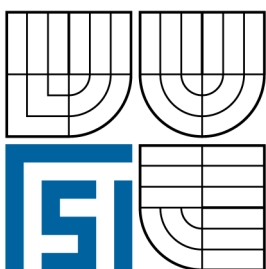


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL
ENGINEERING

VÝROBA BIONAFTY Z POUŽITÝCH JEDLÝCH OLEJŮ

BIODIESEL PRODUCTION FROM USED EDIBLE OILS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PETRA MENŠÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JAROSLAV JÍCHA, CSc

BRNO 2008

Zadání

Abstrakt

Cílem diplomové práce je posoudit vhodnou technologii pro výrobu bionafty z použitých jedlých olejů. Pro hlavní části technologie byly zpracovány výpočtové modely v programu Chemcad. Experimentálně byla také provedena analýza vzorků použitého jedlého oleje.

Abstract

This diploma thesis is engaged in considering of suitable technology for biodiesel production from used cooking oils. For the main parts of technology were made some mathematical models in a Chemcad programme. There was made a laboratory analysis of various samples of used cooking oil.

Klíčová slova

Bionafta

Heterogenní katalyzátor

Použité rostlinné oleje

Keywords

Biodiesel

Heterogeneous catalyst

Used cooking oils

Bibliografická citace

MENŠÍKOVÁ, P. *Výroba bionafty z použitých jedlých olejů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 59 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaroslav Jícha, CSc.

Prohlášení o původnosti

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně na základě uvedené literatury pod vedením vedoucího diplomové práce.

V Brně, 17. 10. 2008

.....
(podpis)

Poděkování

Chtěla bych tímto poděkovat panu doc. Ing. Jaroslavu Jíchovi, CSc., vedoucímu mé diplomové práce, za cenné rady a pomoc při řešení diplomové práce. Za účinnou podporu a obětavou pomoc při zpracování diplomové práce bych také chtěla poděkovat panu Ing. Josefu Luřchovi. V neposlední řadě bych pak chtěla poděkovat firmě SEPARA-EKO s.r.o. za poskytnutí klíčových informací a paní RNDr. Mileně Vespálcové, Ph.D. za pomoc při řešení experimentální části diplomové práce.

Obsah

Seznam použitých symbolů	7
1 Úvod	8
2 Bionafta	10
2.1 Základní informace	10
2.2 Historie bionafty	10
3 Základy výroby	13
3.1 Chemická reakce	13
3.2 Technologie výroby	15
3.2.1 Předběžná úprava surovin s vysokým obsahem FFA	15
4 Homogenní katalyzátor	17
5 Heterogenní katalyzátor	20
5.1 Popis procesu	20
5.2 Vývoj heterogenního katalyzátoru na nosiči porézních granulí	21
6 Využití heterogenního katalyzátoru v ČR	25
6.2 Stručný popis technologie	25
6.3 Klíčové uzly navržené technologie	27
6.3.1 Transesterifikační reaktor	27
6.3.2 Gravitační separátor	29
6.3.3 Rektifikační kolona	30
6.3.4 Stripovací filmová rotorová odparka	31
6.3.5 Teplosměnná zařízení	32
6.3.6 Finalizace kvality bionafty	34
6.3.7 Zdroj tepla pro potřeby procesu	35
7 Simulace procesu výroby bionafty	37
7.1 Rozbor suroviny – Stanovení mastných kyselin v tucích	37
7.1.1 Složení suroviny	38
7.1.2 Vyhodnocení experimentu	39
7.2 Technologické schéma	40
7.3 Reaktor s pevným katalytickým ložem	42
7.4 Rektifikační kolona	42
7.5 Filmová rotorová odparka	44
7.6 Návrh separátoru s vestavbami	45
7.6.1 Koalescer	45
7.6.2 Lamelový usazovák	50
8 Náklady na výstavbu zařízení výrobní jednotky	52
9 Bionafta jako palivo plynových turbín	53
9.1 Turbíny v paroplynovém cyklu	53
10 Závěr	56
Seznam použité literatury	57
Seznam příloh	59

Seznam použitých symbolů

Symbol	Význam	Jednotka
A	Povrch kruhové úseče	[m ²]
A _{cls}	Povrch koalesceru	[m ²]
A _s	Povrch průřezu gravitačního separátoru	[m ²]
d _{cls}	Velikost kapiček glycerolu po průchodu koalescerem	[μm]
d _{gl}	Průměr kapičky glycerolu	[μm]
D	Průměr drátu	[μm]
D ₀	Průměr separátoru	[m]
E	Efektivní délkový součinitel	[-]
F	Koeficient zvětšení	[-]
FAME	Fatty acid methyl ester	[-]
FAEE	Fatty acid ethyl ester	[-]
FFA	Free fatty acids	[%]
FRO	Filmová rotorová odparka	[-]
g	Gravitační zrychlení	[m/s ²]
h	Výška pásu nad koalescerem	[m]
HTF	Heat Transfer Fluid	[-]
K	Kuwabarův hydrodynamický faktor	[-]
l	Délka plochy usazováku	[m]
L	Tloušťka koalesceru	[mm]
MEŘO	Metylester řepkového oleje	[-]
n	Počet lamel	[-]
Q _L	Objemový průtok	[m ³ /h]
v	Usazovací rychlost	[cm/s]
v _{cls}	Rychlost směsi na čele koalesceru	[m/s]
v _t	Rychlost usazování kapiček zvětšených koalescerem	[cm/s]
V _{st}	Objem usazovací sekce separátoru	[m ³]
w	Šířka plochy usazováku	[m]
α	Objemová frakce vláken	[-]
β	Středový úhel	[°]
η	Dynamická viskozita	[Pa.s]
η _D	Účinnost zachycení	[-]
ρ	Hustota glycerolu	[kg/m ³]
ρ _k	Hustota FAME	[kg/m ³]
Φ	Středový úhel	[rad]
T _s	Doba setrvání v usazovací části	[s]
T _d	Doba potřebná pro usazení glycerolu	[s]
Σ	Účinnost přímého zachycení	[-]

1 Úvod

V souvislosti se skleníkovým efektem a tím souvisejícím globálním oteplováním se stále více diskutuje a jedná o zdrojích takzvané zelené energie. Jinak řečeno o obnovitelných zdrojích energie, které by měly sloužit jako náhrada za paliva vyráběná ze zdrojů fosilních. V lednu letošního roku zveřejnila Evropská komise energeticko–klimatický balíček, ve kterém je na Českou republiku, jako člena Evropské unie, požadavek zvýšit do roku 2020 podíl energie vyráběné z obnovitelných zdrojů z dosavadních šesti na třináct procent.

A mezi obnovitelné zdroje energie patří i předmět této diplomové práce - bionafta. Bionafta může sloužit jako alternativní palivo do diesellových motorů za klasickou motorovou naftu, nebo také jako palivo do plynových turbín. Spalování bionafty má velmi pozitivní vliv na životní prostředí a to výrazným snížením emisí výfukových plynů v silniční dopravě, které v současnosti velmi rychle rostou v závislosti na zvyšující se hustotě provozu. Porovnání emisí klasické motorové nafty a bionafty je uvedeno v tabulce č. 1.

Sledovaná hodnota	Motorová nafta	Bionafta
CO [g/h]	62	56
CH _x [g/h]	43	31
NO _x [g/h]	223	241
SO ₂ [%]	0,15	0,002
Kouřivost [stupnice BOSH]	0,49	0,26

Tab. 1 Porovnání emisí nafty a bionafty [1]

Do této chvíle se bionafta ve většině případů vyráběla z rostlinného oleje surového nebo rafinovaného. Druh rostlinného oleje se odvíjí od lokality, kde je bionafta vyráběna. V našich zeměpisných šířkách to je olej řepkový. Doposavad méně využívanými surovinami na výrobu bionafty byly živočišné tuky a použité jedlé oleje. Tyto zdroje byly trochu opomíjeny, vzhledem k obtížnější technologii jejich zpracování. S vývojem nových technologií je však výhodné počítat i s těmito surovinami.

Použitý jedlý olej se dá považovat za surovinu s velkým potenciálem, a to jak z ekologického, tak ekonomického hlediska. Jeden z aspektů snižující konkurenceschopnost současné bionafty oproti klasické motorové naftě je vysoká cena, která je ve velké míře (asi z 80 %) způsobená cenou suroviny – surového nebo rafinovaného rostlinného oleje. Oproti tomu použitý tuk je považován za odpad, tedy má nulovou nebo jen minimální pořizovací cenu. Jen pro ilustraci, pořizovací cena řepkového oleje pro výrobu bionafty se pohybuje okolo 21 Kč/l, zatímco pořizovací cena použitého jedlého oleje okolo 5 Kč/l. A navíc, přeměna použitého oleje na bionaftu snižuje zatížení životního prostředí způsobené organickými odpady.

Velkou výhodou je dostupnost suroviny. Za zdroj můžeme v malém měřítku považovat každou domácnost, významnějšími producenty jsou pak restaurace, jídelny a potravinářské závody. Například v USA bylo v roce 2000 vyprodukováno deset milionů tun použitého oleje [2]. V České republice přesahuje toto množství sto tisíc tun za rok.

Z průzkumu vyplývá, že prozatím většina těchto olejů končí v lepším případě ve sběrných odpadech, v horším pak v kanalizaci, kdy jsou vylity přímo do odpadu, nebo slouží jako palivo smícháním s dřevěnými pilinami či novinami. V některých případech jsou oleje zakopány do země. Existují však i firmy, které se zabývají odvozem použitých olejů přímo od producenta.

S přihlédnutím k všem těmto faktům je v této diplomové práci popsána efektivní technologie na zpracování použitých tuků jejich transformací na bionaftu. Klíčové informace budou čerpány z projektové studie vypracované firmou SEPARA-EKO spol. s r.o s názvem Nová technologie výroby bionafty na bázi heterogenní katalýzy.

2 Bionafta

2.1 Základní informace

Bionafta je alternativní palivo do vznětových motorů, které by mělo sloužit a slouží jako náhrada za motorovou naftu minerálního původu, respektive jako příměs motorové nafty. Je také možné ji použít jako palivo pro výrobu tepla nebo palivo do plynových turbín. Velkou devízou bionafty je její biologická odbouratelnost a také, že je, narozdíl od motorové nafty vyrobené z ropy, vyrobena z obnovitelného zdroje, rostlinného oleje.

Toto palivo na bázi metylesterů mastných kyselin se vyrábí transesterifikací rostlinného oleje a primárního alkoholu za přítomnosti katalyzátoru. Chemicky je označováno jako FAME popřípadě FAEE, což je anglická zkratka názvu fatty acid methyl ester neboli metylester mastné kyseliny popřípadě fatty acid ethyl ester neboli etyl ester mastné kyseliny podle toho, který z alkoholů je při výrobě použit, jestli metanol nebo etanol.

V našich zeměpisných šířkách je bionafta spíše známa pod označením MEŘO, což je zkratka pro metylester řepkového oleje. Tento název je dán surovinou, z které se bionafta vyrábí. Brukev řepka olejka je díky svému vysokému energetickému obsahu a vhodnosti pěstování v Evropě hlavní plodinou pro výrobu bionafty. Další suroviny vhodné pro výrobu bionafty se mění podle oblasti produkce bionafty. Může být využitý sojový, palmový, slunečnicový, kokosový a další oleje, ale také živočišné tuky a jedlé oleje již použité, což je tématem této práce.

2.2 Historie bionafty

Vývoj bionafty v České republice začíná v devadesátých letech, kdy za podpory vlády vznikly první provozy na výrobu bionafty. Jednalo se o takzvanou bionaftu I. generace. Surovina – řepkový olej.

Bionafta I. generace představovala 100% metylester řepkového oleje společně s přísadami – aditivy pro zlepšení vlastností a byla určena jako plná náhrada za palivo do vznětových motorů. Ukázalo se však, že použití 100% metylesteru bez předešlé úpravy motoru způsobuje potíže.

Nevýhodou bylo mimo jiné:

- nízká filtrovatelnost při nízkých teplotách (bod tuhnutí -8 °C)
- vysoká kouřivost
- nižší kalorická hodnota, což zapříčinilo nižší výkon a vyšší spotřebu paliva
- agresivita vůči pryžovým součástkám
- vysoká srážlivost při styku s vodou

Tyto nedostatky byly odstraněny o pár let později zavedením bionafty II. generace, což je takzvaná směsná nafta, skládající se z metylesterů a ropných složek. Ropné složky musí být dearomatizované a hluboko odsířené, aby byla zachována podmínka biologické odbouratelnosti (minimálně 90 % objemu za 21 dní). Tato směsná nafta je také označována jako MEŘO. Podmínkou je složení. Musí být minimálně ze 31 % tvořena metylestery, zbytek jsou potom látky ropného charakteru. Technické požadavky a požadavky na kvalitu metylesterů mastných kyselin podléhají normě ČSN EN 14 214 a motorová nafta normě ČSN EN 590. Bionafta je obecně s naftou mísitelná v jakémkoliv poměru.

Výhody bionafty II. generace:

- při spalovacím procesu lépe shoří, čímž snižuje kouřivost
- je méně agresivní vůči pryži
- vysoká mazací schopnost a tím snížené opotřebení motoru
- prodlužuje životnost vstřikovacích jednotek
- není toxická
- nepotřebuje žádné zvláštní podmínky pro skladování, lze ji skladovat jako motorovou naftu
- je považována za tzv. čistič, má schopnost uvolňovat karbon a úspěšně čistit motor a palivový systém
- díky biologické odbouratelnosti možnost použití i tam kde hrozí kontaminace půdy pohonnými hmotami – zemědělství, lesnictví

Nevýhody bionafty II. generace:

- pro bezproblémové fungování motoru spalující směsnou naftu, je potřeba dodržet zásady pro přechod na toto palivo dané výrobcem: před použitím vyčistit palivový systém od vody (rostlinná část se s vodou sráží a zanáší palivový systém) a usazenin, provést kontrolu motoru (bionafta totiž působí jako detergent, rozpouští usazeniny a zanáší palivový systém)
- 2% ztráta výkonu
- zvýšení spotřeby max. do 3 %

Srovnání výhřevností paliv, motorové nafty, bionafty I. a II. generace je uvedena v tabulce č. 2.

