, зокрема фосфатиди, білки, вільні жирні кислоти, воду тощо, що погіршує умови здійснення способу одержання метилових ефірів.

Для вилучення шкідливих домішок здійснюється її рафінація з використанням сірчаної кислоти водних розчинів лугу.

Продукти рафінації у вигляді очищеної олії та зв'язані шкідливі домішки піддають етерифікації (ріпакова олія) і відділяють (зв'язані шкідливі домішки). Реакція етерифікації полягає в додаванні до ріпакової олії каталізатора, розчиненого в органічному розчиннику, наприклад, метанолі, внаслідок чого під впливом каталізатора при перемішуванні олія етерифікується метанолом у метилові ефіри зі звільненням гліцерину, що в подальшому розшаровується при відстоюванні і відводяться як окремі технологічні продукти.

Завдяки перемішуванню реакція етерифікації здійснюється більш інтенсивно. Забруднення ефірів переважно залишками продуктів реакції видаляють при вимиванні та подальшому осушуванні ефірів.

Спосіб ілюструється фіг. 1-6. При цьому на фіг. 1-4 наведені фотографії кавітаційних каверн при різних режимних параметрах, а саме: на фіг. 1 - при $d=0,7$, на фіг. 2 - при $d=0,8$, на фіг. 3 - при $d=0,9$, на фіг. 4 - при $d=0,8$ на режимі розвиненої кавітації з циркуляцією на поверхні каверни; на фіг. 5 наведена графічна залежність в'язкості η суміші від температури T при різних концентраціях ріпакової олії; на фіг. 6 наведена графічна залежність в'язкості η біопаливної суміші від концентрації ріпакової олії при різних температурах T .

На фіг. 5 прийняті наступні позначення (концентрація ріпакової олії): 1 - 0%; 2 - 10%; 3 - 20%; 4 - 30%; 5 - 40%; 6 - 100%. На фіг. 6 прийняті наступні позначення (температура): 1 - мінус 10°C; 2 - 0°C; 3 - 25°C; 4 - 35°C; 5-45°C; 6 - 55°C.

Розроблений спосіб здійснюється в такій послідовності.

На першій стадії для одержання ефірів жирних кислот рослинної олії здійснюють її рафінацію сірчаною кислотою та розчином лугу, відділяють олію від суміші, відганяють воду. Попередньо приготують розчин каталізатора в органічному розчиннику (метанолі) і, змішуючи його з рафінованою олією, здійснюють її етерифікацію при перемішуванні.

При етерифікації оброблювана олія в пропонованому способі одержання ефірів жирних кислот піддається локалізованому гідродинамічному кавітаційному впливу з кратністю 1,8-3 при стисненнях потоку $d=0,7-0,9$.

В подальшому видалення залишків каталізатора та осушування ефірів здійснюють шляхом відцентрового сепарування під вакуумом при тиску 8-10кПа.

Крім того, при рафінації олії сірчану кислоту та розчин лугу подають безпосередньо в локалізовану зону кавітаційного впливу на оброблювану суміш. Готові ефіри в подальшому використовують для виробництва біопалива, зокрема, разом з дизельним паливом.

При цьому змішування з дизельним паливом одержаних ефірів жирних кислот ріпакової олії у кількості 10-30% об. по відношенню до об'єму дизельного палива здійснюють на тих же режимах штучної кавітації, що дозволяє значно підвищити

інтенсивність змішування та одержувати однорідну гомогенізовану суміш.

Особливістю реалізації пропонованого способу є застосування при етерифікації та змішуванні ефективного кавітаційного впливу. Внаслідок збудження кавітації, в потоці генерується вакуумна кавітаційна каверна, яка в подальшому розпадається і утворює локалізоване бульбашкове кавітаційне поле по всьому перерізу технологічного потоку. При цьому, об'ємна концентрація кавітаційних бульбашок становить до 10^{10} бульбашок/м³.

При лопанні кожної бульбашки створюються локальні тиски до 10^3 МПа, а температура, що оточує бульбашку, підвищується на 500-800°C [3]. Такі високі тиски при великій питомій концентрації бульбашок сприяють тому, що питома потужність впливу на оброблюване середовище становить 10^4 - 10^5 кВт/м³.