Palivo	Výhřevnost [MJ/kg]
Motorová nafta	42,5
Bionafta I. generace	37,5
Bionafta II. generace	42,1

Tab. 2 Srovnání výhřevností jednotlivých paliv [3]

V tabulce č. 3 jsou uvedeni současní významnější výrobci a distributoři bionafty (MEŘO) v České republice.

Surovina	Název firmy	Město
olej	STANDART OIL COMPENY s.r.o. NOVOSEDLY	Novosedly na Moravě
olej	AGROPODNIK JIHLAVA a.s.	Dobronín
olej	ADW Ex, s.r.o.	Třebíč
olej	AGRICOS s.r.o.	Stod
olej	FABIO PRODUKT s.r.o.HOLÍN U JIČÍNA	Holín
olej	Ing. Zdenko Jaroš JARIMEX	Hradec Králové
olej	AGROCHEM a.s. LANŠKROUN	Lanškroun
olej	RPN s.r.o. BIONAFTA	Chrudim
olej	SETUZA a.s.	Ústí nad Labem
olej	PETRONEX s.r.o.	Ústí nad Labem
olej	HPJ GROUP a.s.	Staré město
olej	IL GROUP s.r.o.	Ostrava

Tab. 3 Výrobci a distributoři bionafty (MEŘO) [4]

Celosvětové označení bionafty, s kterým se také můžeme často setkat, je písmenem B a za ním procentuálním obsahem bionafty. Takže například B100 je označení pro 100% bionaftu, kdežto v palivu B30 je 30 % bionafty a 70 % motorové nafty.

Od roku 2007 je v České republice uzákoněno mísení biopaliv určitým poměrem s motorovou naftou a to zákonem č. 180/2007 Sb. [5], kterým se mění zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší. Ten stanovuje výrobcům a distributorům povinnost prodávat motorovou naftu s příměsí biopaliv v minimálním objemu:

- od 1. září 2007 ve výši 2 % objemových z celkového množství motorové nafty přimíchaných do motorové nafty,
- od 1. ledna 2009 ve výši 4,5 % objemových z celkového množství motorové nafty přimíchaných do motorové nafty.

I přes přidání bio-složky není toto palivo označováno jako směsná nafta, ale stále jako klasická nafta a řídí se také normou pro klasickou motorovou naftu ČSN EN 590.

Obsah bio-složky je tak nízký, že nemá na celkovou kvalitu paliva zásadní vliv a tuto naftu lze použít bez jakýchkoliv úprav a opatření. Naopak výhodou je vyšší mazací schopnost tohoto paliva a snížení emisí vzniklých při spalování. Bionafta je mastnější než nafta, snižuje se tak opotřebení motoru a zvyšuje životnost vstřikovacích jednotek.

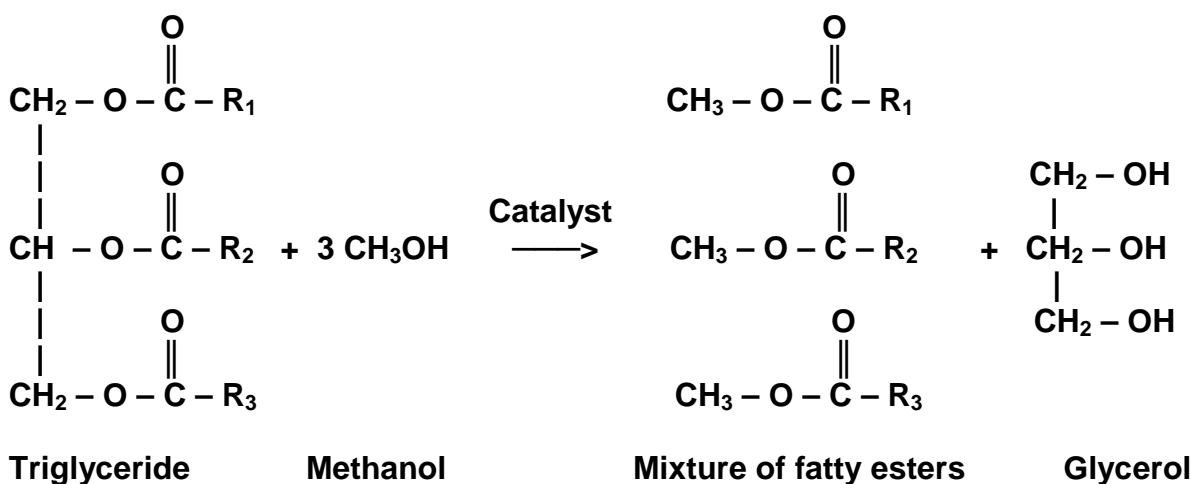
3 Základy výroby

3.1 Chemická reakce

Podstatou celého procesu výroby bionafty – B100 je reakce zvaná transesterifikace znázorněná na obrázku č. 1. Do této reakce vstupují za přítomnosti katalyzátoru rostlinný olej a primární alkohol jako suroviny a produktem jsou estery mastných kyselin a glycerol. Katalyzátor je zde nutný, protože alkohol je velmi těžko rozpustný v olejové fázi. Katalyzátor napomáhá zvýšit rozpustnost a umožňuje reakci pokračovat přijatelnou rychlostí.

V zásadě rozlišujeme dva druhy katalyzátorů:

1. Homogenní katalyzátor – kapalná fáze
2. Heterogenní katalyzátor – pevná fáze



Obr. 1 Transesterifikace [6]

Pozn.: Triglyceride – triglyceridy

Mixture of fatty esters – směs esterů mastných kyselin

Kde R_1 , R_2 , R_3 jsou dlouhé řetězce uhlovodíků nazývané řetězce mastných kyselin.

Glycerol vzniká jako vedlejší produkt této reakce a kromě něj se reakcí může za určitých okolností vytvořit také mýdlo a voda, které jsou ale také nežádoucí.

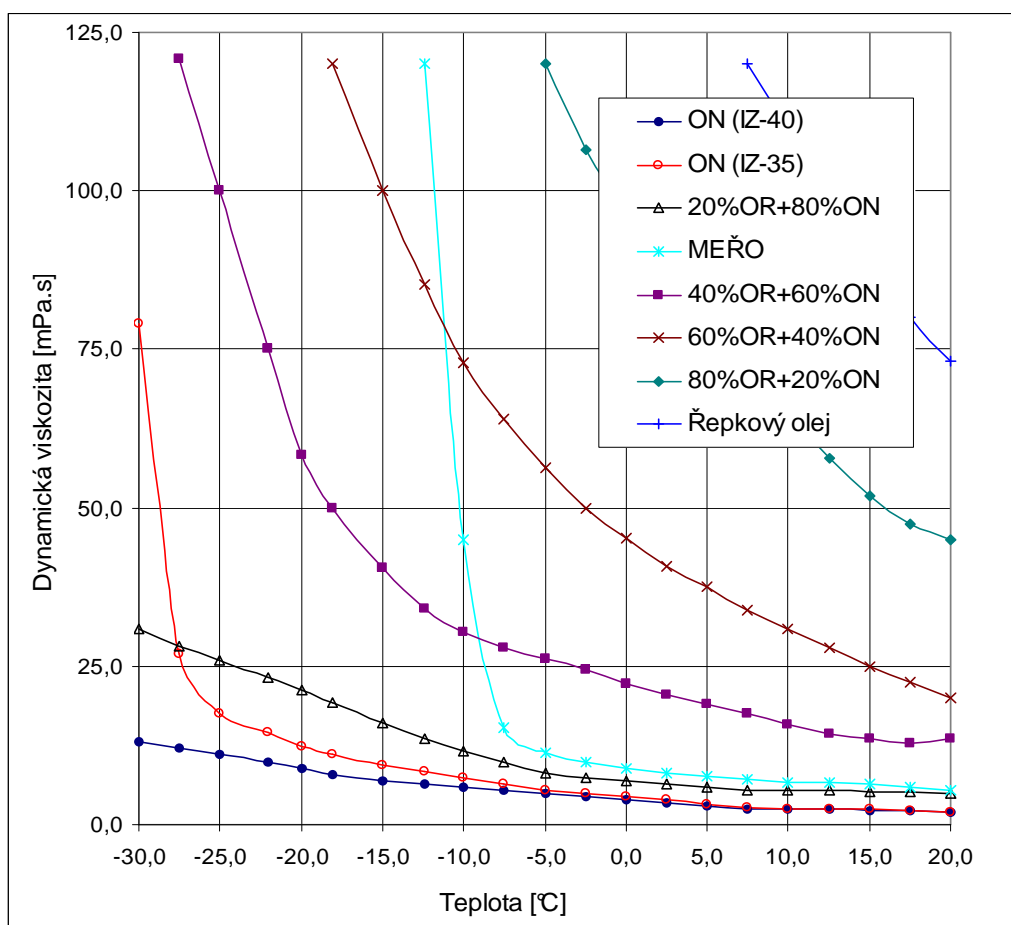
Rostlinný olej je směs triglyceridů různých mastných kyselin. Typy jednotlivých mastných kyselin závisí na surovinách z kterých je olej vyráběn.

Zpočátku byla snaha použít jako palivo do předem neupravených diesellových motorů přímo rostlinný olej, protože rostlinné oleje mají podobnou chemickou strukturu a tím i srovnatelné cetanové číslo jako motorová nafta. Jejich nevýhodou je však vysoká viskozita. V porovnání s motorovou naftou je více jak dvacetkrát vyšší.

A právě viskozita je podmínkou pro dobré rozprašení paliva vstříkovaného tryskou do spalovacího prostoru – atomizaci.

Metylestery rostlinného oleje mají menší viskozitu než původní olej, z kterého jsou vyrobeny. Hodnota viskozity metylesterů mastných kyselin je mnohem blíží viskozitě motorové nafty, než viskozita rostlinných olejů, a proto jsou vhodnější náhradou za dieselové palivo.

Srovnání viskozit motorové nafty, metylesterů řepkového oleje a řepkového oleje je názorně ukázáno v grafu č. 1.



Graf 1 Srovnání viskozit [7]

Pozn.: ON – motorová nafta
OR – řepkový olej

3.2 Technologie výroby

Zvolená technologie výroby bionafty je hodně závislá na surovině, kterou použijeme. Zdrojů triglyceridů mastných kyselin je mnoho. Jsou to například rostlinné tuky, ať už surové nebo rafinované, dále také živočišné tuky (lůj, vepřové sádlo, rybí olej, drůbeží tuky), odpadové (sifónové) tuky a v neposlední řadě použité jedlé oleje.

S přihlédnutím k chemickému procesu výroby je mezi těmito surovinami největší rozdíl v obsahu takzvaných free fatty acids FFA (volných mastných kyselin). Za další znehodnocující vlastnosti tuků je považován velký obsah vody, zápach nebo barva.

Zdroje triglyceridů a jejich koncentrace FFA [4]:

• Rafinované rostlinné oleje	< 0,05 %
• Surové rostlinné oleje	0,3 – 0,7 %
• Použitý (odpadní) jedlý olej z restaurací	2 – 7 %
• Živočišné tuky	5 – 30 %
• Odpadní (sifónové) oleje	40 – 100 %

Výběr suroviny, respektive obsah FFA v surovině ovlivní požadovanou technologii výroby a výnos produktu z reakce.

Doposud nejpoužívanější technologie je homogenní katalýza, tedy transesterifikace se zásaditým homogenním katalyzátorem. Tento způsob výroby je však vhodný jen pro suroviny s malým obsahem FFA.

Důvodem je fakt, že FFA reagují se zásaditým katalyzátorem za vzniku mýdla. Katalyzátor, který je převeden na mýdlo, již nemůže být využit ke zrychlení reakce, což vede ke zpomalení procesu a mýdlo znečišťuje hlavní produkt, bionaftu. Současně s mýdlem vzniká také voda, která hydrolyzuje triglyceridy a přispívá tak k tvorbě dalšího mýdla.

Obsah FFA je možno ignorovat, pokud je menší než 1 %, rozhodně pokud je menší než 0,5 %. Pro tyto suroviny je vhodná homogenní katalýza bez velkých problémů v průběhu procesu.

Problém vysokého obsahu FFA se dá vyřešit předběžnou úpravou suroviny ještě před samotnou transesterifikací nebo jak se ukázalo, také katalýzou heterogenní s vhodně vybraným katalyzátorem. Podstatou technologie heterogenní katalýzy je reaktor s pevným katalytickým ložem, kde nosičem katalyzátoru jsou porézní granule. Heterogenní katalýza je nová, v posledních letech dynamicky se rozvíjející technologie výroby bionafty, která přinesla významná zjednodušení zařízení a snížení provozních nákladů.

3.2.1 Předběžná úprava surovin s vysokým obsahem FFA

Je-li uvažováno o surovinách s obsahem FFA od 5 – 30 %, což je případ použitého jedlého oleje, je nutná předběžná úprava. Je žádoucí, aby i tato předběžná úprava byla co nejefektivnější s ohledem na následující proces výroby bionafty a tím byl celkový výnos procesu co největší. Nejvhodnější v tomto směru je konvertovat FFA přímo na bionaftu procesem zvaným esterifikace, což je reakce kyseliny a alkoholu za vzniku esteru a vody. Reakce je vratná.

V tomto směru lze využít několik různých postupů:

1. Reakce za přítomnosti glycerolu. Tato technika zahrnuje přidání glycerolu do suroviny a ohřátí směsi na vysokou teplotu 200 °C, obvykle za přítomnosti katalyzátoru ZnCl. Glycerol reaguje s FFA za vzniku monoglyceridů a diglyceridů. Nevýhodou této techniky je potřebná vysoká teplota.
2. Kyselý katalyzátor. V tomto procesu je používána silná kyselina, například kyselina sírová jako katalyzátor k přímé esterifikaci FFA s metanolem a dále pak k transesterifikaci triglyceridů. Esterifikace FFAs je poměrně rychlá, nicméně transesterifikace triglyceridů je velmi pomalá. Dalším problémem kyselého katalyzátoru je vznik vody v průběhu esterifikace, která zůstává v reakční směsi a nakonec reakci zastaví, obvykle před jejím dokončením.
3. Kyselý katalyzátor následovaný zásaditým katalyzátorem. Protože kyselý katalyzátor je poměrně rychlý pro přeměnu FFA, je využíván jako předstupeň pro přímou esterifikaci FFA s metanolem na metylestery. Následně, když je množství FFA zredukováno na 0,5 % a níž, dojde k transesterifikaci triglyceridů s metanolem za přítomnosti zásaditého katalyzátoru. Zůstává zde ale problém formování vody během esterifikace. Tento problém je řešitelný, ale energeticky a časově náročný.
4. Heterogenní katalyzátor. Vhodnou volbou katalyzátoru na pevném loži granulí, který má schopnost působit v obou reakcích, esterifikaci i transesterifikaci.

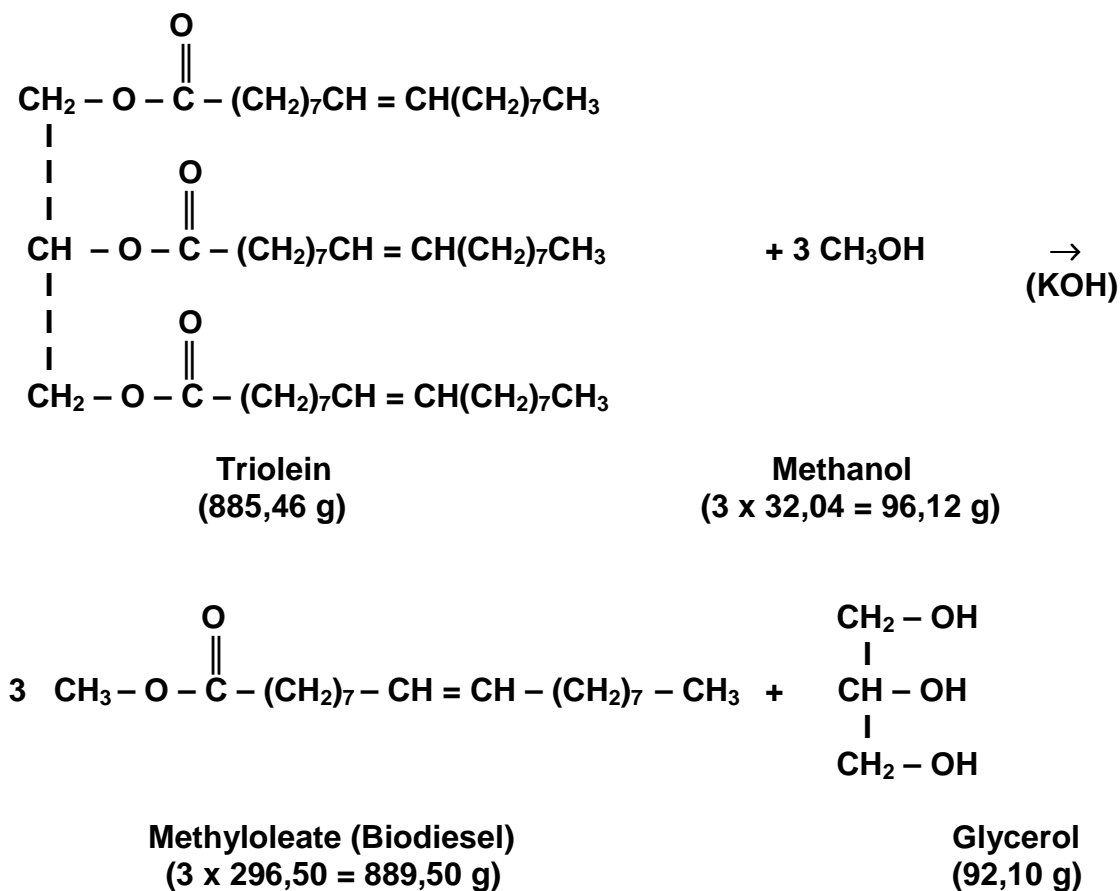
4 Homogenní katalyzátor

Doposud byl k procesu výroby bionafty z rostlinných olejů většinou používán homogenní katalyzátor, to znamená katalyzátor v kapalném stavu. V podstatě všechny průmyslové firmy vyrábějící bionaftu za použití homogenního katalyzátoru využívají v procesu katalyzátor zásaditý. Zásaditě katalyzované reakce jsou poměrně rychlé. Většinou je jako katalyzátor používán hydroxid sodný NaOH, nebo hydroxid draselný KOH v kapalně formě.

Byly vyzkoušeny i kyselé katalyzátory, ale ty jsou charakteristické svou pomalou reakční rychlostí, a proto je vhodné je používat, pokud je potřeba, spíše k předběžné úpravě (k přeměně FFA na estery), ne však už k samotné transesterifikaci.

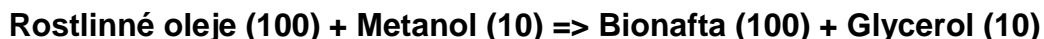
Nejčastěji používaným primárním alkoholem při transesterifikaci je metanol nebo etanol. Klíčový faktor k posouzení kvality primárních alkoholů je obsah vody. Protože, jak už bylo uvedeno, voda transesterifikaci překáží. Metanol je vodou méně ovlivňován, a proto má sklon reagovat s větší předvídatelností. Etanol je naproti tomu méně toxický. Nepoužitý alkohol je pro minimalizaci nákladů a dopadu na životní prostředí regenerován a vrácen zpátky na začátek procesu.

Pro jednoduchost uvažujme jako surovinu olej sojový, který se skládá z triglyceridu kyseliny olejové - trioleinu. Triolein je triglycerid, ve kterém je každý ze tří řetězců mastných kyselin tvořen kyselinou olejovou. Na obrázku č. 2 je znázorněna hmotnostní bilance transesterifikace, do které vstupuje jeden mol trioleinu plus tři moly metanolu za vzniku tří molů metylesterů - bionafty a jednoho molu glycerolu.

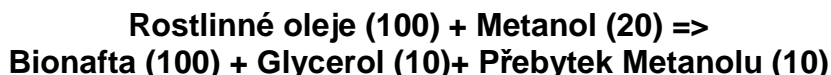


Obr. 2 Hmotnostní bilance [6]

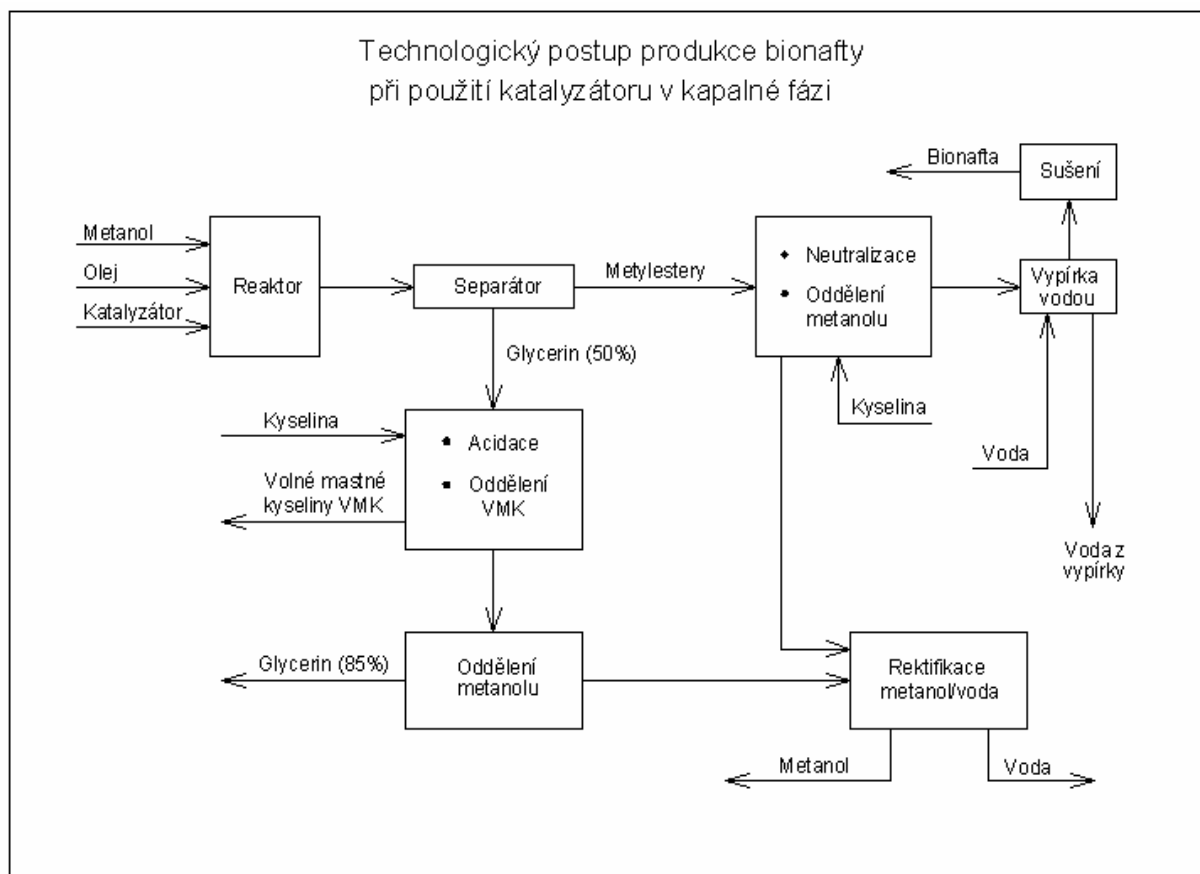
Pro základní vyhodnocení hmotnostní bilance lze využít následující vztah [6]:



Běžně se však do reakce přidává 60–100% přebytek metanolu pro urychlení a k zajištění úplného dokončení reakce. Pro 100% přebytek metanolu pak zjednodušeně platí [6]:



Technologický postup celého procesu výroby bionafty za účasti homogenního katalyzátoru je uveden v blokovém diagramu na obrázku 3.



Obr. 3 Blokové schéma [7]

Vstupními proudy do procesu jsou metanol, olej s nízkým obsahem FFA (řepkový, sojový nebo upravený již použitý rostlinný olej) a zásaditý katalyzátor. Reakce probíhá v míchaném tanku při teplotě 60 °C, reakční čas je asi jedna hodina. Pro větší výrobní kapacity, více jak 800 litrů bionafty za hodinu, se obvykle používají dva i více stupňů míchaných reaktorů.

Do prvního stupně se dává olej s 80 % metanolu a katalyzátoru. Za reaktorem je zařazen separátor, do kterého vstupuje směs po částečné reakci, zde se odděluje glycerol. Zbývající část spolu s doplněním dalších 20 % metanolu a katalyzátoru vstupuje do druhého reakčního stupně. Z produktů druhého stupně je opět oddělen glycerol.

Hlavní produkt metylestery (bionafta) zůstává zásaditý z důvodů použití zásaditého katalyzátoru při hlavní reakci. Je tedy potřeba jej neutralizovat kyselinou. Neutralizací se dosáhne odstranění zbytků katalyzátoru a rozkladu mýdel.

Přebytečný metanol je vystripován vodou. Metanol je odstraněn před vypíracím krokem, aby bylo zabráněno jeho přimíchání do odpadní vody.

Vypírání vodou je další procesní fází, kterou je bionafta zbavena solí a jiných nežádoucích komponent. Soli mohou vzniknout předešlou neutralizací. Například, je-li použit katalyzátor KOH pro transesterifikaci a následně pro neutralizaci kyselina fosforečná může být vytvořen K_3PO_4 , dále využíván jako umělé hnojivo.

Poslední stupeň úpravy metylesterů na finální produkt je vakuové sušení, které slouží k likvidaci nadlimitního množství vody. Systém pracuje za velmi sníženého tlaku, který umožňuje vypařování vody za nízké teploty.