Внаслідок цього створюються умови для протікання гідромеханічних, фізичних та хімічних процесів, які за звичайних умов ускладнені або неможливі [4]. Кавітаційна дія сприяє зміні молекулярної конфігурації ефірів рослинних олій та утворенню нових органічних сполук, які практично повністю відповідають властивостям та експлуатаційним характеристикам традиційних палив.

Крім того, завдяки розвиненій міжфазній поверхні, яка утворюється при кавітаційному впливі на суміш компонентів, в декілька разів прискорюються реакції масообміну, що дозволяє підвищити швидкість хімічних реакцій на всіх операціях реалізації пропонованої корисної моделі і підвищити їх глибину.

Кавітаційний вплив з кратністю 1,8-3 при стисненні потоку $d=0,7$ - $0,9$ в локалізованій зоні обумовлений необхідністю залучення до реакцій масообміну всіх компонент оброблюваної суміші, а також скороченням тривалості етерифікації. Цьому сприяє також безпосередня подача сірчаної кислоти та розчину лугу в локалізовану зону кавітаційного впливу [5].

Було експериментально досліджено [6], що при ступені стиснення потоку $d>0,7$ каверна являє собою циліндр з поверхнею або прозорою, або емульсійною, з якої повітря евакуується безперервними шнурами або пульсаційно з її хвостової частини.

У свою чергу, для необмежених рідин при малому ступені стиснення потоку $d<0,7$ каверна вентилюється примусово, шляхом нагнітання повітря від вентилятора, а для $d>0,7$ спостерігається самозасмоктування повітря, тобто вентиляція здійснюється на режимах ежектування. Розмір витрати повітря, що засмоктується, регулювався шляхом збільшення опору в повітропроводі.

Порівняння отриманих результатів дає можливість зробити висновок про збереження загальних тенденцій відносно до визначення відносної довжини кавітаційної каверни. Зокрема, можна визначити, що:

- більшим значенням чисел Фруда Fr при одному і тому ж значенні чисел кавітації відповідає більша відносна довжина кавітаційної каверни;
- збільшення ступеню стиснення потоку приз-

водить до зміщення гідродинамічних характеристик в зону більших чисел кавітації;

- мідель каверни, що вентилюється, практично на всій своїй довжині дорівнює діаметру основи кавітатора незалежно від його форми;

- при стисненні потоку $d>0,7$ на режимах штучної кавітації спостерігаються ефекти ежекції повітря та кавітації одночасно.

Візуалізація та фотографування каверн в потоці дозволили спостерігати динаміку виносу газової фази з каверни при зміні витрати газової фази, що засмоктувалась, при зміні швидкості рідкої фази в контактній камері (див. фіг. 1-4). При цьому діапазон зміни витрат газової фази Q складав $0,1$ - 12 м³/год, швидкість на вході в контактну камеру змінювалась від $2,2$ - 15 м/с.

Динаміка розвитку штучної кавітації складається з наступних етапів:

1. Початкова кавітація, що характеризується появою за кавітатором окремих кавітаційних бульбашок та їх невеликих скупчень, які зносяться потоком рідини. Цей режим спостерігається при $0,01<Q<0,04$.

2. При збільшенні Q до $0,05$ за кавітатором утворюється емульсійна каверна. Її поверхня має вигляд інтенсивно киплячої турбулізованої рідини. Винос здійснюється ланцюгами повітряних та кавітаційних бульбашок.

3. Подальше зростання витрат газової фази $0,05<Q<0,08$ призводить до розвитку пульсаційного режиму внаслідок того, що винос повітря з каверни шляхом дифузії чи невеликими скупченнями пухирців стає недостатнім. Хвостова частина каверни прагне утворити стаціонарний зворотний струмінь, який протидіє зростанню тиску в каверні і сприяє накопичуванню повітря в каверні до якогось певного значення.

4. Після його досягнення відбувається інтенсивна зміна довжини каверни та пульсаційний викид певної порції повітряних та кавітаційних бульбашок з хвостової частини каверни нестаціонарними вихорами. Частота пульсаційного викиду змінюється в залежності від швидкості рідкої фази та витрати газової фази.