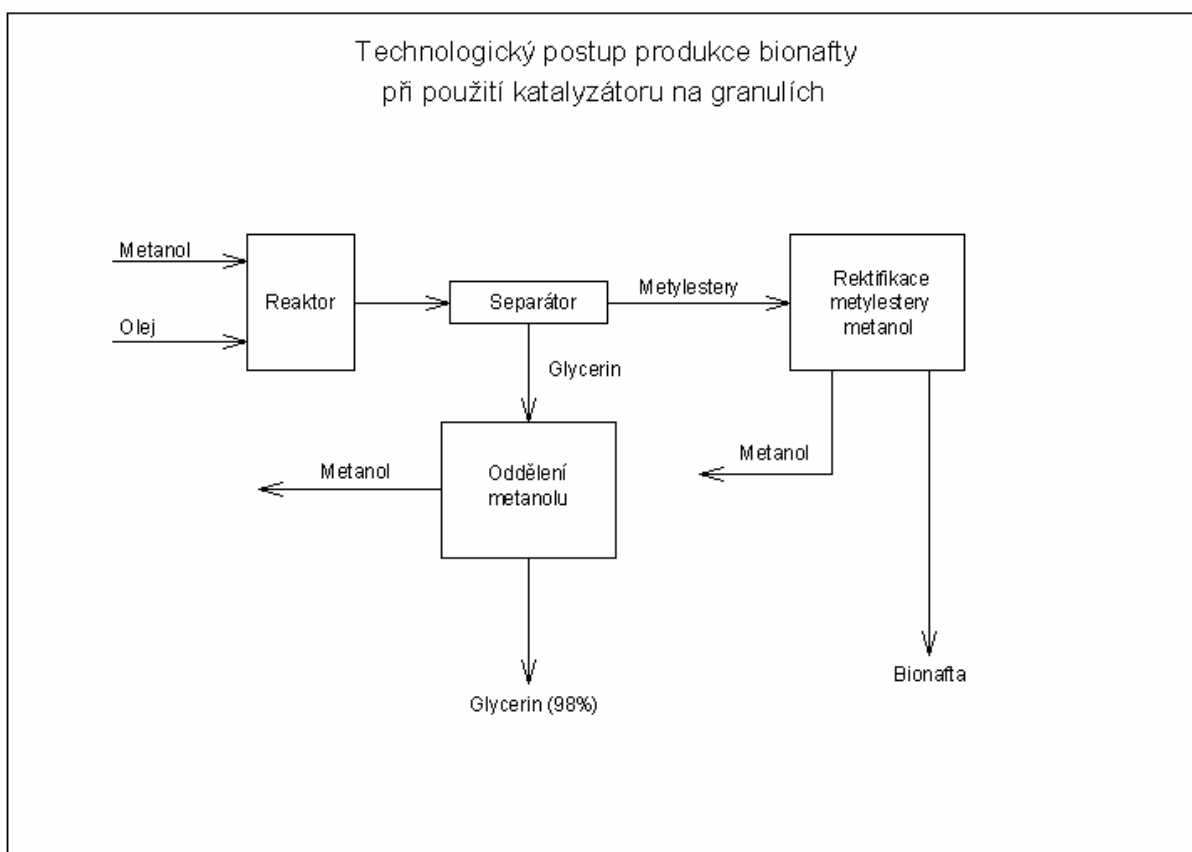
Glycerolový proud obsahuje 50 % glycerolu, většinu katalyzátoru a mýdlo. Přidáním kyseliny dojde k prvnímu kroku rafinace glycerolu – acidaci. Kyselina rozloží mýdlo na soli a FFA, které lze recyklovat.

Metanol je od glycerolu oddělen separací za vakua. Aby mohl být, z obou produktových proudů, separovaný metanol vrácen zpátky na začátek procesu je potřeba jej regenerovat – zbavit vody rektifikací.

5 Heterogenní katalyzátor

5.1 Popis procesu

Na rozdíl od homogenního katalyzátoru, který je do reaktoru dávkován v kapalné formě zároveň s olejem a alkoholem, je heterogenní katalyzátor přímo součástí reaktoru v podobě pevného katalytického lože. Blokové schéma transesterifikace za přítomnosti heterogenního katalyzátoru je zobrazeno na obrázku č. 4.



Obr. 4 Blokové schéma [7]

Metanol a olej vstupují do reaktoru s pevným katalytickým ložem. Proud produktů obsahuje lehčí fázi FAME, těžší fázi glycerol a přebytek metanolu. Glycerol s částí metanolu je oddělen v separátoru.

FAME a zbytek metanolu jsou od sebe odděleny rektifikací za vakua. Hlavný produkt – metanol je vrácen zpátky na začátek procesu jako surovina, spodní část kolony odchází bionafta.

Metanol je z glycerolového proudu oddělen ve vakuové stripovací odparce a opět recyklován do surovin.

Protože je katalyzátor uložen v reaktoru a vstup tedy tvoří jen metanol a olej, je z procesu vyloučena manipulace se silnými zásadami a kyselinami a dojde i k zjednodušení technologie o některé kroky rafinace bionafty (což je zřetelné i z blokového schématu). Konkrétně o neutralizaci a vypírku vodou.

Eliminace vody je velkou výhodou heterogenního katalyzátoru oproti technologii s použitím homogenního katalyzátoru.

Popsaná zjednodušení přispívají k vyšším celkovým výnosům z procesu a vyšší kvalitě vzniklého glycerolu.

V tabulce č. 4 je názorná ukázka snížení obsahu vody, soli a dalších vedlejších produktů (v hmotnostních procentech), jenž se vytváří při transesterifikaci s heterogenním katalyzátorem oproti transesterifikaci s katalyzátorem homogenním.

Byproducts: Homogeneous versus heterogeneous catalyst		
	Homogeneous	Heterogeneous
Glycerin content, wt. %	80	98
Other organics, wt. %	1,2	1,2
Methanol, wt. %	0,3	0,3
Water, wt %	13,5	0,5
Salts, wt. %	5	0

Tab. 4 Srovnání vzniku vedlejších produktů [8]

Pozn.: Byproducts – vedlejší produkty
Homogeneous vs. heterogeneous catalyst – homogenní versus heterogenní katalýza
Glycerin kontent – obsah glycerolu
Other organics - ostatní organické látky
Methanol – metanol
Water – voda
Salts – soli
Wt.% - hmotnostní procenta

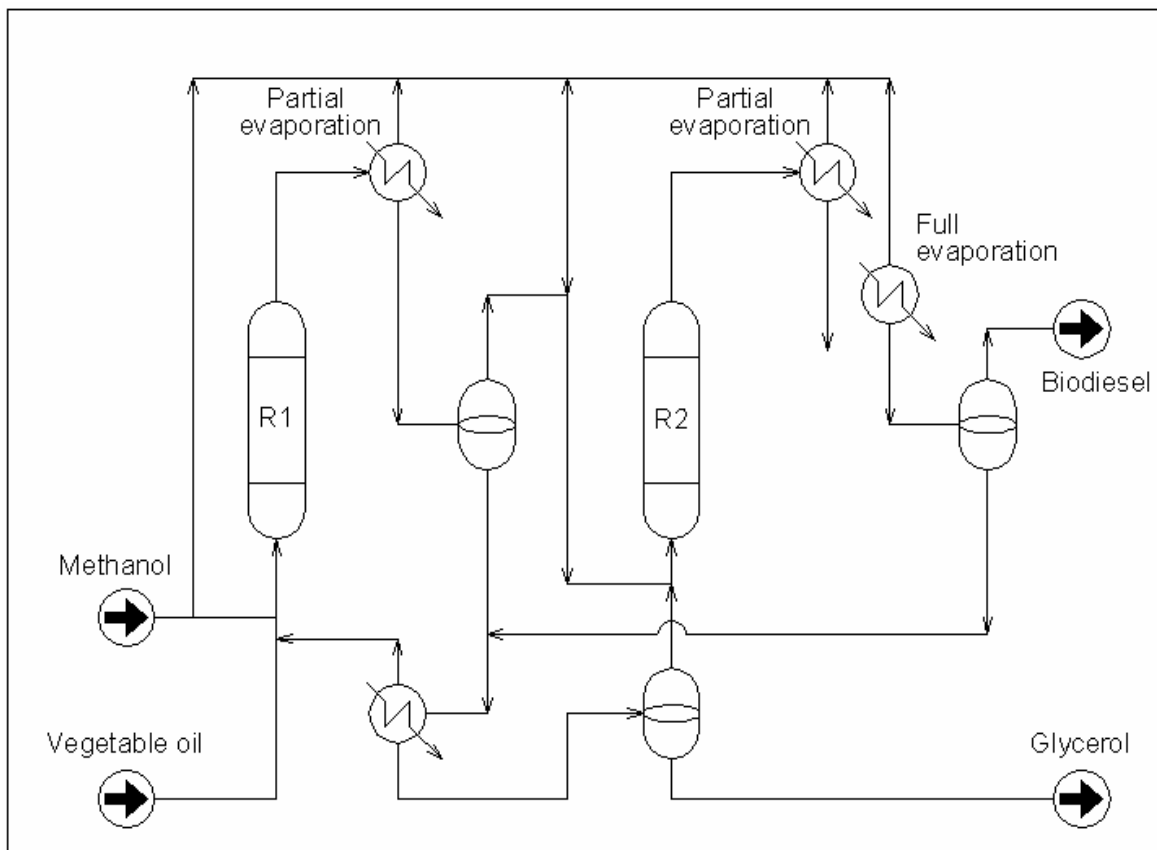
5.2 Vývoj heterogenního katalyzátoru

V současné době pozvolna dochází k implementaci výroby bionafty přímo do rafinérií k procesům výroby motorové nafty, což se může dít v návaznosti na jejich povinné míchání dané zákonem. Trh s bionaftou se vyvíjí. Nasvědčuje tomu rychlý rozvoj a výstavba velkokapacitních jednotek produkujících bionaftu [9].

Jeden z příkladů rozvoje výstavby je komerční použití technologie Esterfip-H společnosti Axens [10]. Technologie Esterfip-H využívající heterogenní katalyzátor v podobě oxidů neušlechtilých kovů je pokračovatelem starší Esterfip využívající katalyzátor homogenní. V roce 2004 prezentovala firma Diester Industrie v časopise Chemicals engineering plán vybudování závodu na výrobu bionafty, který jako první použije technologii Esterfip-H s kapacitou 160 000 tun bionafty za rok. Ta byla dokončena na přelomu roku 2006/2007 v Sete, Francie.

Další jednotka využívající Esterfip-H o kapacitě 160 000 tun bionafty za rok byla dána do provozu firmou Pestorp Oxo v první polovině roku 2007 v Stenungsund, Švédsko [8].

Na obrázku č. 5 je uvedené zjednodušené blokové schéma procesu Esterfip-H.



Obr. 5 Esterfip-H [10]

Pozn.: Methanol – metanol
Vegetable oil – rostlinný olej
Partial evaporation – částečné odpaření
Full evaporation – úplné odpaření
Biodiesel – bionafta

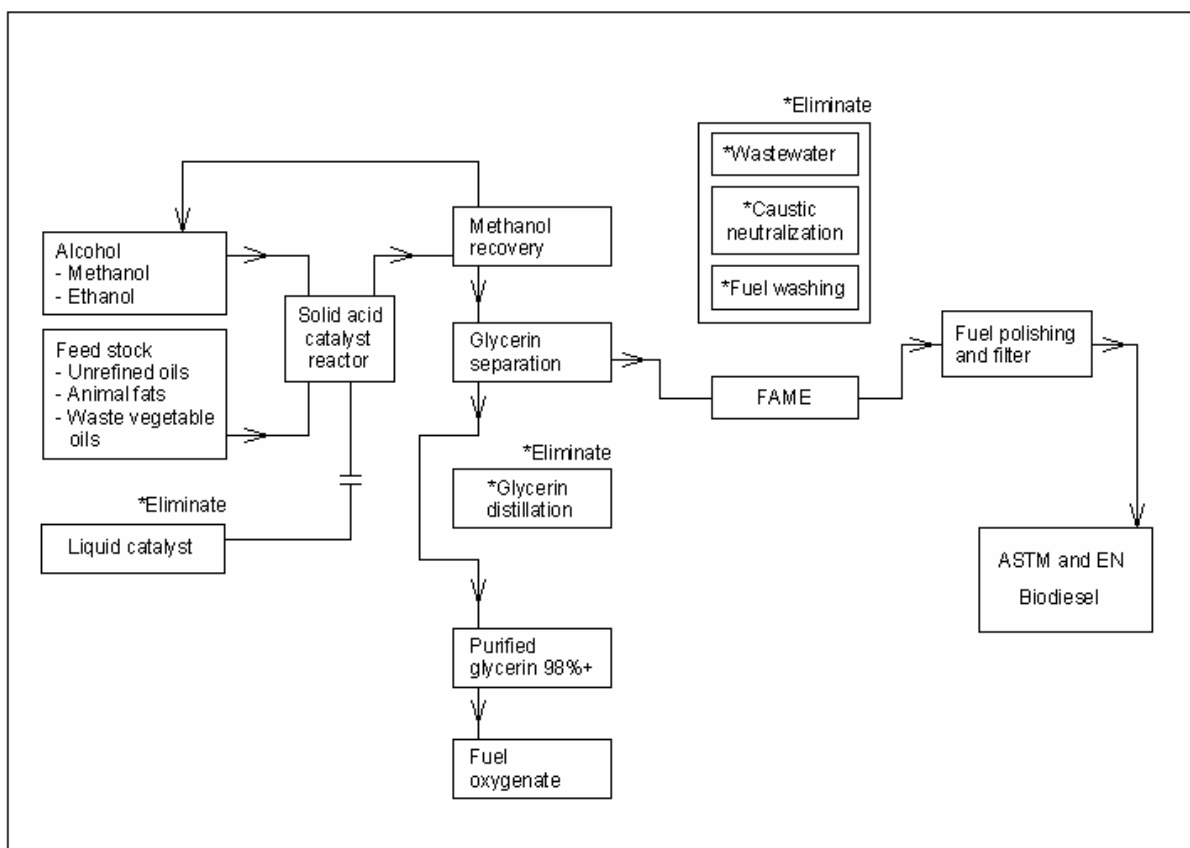
Transesterifikační reakce oleje a metanolu probíhá za vyšší teploty oproti homogenní katalýze. Chemická přeměna je dosažena ve dvou reaktorech s pevným katalytickým ložem jdoucích po sobě. Přebytek metanolu je průběžně odpařen a recyklován do nástřiku. Proces je dokončen po úplném odpaření metanolu z bionafty.