5. Режим безперервного виносу по вихровим шнурам спостерігається при $Q>0,08$. При цьому поверхня каверни стає прозорою, а хвостова частина заповнена піною, краплями рідини та кавітаційними бульбашками. Поверхня контакту фаз максимально велика. Винос газу здійснюється безперервно по вихровим шнурам з циркуляцією. На поверхні каверни спостерігаються «хвилі», вона ніби «омивається» рідиною по гвинтовій лінії.

На відміну від течії в необмеженій рідині, перехід від режиму пульсацій до режиму безперервного виносу здійснюється досить плавно, без стрибків [6].

6. При ступені стиснення потоку $d=0,93$, коли швидкість рідкої фази $V=7$ м/с, можна спостерігати режим "замикання" труби.

Виходячи з отриманих експериментальних даних, можна зробити висновок, що найбільш прийнятним для конструювання кавітаційних аераторів є конструкції, в яких ступінь стиснення потоку складає $d=0,7$ - $0,9$.

Переваги пропонованого способу при одержанні ефірів жирних кислот рослинної олії ілюструються таблицею 1, в якій наведено окремі тех-

нологічні показники пропонованого способу, способу-аналога і способу найбільш близького аналога.

Таблиця 1

Переваги розробленого способу

Показник	Спосіб аналога	Спосіб найбільш близького аналога	Розроблений спосіб
Витрати сірчаної кислоти, %	0,65	0,60	0,58
Концентрація лугів, г/л	160	136	130-134
Тривалість етерифікації, хв..	25	14	12,5-13,0
Витрати каталізатора, %	0,8	0,6	0,55-0,57
Витрати метанолу, %	40	34	32-33

Для дослідження ефективного об'єму вводимого до паливної суміші дизельного палива було приготовлено чотири типи сумішей з вмістом ріпакової олії відповідно 10, 20, 30 та 40% об. Проби всіх сумішей було досліджено на встановлення їх фізичних властивостей. Три порції сумішей по 20л кожна з концентрацією олії 10, 20 та 30% об. було надалі передано для випробувань дизельного двигуна.

Фізичними та фізико-хімічними методами було вивчено властивості паливних сумішей з вмістом ріпакової олії 10, 20, 30 та 40% об., оброблених в кавітаційному полі. Для проведення контрольних дослідів використовувалось чисте дизельне паливо.

Визначено вологість дизельного палива та ріпакової олії за методом Дюлонга і Пті. Встановлено відсутність вологи у дослідних зразках. Ці результати підтвердили також дані дериватографічних досліджень.

Було вивчено залежності температури спала-

ху від концентрації ріпакової олії. Встановлено, що із збільшенням вмісту олії (важкої фракції) температура спалаху палива зменшується й при концентрації олії 40% об. становить 56-60°C.

Ріпакова олія в інтервалі температур 2-180°C не має температури спалаху. При температурах 150 та 170°C спостерігається ендотермічний ефект з градієнтом температури 3°C. Термогравіметричні дослідження не дозволили конкретизувати цей ендоефект.

Досліджено залежність в'язкості сумішей в інтервалі температур від мінус 10 до плюс 50°C. Встановлено, що залежність динамічної в'язкості сумішей від температури в логарифмічних координатах має прямолінійний характер. Введення в стандартне дизельне паливо ріпакової олії, в'язкість якої на порядок вища за в'язкість палива, при зміні концентрації від 1 до 40% незначно впливає на зміну в'язкості суміш.

Основні результати проведених досліджень наведені на фіг. 5-6 та в табл. 2.