Nežádoucí jev řady chemických reakcí je snížení rychlosti reakce, což se děje pod vlivem posunu rovnováhy v důsledku vzrůstajících koncentrací některých produktů. Toto můžeme pozorovat i při transesterifikaci, kdy postupné vzrůstající množství glycerolu reakci zpomaluje. Řešením může být uspořádání více stupňů reaktorů, přičemž za každým stupněm reaktoru dojde k separaci glycerolu. Tak se rovnováha posune a zvýší se rychlost reakce. Naznačeno v obrázku č. 5.

Jak už bylo řečeno a prezentováno schémata, použití heterogenního katalyzátoru vede k významnému zjednodušení procesu. Know-how firem vyvíjejících tuto technologii ovšem zůstává volba samotného katalyzátoru, tak aby došlo k co nejefektivnější optimalizaci procesu.

Například americká firma Benefuel, Inc. (Mt. Prospect, Illinois) navrhla technologii Benefuel Ensel process s použitím heterogenního katalyzátoru na bázi železo-zinek kyanid (iron-zinc double metal cyanide, DMC) vyvinutým ve spolupráci s National Chemical Laboratory (Pune, India). DMC je vysoce aktivní jak pro transesterifikaci triglyceridů, tak pro esterifikaci FFA. Toto je nespornou výhodou z hlediska volby suroviny. Je totiž možno použít nejen rafinované popřípadě surové rostlinné oleje, ale také použité – odpadní oleje, neředěné rostlinné oleje i zvířecí tuky. DMC je rovněž málo citlivý na přítomnost vody (až do 20 hm%).

Na obrázku č. 6 je znázorněno blokové schéma technologie Benefuel Ensel process. Políčka označena jako Eliminate představují eliminované kroky oproti technologii s homogenním katalyzátorem.



Obr. 6 Benefuel Ensel process [11]

Pozn.: Feed stock – surovina
Unrefined Oils – surové oleje
Animal fats – živočišné tuky
Waste vegetable oils – odpadní rostlinné oleje
Liquid catalyst – katalyzátor v kapalné formě

Solid acid catalyst reaktor – reaktor s pevným zásaditým katalyzátorem
Methanol recovery – recyklace alkoholu
Glycerin separation – separace glycerolu
Glycerin distillation – destilace glycerolu
Purified glycerin 98%+ – rafinovaný glycerol 98%+
Fuel oxygenate – okysličení paliva
Wastewater – odpadní voda
Caustic neutralization – neutralizace žravinou
Fuel washing – vypírání paliva
Fuel polishing and filter – čištění paliva
ASTM - American Society for Testing and Materials

První komerční projekt s využitím technologie Benefuel Ensel process bude výstavba jednotky pro firmu Seymour Biofuels, USA. Jednotka o kapacitě 360 000 tun bionafty za rok by měla být uvedena do provozu koncem letošního roku.

6 Využití heterogenního katalyzátoru v ČR

Za přispění výše uvedených informací byla brněnskou firmou SEPARA–EKO s.r.o. vypracována projektová studie na výrobu bionafty právě s použitím heterogenního katalyzátoru.

6.2 Stručný popis technologie

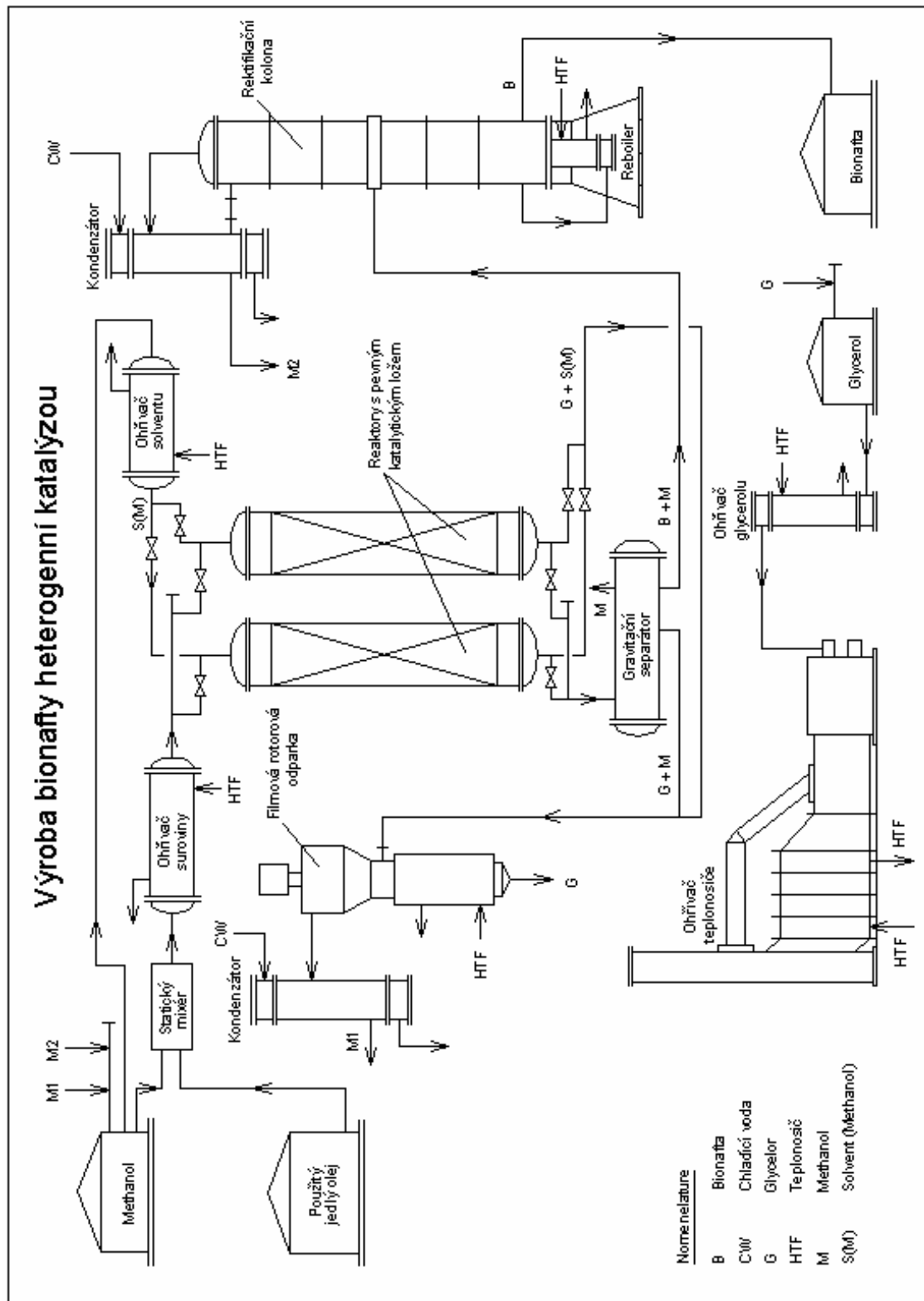
Proces byl navržen na kapacitu 10 000 litrů bionafty za hodinu což odpovídá asi 8500 kg bionafty za hodinu. Technologické schéma procesu je znázorněno na obrázku č. 7. Na začátku procesu je surový olej smíchán s metanolem ve statickém mísiči. Ve výměníku tepla se tato směs ohřeje na teplotu, která je požadována pro zvolený typ katalyzátoru.

Ohřátá směs vstupuje do reaktoru. Reaktorem je svislá kolona naplněna porézními granulami, katalyzátor je nanesen na jejich povrchu. Jak je patrné z obrázku č. 7 jsou do procesu zařazeny reaktory dva. A to z praktického důvodu, aby mohla být co nejvíce zachována kontinuálnost procesu. Vznikající glycerol totiž ulpívá na povrchu katalyzátoru, dojde k zanesení a katalyzátor se časem stává nefunkční. Je tedy potřeba reaktor odstavit a katalyzátor regenerovat. Děje se tak proplachováním katalyzátoru proudícím horkým metanolem, ten nežádoucí glycerol rozpustí. Pokud by byl navržen proces pouze s jedním reaktorem, musela by být výroba po dobu regenerace katalyzátoru zastavena. Použitím dvou reaktorů je zajištěna kontinuálnost: režim produkce a regenerace se děje současně a je řízen nastavením soustavy vstupních a výstupních uzávěrů, systémem otevřen – zavřen.

Směs vystupující z reaktoru, který je právě v operačním režimu, obsahuje produkty: bionaftu, glycerol a přebytek metanolu, jenž byl potřebný k urychlení reakce. Tato směs je zavedena do horizontálního gravitačního separátoru se zabudovaným koalescér a lamelovým usazovákem. Koalescér nejprve zabezpečí zvětšení kapiček těžší fáze - glycerolu, což zvýší rychlost usazování. Následný lamelový usazovák pak zajistí vysoce účinnou separaci lehčí a těžší fáze, tedy bionafty a glycerolu. Část metanolu, obsažená ve vstupní směsi, se vlivem poklesu tlaku při vstupu do separátoru odpaří a je odváděna horním hrdlem. Výstupní proudy separátoru, glycerol i bionafta také obsahují přebytečný metanol a to v rozdělovacím poměru, který se nastaví podle fázové rovnováhy.

Další krok procesu je oddělení bionafty od metanolu, které se děje ve vakuové rektifikační koloně. Ostrost dělení je určena separační účinností vestaveb kolony a refluxním poměrem. Lehká složka – metanol odchází hlavou kolony přes vodou chlazený kondenzátor. Část metanolu se vrací jako reflux zpátky do kolony a zbytek je vrácen do surovinového tanku na začátek procesu výroby.

Pro separaci metanolu z glycerolu je použita vakuová stripovací filmová rotorová odparka (FRO). Proud obsahující směs glycerolu a metanolu vstupující do této odparky je jednak výstupní proud z horizontálního gravitačního separátoru, ale také proud vystupující z právě regenerovaného reaktoru. Lehká složka – metanol je přes vodou chlazený kondenzátor opět vrácena do surovinového tanku. Glycerin je veden ze spodní části odparky do zásobního tanku.



Obr. 7 Technologické schéma [7]

V technologii je potřeba poměrně hodně procesního tepla a to pro ohřev nástřiku reaktoru, ohřev metanolu potřebného pro regeneraci reaktoru, ohřev reboileru rektifikační kolony a ohřev FRO. Toto teplo je získávané ze spalin hořáků v trubkovém konvenčním ohřivači a je do procesu distribuováno teplotosměníčem – Heat Transfer Fluid (HTF). Jako palivo pro hořáky je uvažován glycerol vyprodukovaný výrobní jednotkou. Palivem může být i zemní plyn nebo topný olej v závislosti na lokálních podmínkách a prodejních cenách glycerolu.

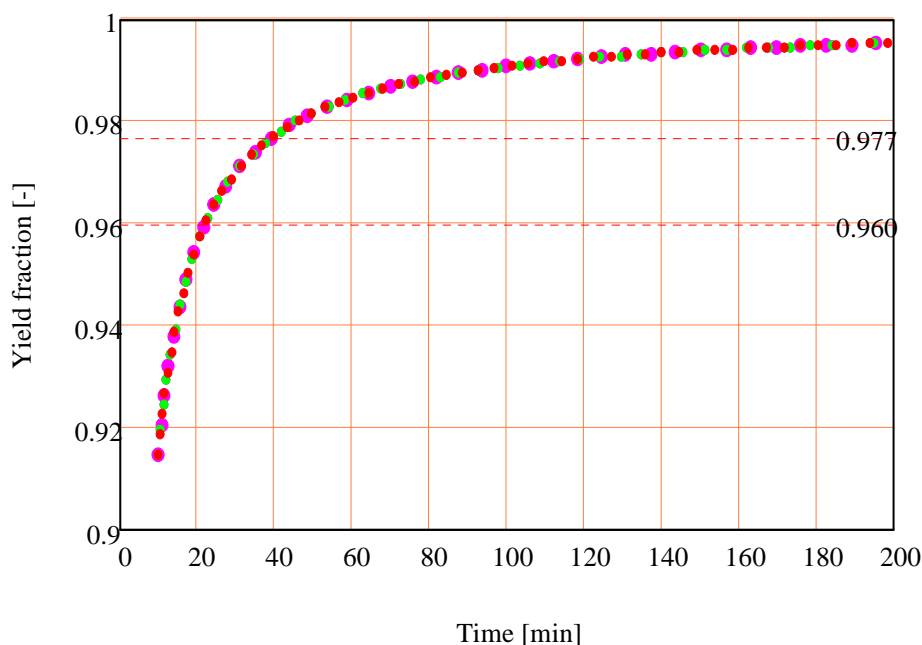
Pokud vyrobená bionafta slouží jako palivo do diesellových motorů, je potřeba ji dále upravit, tak aby svou kvalitou vyhovovala parametrům daným normou. Slouží-li bionafta jako palivo do plynových turbín, další úpravy obvykle nejsou nutné.

6.3 Klíčové uzly navržené technologie

Jednotlivé zařízení a aparáty byly dimenzovány na kapacitu jednotky 10 000 l bionafty za hodinu. Průtočná množství složek v jednotlivých proudech a tepelné výkony aparátů potřebných k dodržení procesních podmínek specifikovaných navrženou technologií tedy vycházejí z této hodnoty. Z hmotnostní a tepelné bilance.