Таблиця 2

Результати досліджень деяких фізичних властивостей паливних сумішей, які пройшли гідрокавітаційну обробку

Концентрація олії, % об.	Температура спалаху, $t_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}$	Вологість за Дюлонгом і Пті	В'язкість η , 10^{-3} Па·с, при температурі T , $^\circ\text{C}$					
			-10	0	25	35	45	55
0	54	0	7,08	6,31	3,52	2,73	2,21	1,83
10	87	0	10,47	8,13	4,68	3,63	2,88	3,34
20	68	0	14,79	11,48	6,13	4,76	3,76	3,00
30	68	0	20,42	15,85	8,51	6,31	4,90	3,89
40	55-60	0	28,84	21,88	11,22	8,32	6,38	5,01
100	150, 170*	0	229,09	154,88	65,62	44,04	30,78	22,27

* ендоефект (градієнт температури 3 $^\circ\text{C}$)

Аналіз цих результатів дає підставу зробити висновок про перспективність роботи дизельного двигуна на паливній суміші, що пройшла гідрокавітаційну обробку.

Таким чином, використання пропонованої корисної моделі - способу одержання паливних сумішей на основі ефірів жирних кислот ріпакової олії - дозволяє підвищити ефективність і скоротити

тривалість етерифікації та зменшити витрати хімічних реагентів внаслідок підвищення глибини протікання хімічних реакцій.

На відміну від традиційного палива на основі вуглеводнів нафтового походження, біопалива, виготовлені за розробленим способом, вигідно відрізняються невисокою собівартістю, екологічною безпечністю, ресурсоощадливою технологією

одержання і співставними з традиційним паливом експлуатаційними показниками.

Джерела інформації

1. UA №30417A, МПК C01L1/02. Опубл. 15.11.2000, Бюл. № 6.
2. UA №23758, МПК C11B1/00. Опубл. 11.06.2007, Бюл. № 8.
3. Пирсол И. Кавитация. - М.: Мир, 1975. - С.11.
4. Федоткин И.М., Гулый И.С. Кавитация: кавитационная техника и технология, их использова-

ние в промышленности. 4.1. - К.: Полиграфкнига, 1997. - С. 5-7.

5. Федоткин И.М., Гулый И.С., Шаповалюк Н.И. Использование кавитации в промышленности. - К.: Арктур-А, 1997. - 133 с.

6. Яхова Н.А., Тимонін О.М., Сівецький В.І., Колосов О.Є. Застосування кавітації в хімічній технології (у двох частинах). Частина 1. Теоретичні та експериментальні аспекти створення високоефективних кавітаційних засобів. - К.: НТУУ "КПІ", 2008. - 125 с.