6.3.1 Transesterifikační reaktor

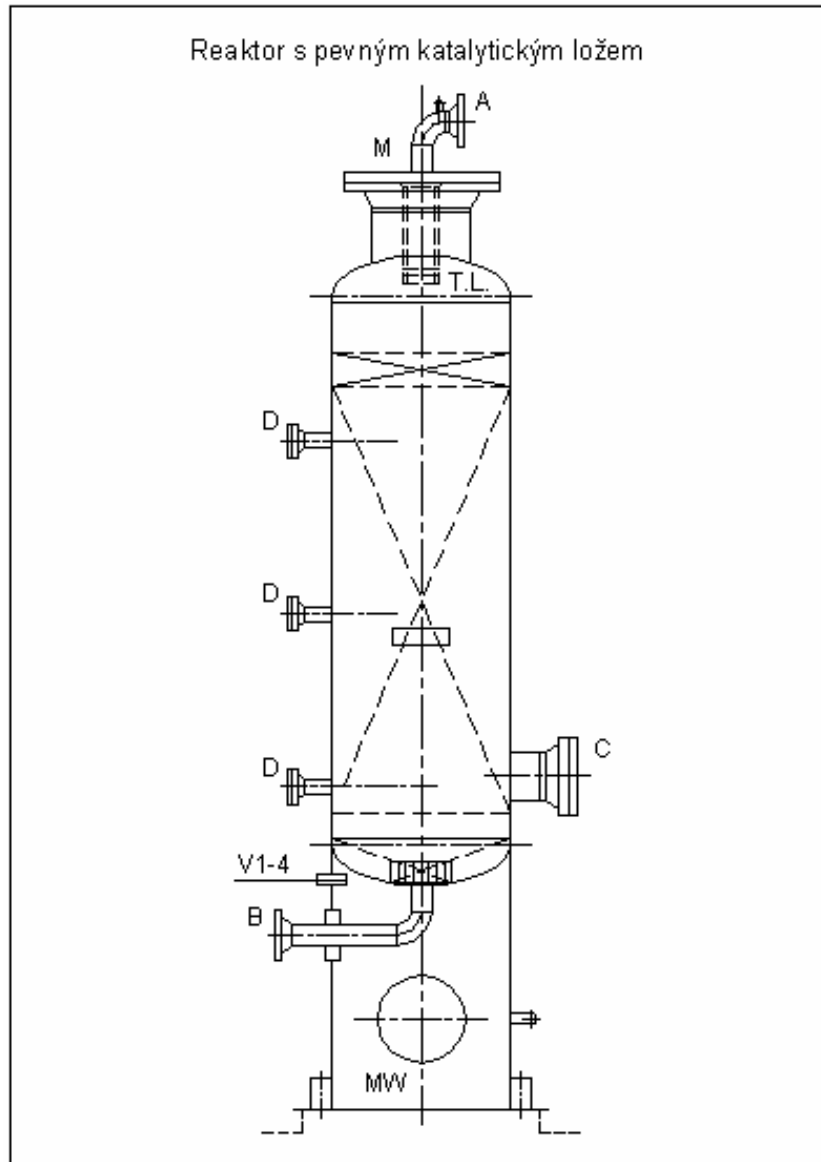
Volba reaktoru vychází z popisu transesterifikační reakce při homogenní katalýze [11]. Na základě laboratorních měření byl sestaven regresní model časového průběhu specifické výtěžnosti pro různé přebytky metanolu a tloušťky monomolekulární vrstvy katalyzátoru. Výsledné korelace jsou uvedeny v grafu č. 2.



Graf 2 [7]

Pozn.: Yield fraction – specifická výtěžnost
Time – čas

Na základě rozboru tvorby glycerolu se ukazuje, že reakce odpovídá hodnotě specifické výtěžnosti 97,7 [6]. Odečtením z grafu lze zjistit, že doba potřebná k pobytu v reaktoru pro tuto specifickou výtěžnost je 40 minut, což je převrácenou hodnotou objemové rychlosti. V této souvislosti je významnou skutečností snížení koncentrace glycerolu na výstupu z reaktoru vlivem regeneračního procesu. Při specifické výtěžnosti 96 bude tedy potřebná doba setrvání v reaktoru kratší. Z grafu je odečtena hodnota 20 minut.



Obr. 8 Reaktor s pevným katalytickým ložem

6.3.2 Gravitační separátor

Glycerol a bionafta jsou nemísitelné kapaliny vytvářející disperzní směs. Glycerol se zde vyskytuje ve formě kapiček, které se jako těžší fáze začnou usazovat. Aplikací Stokesova zákona lze zjistit, že limitní rychlost usazování je přímo úměrná rozdílu hustot glycerolu a bionafty, druhé mocnině velikosti (průměru) kapiček a nepřímo úměrná dynamické viskozitě bionafty.

$$v = \frac{1}{18} \cdot g \cdot (\rho - \rho_k) \cdot \frac{d^2}{\eta} \quad (1)$$

Z tohoto vztahu můžeme vyjádřit průměr kapiček d .

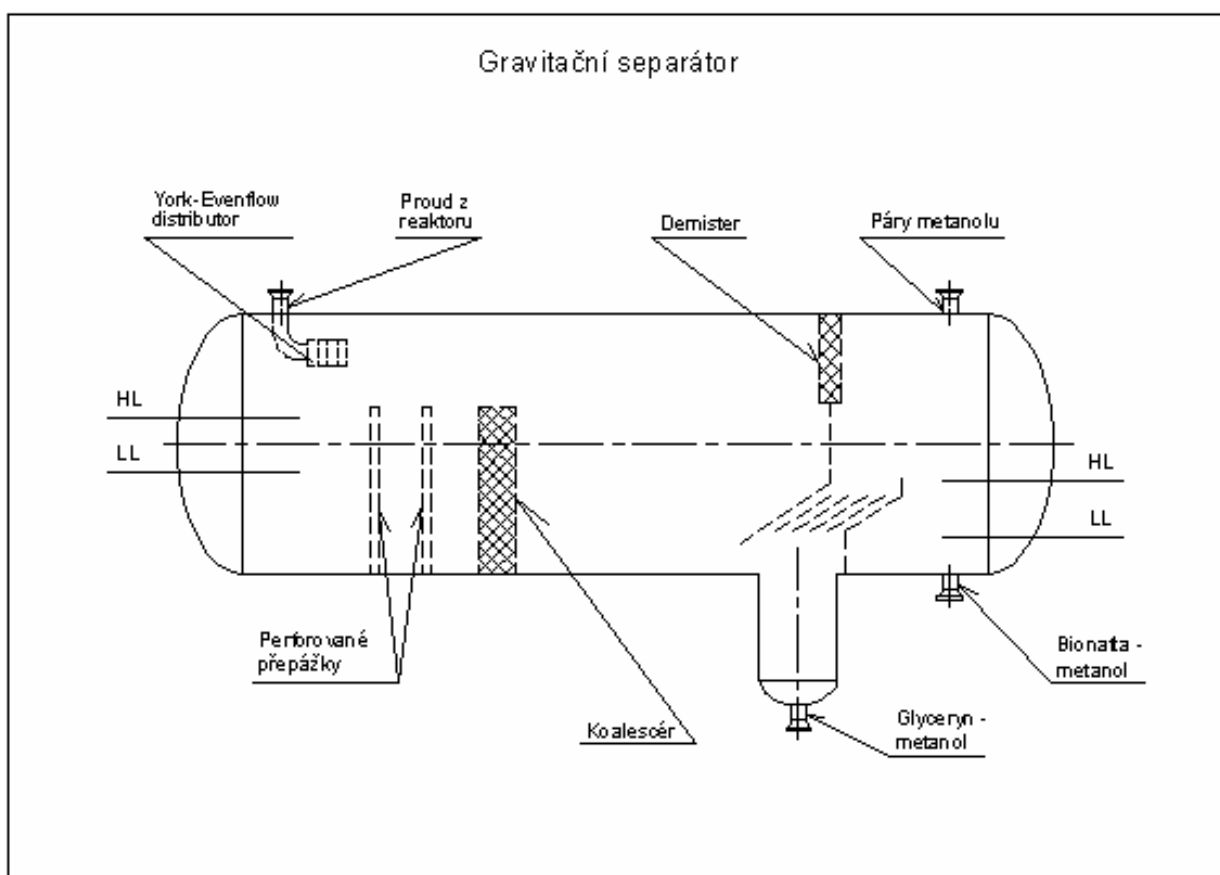
$$d = \sqrt{\frac{18 \cdot v \cdot \eta}{g \cdot (\rho - \rho_k)}} \quad (2)$$

Na základě laboratorních dat usazování glycerolu v bionaftě [4] bylo zjištěno, že rychlost usazování glycerolu při teplotě 50 °C je 0,017 cm/s. Dosazením do vzorce (2) je vypočtena hodnota průměru kapiček glycerolu 20,68 mikronů.

Jak už bylo uvedeno, z rovnice (1) vyplývá, že rychlost usazování je přímo úměrná druhé mocnině průměru kapiček. Pro urychlení separačního procesu je tedy potřeba tento průměr zvětšit. Toho je dosaženo použitím koalesceru. Koalescer je navrhnut dle manuálu firmy ACS. Pro případ glycerolu se uvažuje s aplikací matrace drátkových sít.

Na obrázku č. 9 je schéma gravitačního separátoru glycerolu a bionafty navrženého na základě těchto úvah. Separátor má tvar válcové horizontální nádoby s vestavbami. Vlivem poklesu tlaku dojde při vstupu směsi do separátoru k částečnému odpaření metanolu, který je od směsi oddělen za pomoci distributoru navazujícího na vstupní hrdlo. Proud je dále usměrněn průtokem perforovanými přepážkami, které jsou umístěné před samotným koalescerem.

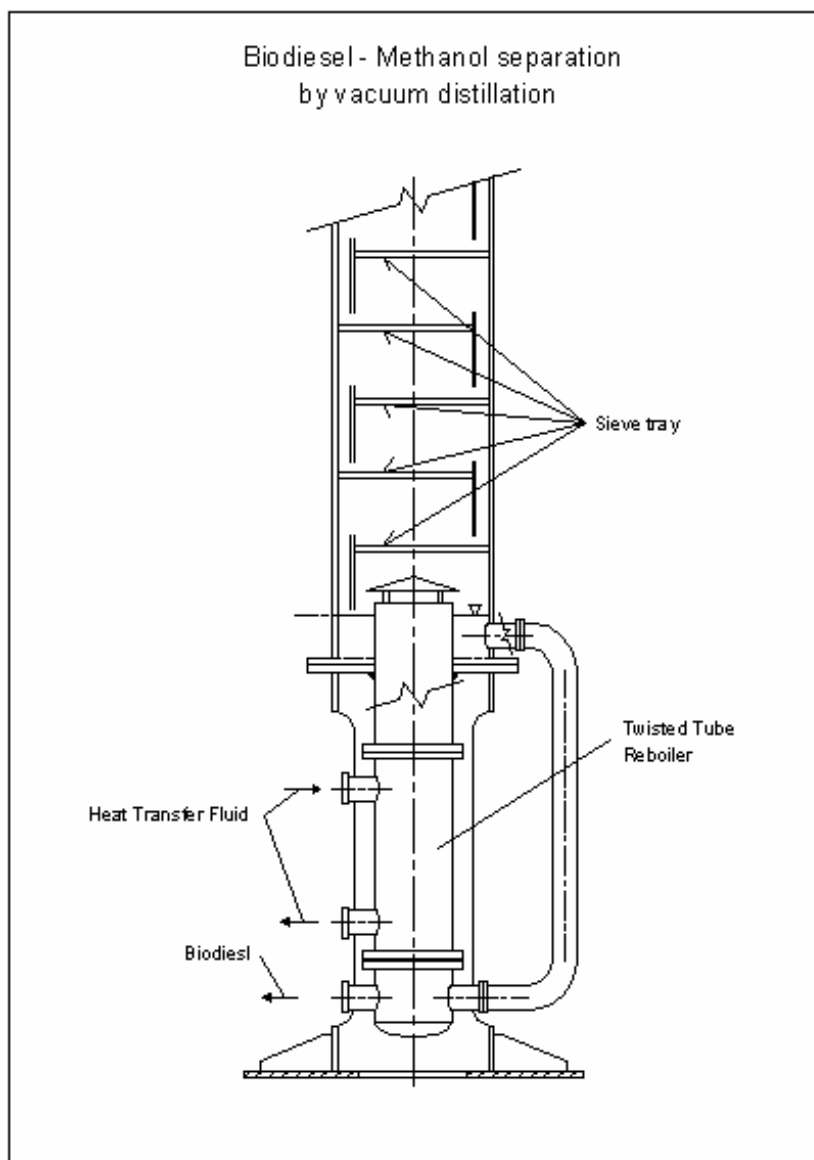
Za koalescerem je navržena sekce s lamelovým usazovákem. Počet, délka a úhel sklonu lamel jsou určeny vertikální složkou rychlosti proudění mezi lamelami a rychlostí usazování kapiček glycerolu. Pro účinnou separaci je důležité, aby doba setrvání v usazovací sekci byla delší, než doba potřebná pro vertikální posun kapiček glycerolu.



Obr. 9 Gravitační separátor [7]

6.3.3 Rektifikační kolona

Pro oddělení metanolu od bionafty je do procesu zařazena vakuová rektifikační kolona. Kolona je opatřena síťovými nebo ventilovými patry. Reboiler kolony je navržen jako trubkový, vertikální s přirozenou cirkulací typu Twisted Tube (viz. kapitola 7.3.5 Teplosměnná zařízení). Na plášťové straně proudí teplotně médium HTF. Bionafta je odebírána ze spodního víka reboileru. Hlavové páry – metanol kondenzují v plášti vertikálního kondenzátoru. Na trubkové straně proudí chladicí voda. Část zkondenzovaného metanolu se vrací zpět do kolony jako reflux. Návrhové uspořádání kolony je znázorněno na obrázku č. 10.



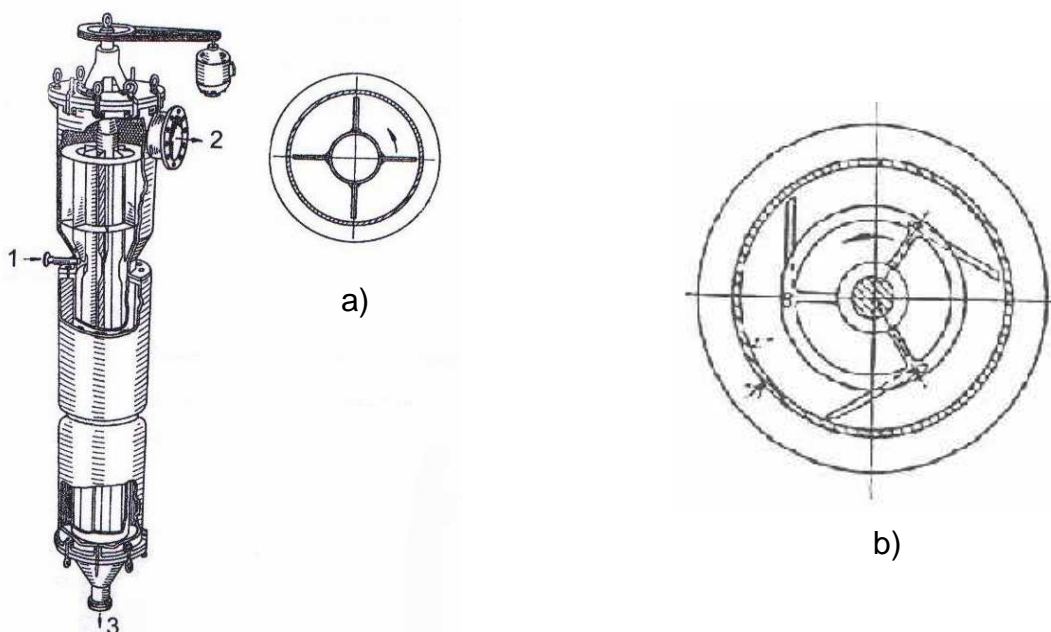
Obr.9 Náčrt vakuové rektifikační kolony [7]

Pozn.: Biodiesel – Methanol separation by vakuoum distillation – separace bionafty a metanolu vakuovou destilací
Sieve tray – síťové patro

6.3.4 Stripovací filmová rotorová odparka

Pro odloučení metanolu z glycerolu je použita filmová rotorová odparka – FRO znázorněna na obrázku č. 11, umožňující zpracovávat látky s velkou viskozitou. Vnitřní stěna odparky je vyhřívána. Lopatky unášené rotorem zabezpečují míchání splývajícího filmu po vnitřní stěně otápné plochy. Lopatky mohou být pevné (obr.11a), kdy se vzdálenost mezi hranou lopatky a otápnou stěnou nemění, nebo stírací (obr. 11b), či kyvné, kdy jsou lopatky zavěšeny na čepech. Filmové rotorové

odparky s pevnými lopatkami jsou vhodné zejména pro látky s nižší viskozitou. U vyšších viskozit jsou vhodnější lopatky stírací nebo kyvné.



Obr. 11 Filmová rotorová odparka, průřez a) s pevnými lopatkami, b) se stíracími lopatkami [7]

FRO má široký rozsah uplatnění. V případě směsi glycerol – metanol jde o destilaci, přesněji o stripování. FRO pracuje za vakua. Odpařený metanol proudí vertikálně vzhůru, je v rovnovážném kontaktu s kapalinou ve splývajícím míchaném filmu a následně je odváděn vrchem odparky ve formě brýdových par do kondenzátoru. Z kondenzátoru je vrácen zpátky do surovinového tanku. Glycerol pak stéká po stěnách a je odváděn spodní částí odparky. Teplo je namísto konvenčního reboileru přiváděno interně po celé odpařovací délce. Stupeň odpaření metanolu je ovlivněn distribučním profilem tepelného výkonu. Výpočtem stripování je dokázáno, že při vhodné volbě distribučního profilu je výsledná koncentrace metanolu v glycerolu menší než 0,1 %.

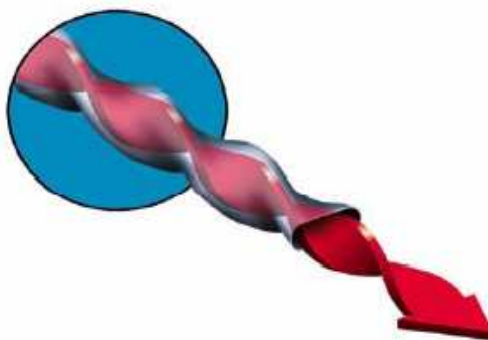
6.3.5 Teplosměnná zařízení

Procesní teplo bude dodáváno teplotonosným médiem – HTF. Procesní teplo je potřebné u výměníků tepla: pro ohřev nástřiku reaktoru, ohřev rozpouštědla (metanolu) před reaktorem a ohřev glycerolu před hořáky. Zde bude teplotonosič v kapalně fázi. V případě reboileru rektifikační kolony je proudění teplotonosiče dvoufázové. Je zde navrženo použití trubkových výměníků tepla s využitím technologie Twisted Tube.

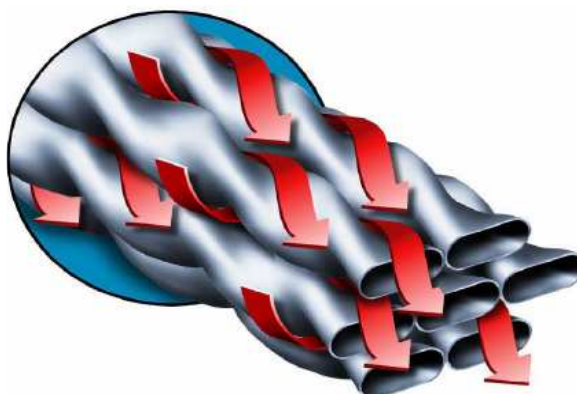
Jde o výměníky tepla se zkroucenými trubkami. Tato technologie byla vyvinuta v padesátých letech v souvislosti s ponorkami na jaderný pohon. Konvenční trubkové výměníky tepla s přepážkami, původně použité v ponorkách, totiž způsobovaly při vysokých rychlostech medií výrazné kmitání trubek spojené s generováním hluku. Toto bylo odstraněno právě použitím výměníků s technologií Twisted Tube.

V devadesátých letech pak došlo k velkému nárůstu aplikací Twisted Tube v oblastech rafinérií ropy, petrochemie, zpracování zemního plynu, energetice, letectví a kosmonautiky.

Na obrázcích č. 12 a č. 13 je znázorněno proudění v trubkovém a mezitrubkovém prostoru technologie Twisted Tube.



Obr. 12 Tok trubkovým prostorem technologie Twisted Tube [7]



Obr. 13 Tok mezitrubkovým prostorem technologie Twisted Tube [7]

Proudění jak v trubkovém, tak i mezitrubkovém prostoru má charakter “vířivého vzkrutu“, což způsobuje destabilizaci laminárního proudění již při nízkých hodnotách Reynoldsova čísla ($Re=100$). Při vyšších hodnotách Reynoldsova čísla pak vzniká turbulentní proudění, což způsobuje makro míchání spojené s velkými hodnotami přenosu tepla.

V tabulce č. 4 je srovnání charakteru proudění za použití trubek hladkých a trubek zkroucených technologie Twisted Tubes.

	Charakter proudění v trubkovém prostoru hladké trubky	Technologie Twisted - charakter proudění v trubkovém i mezitrubkovém prostoru
Oblast laminárního proudění	$Re < 2100$	$Re < 100$
Přechodová oblast	$2100 < Re < 8000$	$100 < Re < 600$
Oblast turbulentního proudění	$Re > 8000$	$Re > 600$

Tab. 5 Srovnání charakteru proudění [7]

Výhody použití technologie Twisted Tube vycházející z mnoha testů a provozních dat:

a) pro proudění v trubkovém prostoru

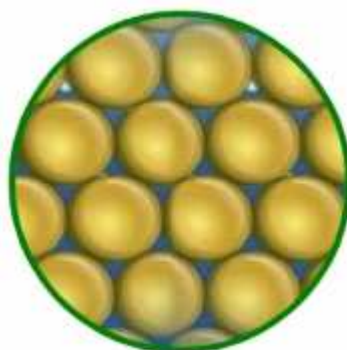
- pro trubkové výměníky vykazuje největší hodnoty součinitelů přestupu tepla
- vířivé proudění vytváří turbulenci, která zvyšuje přenos tepla
- turbulentní proudění nastává i při malých rychlostech nebo vysoké viskozitě proudícího média

b) pro proudění v mezitrubkovém prostoru

- vysoký součinitel přestupu tepla
- komplexní přerušované vířivé proudění maximalizuje intenzitu turbulence a zároveň minimalizuje tlakové ztráty
- rozdělení proudění a rychlosti je v celém průřezu trubkového svazku homogenní

6.3.6 Finalizace kvality bionafty

Jak už bylo zmíněno, aby mohla být bionafta použita do dieselových motorů, musí splňovat standart kvality daný normou. Pro splnění těchto požadavků je nutný proces rafinace bionafty. Zde přichází v úvahu použít finální úpravu Green Fuels Biodiesel Purification System [13]. Systém úpravy se nazývá Amberlite a pracuje na principu adsorpce. Nahrazuje filtr a eliminuje zbytky glycerolu. V případě homogenního katalyzátoru také odstraňuje nečistoty jako mýdlo a zbytky katalyzátoru. Adsorbent je upraven do tvaru kuliček, které jsou znázorněny na obrázku č. 14.



Obr. 14 Systém rafinace bionafty Amberlite [13]

Adsorbent je vyměnitelnou náplní kolony a tvoří pevné lože kolony. Adsorpční kapacita Amberlite TM BD 10 DRYTM je taková, že jeden kilogram adsorbentu ošetří 900 – 1600 kg bionafty. Například kolona z nerezové oceli s jednou náplní 20 kg adsorbentu tohoto typu zpracuje 30 000 litrů bionafty.

6.3.7 Zdroj tepla pro potřeby procesu

Z provozních zkušeností vyplývá, že využití teponosiče – HTF pro rozvod tepla s sebou přináší určité výhody. Lze kupříkladu vynechat hospodaření s kondenzátem, úpravu napájecí vody kotle, i vlastní kotel.

Potřebná kapacita tepelného zdroje vychází z tepelné bilance procesu. V následující tabulce jsou pro názornost uvedeny spotřebiče se svými nejvyššími provozními teplotami.

Spotřebič	Nejvyšší provozní teplota
Ohřívač nástřiku reaktoru	90 °C
Ohřívač rozpouštědla - metanolu	90 °C
Reboiler rektifikace	220 °C
Filmová rotorová odparka	220 °C
Ohřívač glycerinu	110 °C

Tab. 6 Nejvyšší provozní teploty jednotlivých spotřebičů

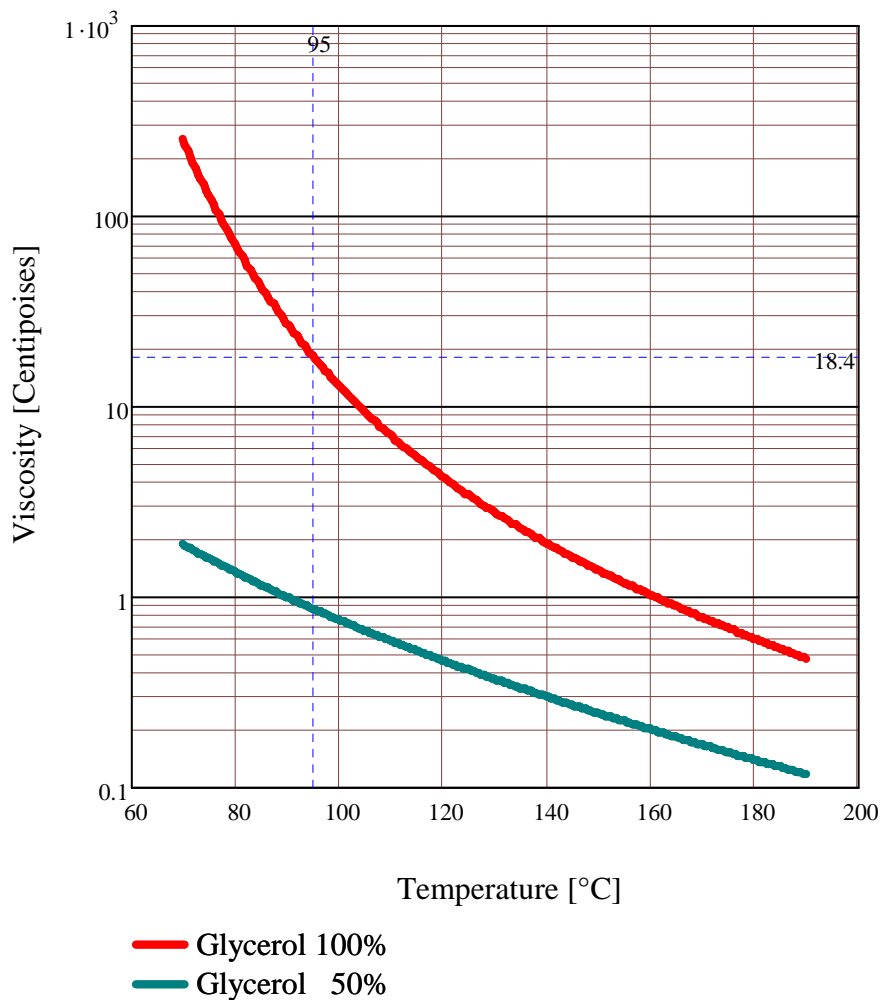
Technologické schéma výrobní linky na obrázku č. 7 znázorňuje uspořádání HTF ohřívače. Spalovací komora s hořáky generuje spaliny, které vstupují do horizontálního obdélníkového kanálu s konvenčním trubkovým ohřívačem. Jako palivo je uvažován vedlejší produkt transesterifikace glycerol. Spodní výhřevnost glycerolu je 16 MJ/kg.