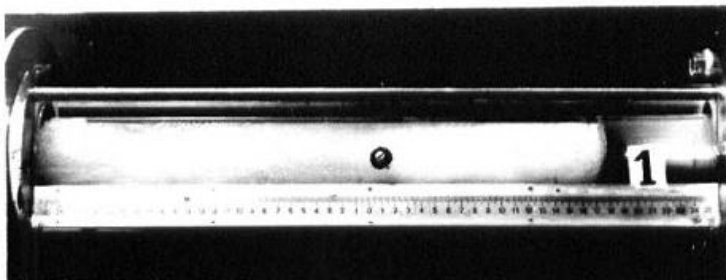


Fig. 1

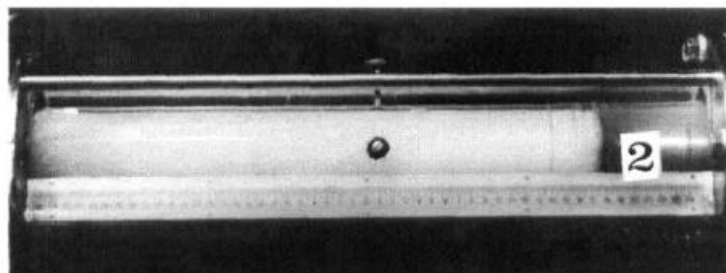


Fig. 2

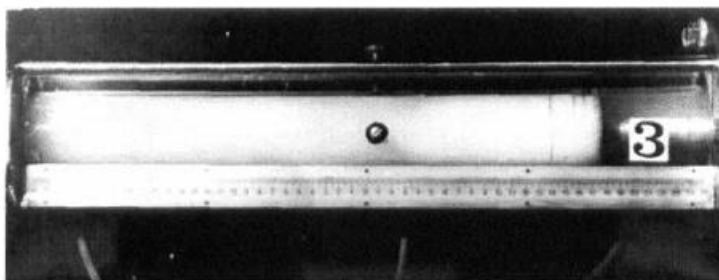


Fig. 3

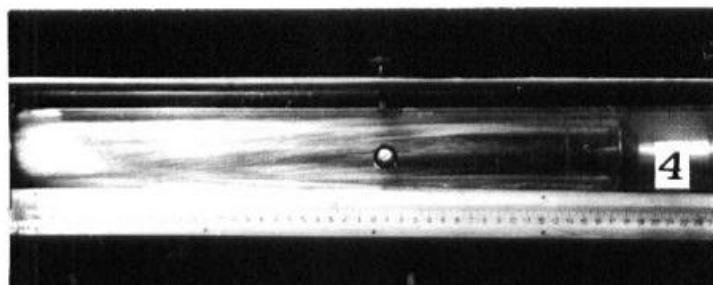


Fig. 4

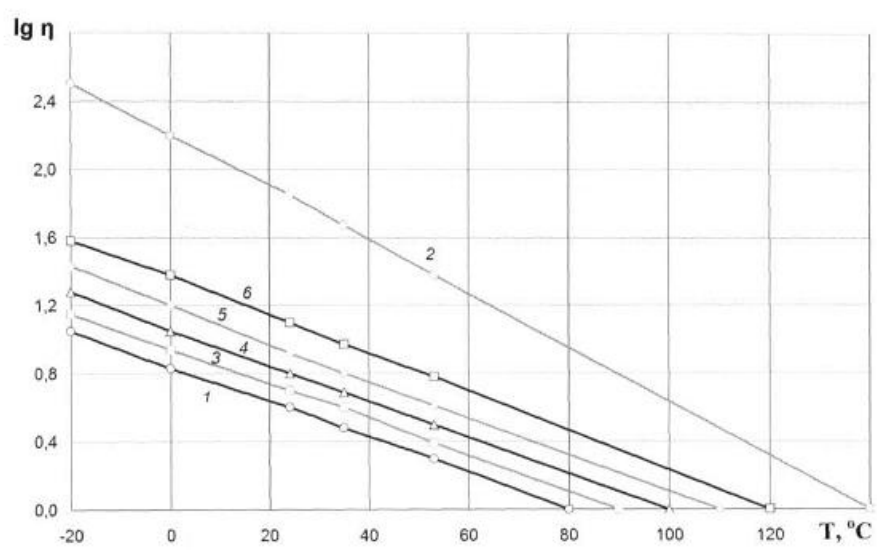
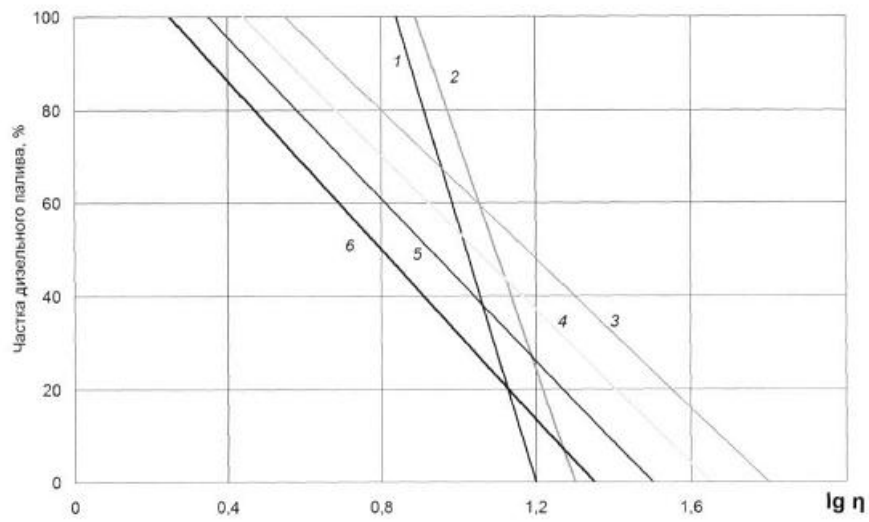


Fig. 5



Фиг. 6