Hořáky jsou instalovány na čelní stěně kubické spalovací komory. Hoření probíhá s takovým přebytkem vzduchu, aby teplota spalin vystupujících ze spalovací komory dosahovala hodnoty 950 °C. Pokud bude spalován glycerol je potřeba zvýšit jeho teplotu k dosažení přijatelné hodnoty viskozity. Pro dobré rozprášení – atomizaci těžkého topného oleje je totiž vyžadována nižší hodnota kinematické viskozity, než 16 cSt. V případě glycerolu s měrnou hmotností 1240 kg/m³ to odpovídá dynamické viskozitě 18,2 cP.

Závislost dynamické viskozity na teplotě pro 100% glycerol a směs 50 % glycerolu + 50 % vody je naznačena v grafu č. 3. Z grafu je možno odečíst, že ke splnění podmínky dynamické viskozity je potřebná teplota glycerolu vyšší než 100°C.

Jako teponosič – HTF byl zvolen Diphyl KT, který bude pracovat v rozmezí teplot 170 – 310 °C. Diphyl KT je směs benzyl toluen. Je používána pro svou vysokou tepelnou stabilitu. Tepelný rozsah použití od je od -45 °C až do 350 °C.

Dalšími výhodnými vlastnostmi Diphyl KT je nízká viskozita, výborné vlastnosti pro přenos tepla, dobrá biologická rozložitelnost.



Graf 3 Závislost dynamické viskozity glycerolu na teplotě [7]

7 Simulace procesu výroby bionafty

Byl zadán požadavek na výrobu bionafty, tak aby výnos procesu činil 1000 l bionafty hodinově, tedy asi 20 000 l za den.

Hlavní uzly simulovaného procesu

- dva reaktory s pevným katalytickým ložem
- rektifikační kolona
- gravitační lamelový usazovák s koalescěrem
- filmová rotorová odparka

Suroviny

- použitý jedlý olej z restaurace
- metanol

Produkty

- bionafta

Vedlejší produkty

- glycerol
- metanol

Stručný popis

Byl proveden rozbor použitého jedlého oleje za účelem zjištění složení oleje. Pro simulaci rektifikační kolony a filmové rotorové odparky byl použit program Chemcad. Pro návrh koalesceru byl použit program Mathcad.

7.1 Rozbor suroviny – Stanovení mastných kyselin v tucích

Rozbor suroviny byl proveden experimentálně v laboratořích VUT Chemické fakulty. Byly zpracovány dva vzorky použitého jedlého oleje. Oba již byly považovány za odpad a byly určeny k likvidaci. První vzorek oleje byl získán z restaurace, druhý byl vyprodukován v domácnosti.

Princip experiment

Transesterifikace triacylglycerolů metanolem na metylestery mastných kyselin. Poměrné zastoupení jednotlivých metylesterů mastných kyselin je následně vyhodnoceno plynovým chromatografem.

Potřebné chemikálie

Vzorek použitého jedlého oleje, roztok hydroxidu draselného v metanolu ($c = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$), koncentrovaná kyselina sírová, heptan, bezvodý síran sodný, methyloranž

Postup

Na elektronické váze je odváženo 0,98 – 1,02 g použitého rostlinného oleje. Navážený olej společně s 15 ml metanolového roztoku hydroxidu draselného je přelit

do destilační baňky s varnými kamínky a po dobu 30 minut dochází k procesu zmýdelňování pod zpětným chladičem. Po ochlazení je reakční směs po kapkách neutralizována koncentrovanou kyselinou sírovou. Dokončení neutralizace je zjištěno pomocí methyloranže. Neutralizovaný roztok se zbarví do růžova. Poté je přidána jedna kapka koncentrované kyseliny sírové navíc a následuje transesterifikace, probíhající dalších 30 minut pod zpětným chladičem na teplotě bodu varu. Po dokončení transesterifikace a vychladnutí roztoku jsou metylestery vytřepány 10 ml heptanu. Poté je extrakt vysušen bezvodým síranem sodným a přefiltrován přes vysušenou vatu. Složení získaného vzorku je vyhodnoceno na plynovém chromatografu.

7.1.1 Složení suroviny

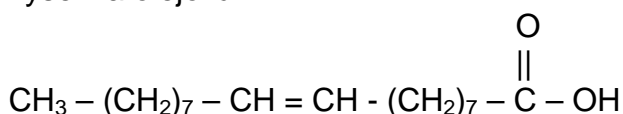
Rozborem na plynovém chromatografu byla zjištěna přítomnost kyseliny linolové, olejové, linoleové, palmitové a stearové. Zastoupení jednotlivých kyselin v surovinách je uvedeno v tabulce č. 7.

Kyselina	Chemický vzorec	Množství [mg/g]	
		Vzorek 1	Vzorek 2
palmitová	$C_{15}H_{31}COOH$	$80,18 \pm 6,94$	$42,33 \pm 5,28$
stearová	$C_{17}H_{35}COOH$	$27,22 \pm 3,96$	$38,14 \pm 4,52$
olejová	$C_{17}H_{33}COOH$	$612,92 \pm 29,18$	$169,66 \pm 31,85$
linolová	$C_{17}H_{31}COOH$	$919,72 \pm 47,43$	$557,00 \pm 57,55$
linolenová	$C_{17}H_{29}COOH$	$1,58 \pm 0,32$	$70,46 \pm 3,84$

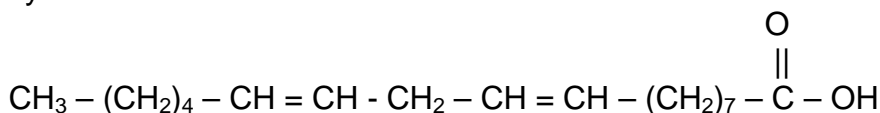
Tab. 7 Složení použitého jedlého oleje vzorku 1 a 2

Strukturované chemické vzorce jednotlivých kyselin

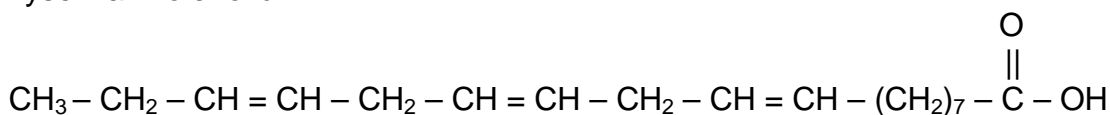
kyselina olejová



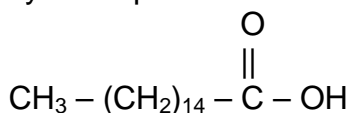
kyselina linolová



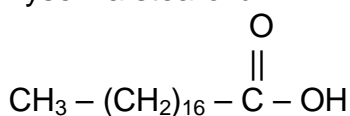
kyselina linolenová



kyselina palmitová



kyselina stearová



7.1.2 Vyhodnocení experimentu

Rozborem bylo zjištěno, že oba vzorky jsou složeny ze stejných kyselin, liší se však jejich množstvím. Porovnáním jednotlivých množství kyselin mezi sebou je možno konstatovat tyto vlastnosti:

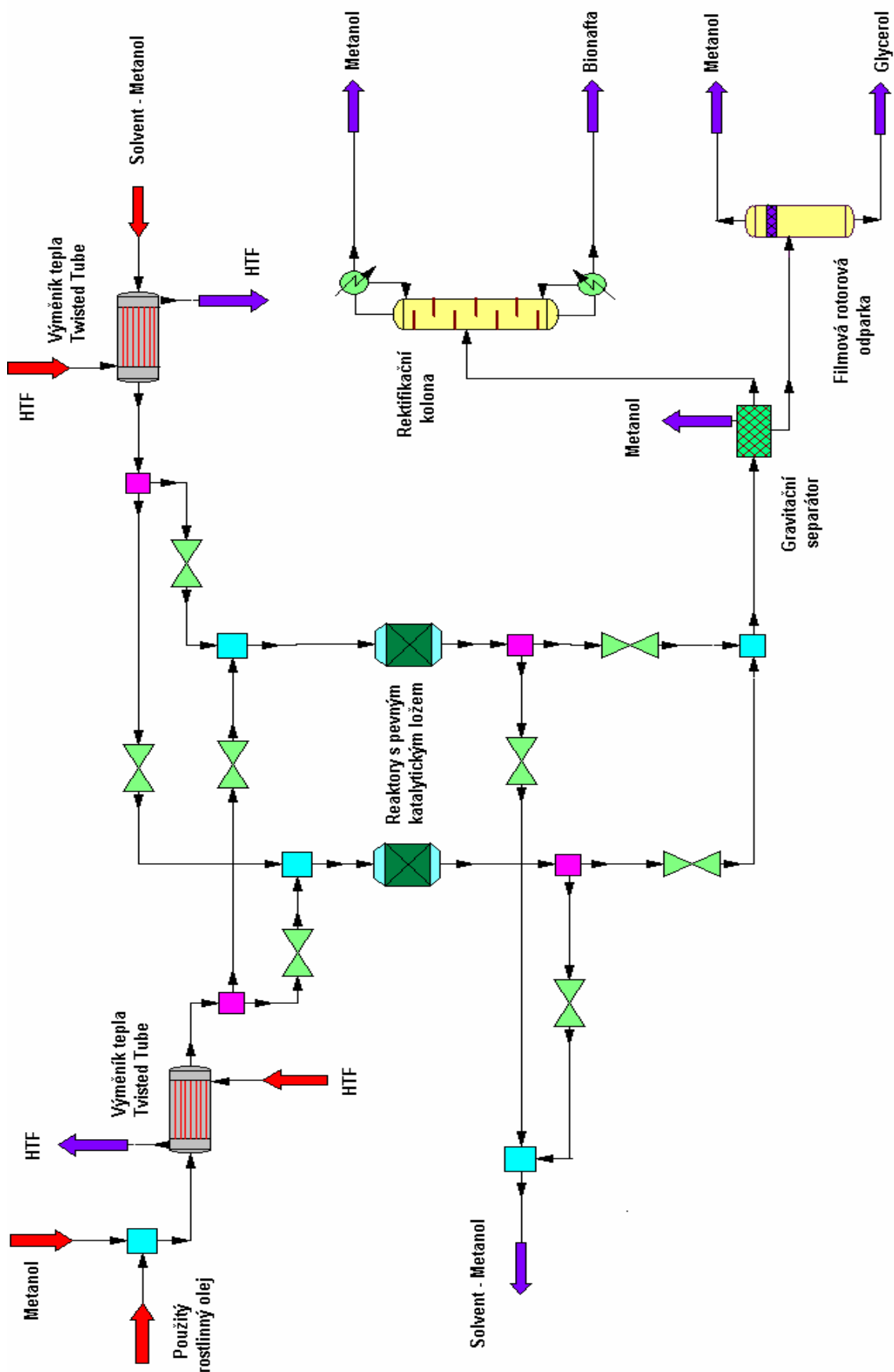
- Sečte-li se hmotnost jednotlivých kyselin u vzorku jedna a totéž je provedeno u vzorku 2, je součet v případě vzorku jedna výrazně nad jednotkou a to i při uvažování uvedených tolerancí. To může být způsobeno obsahem FFA ve výchozí surovině. Jednotlivá množství (miligramy) kyselin, jsou totiž vztahována na gram triglyceridu původního vzorku, ale ve výsledku jsou do nich započítané i případné FFA, které v surovině nejsou součástí triglyceridu. Tím je s největší pravděpodobností způsobeno nadbytečné množství jednotlivých kyselin. Díky této úvaze můžeme také konstatovat, že olej číslo jedna byl, v porovnání s olejem číslo dva, více přepálen, na což ukazuje vysoký obsah FFA.
- Srovnáním množství kyseliny linolenové mezi oběma vzorky je také patrné, že vzorek číslo jedna je více tepelně upravován. Kyselina linolenová, je totiž kyselina, která má v porovnání s ostatními, nejvíce dvojných vazeb a je tudíž nejvíce náchylná k reakci. Je tedy zřejmé, že v přepálenějším tuku jí bude málo.
- Vysoké množství kyseliny olejové a linolové, kterých je ve vzorcích řádově víc, než ostatních kyselin potvrzuje, že jako surovina byl použit olej a ne ztužené tuky. Oleje obsahují převahu nenasycených mastných kyselin.
- Porovnáním poměrů kyselin palmitové a stearové je dále možno usoudit, že se pravděpodobně jednalo v případě obou vzorků o různé druhy oleje.

- Je nutno podotknout, že organické reakce použité na degradaci triglyceridů a dále na esterifikaci obecně neprobíhají se stoprocentním výtěžkem, což také mohlo ovlivnit výsledky experimentu.

Všechny tyto informace, které se daly vyčíst z rozboru obou vzorků, je nutno podpořit faktem, že olej číslo jedna získaný z restaurace, byl již ve velmi špatném stavu a to jak po vizuální tak po pachové stránce. Bohužel se nepodařilo zjistit výchozí surovinu ani výrobce.

7.2 Technologické schéma

Na obrázku č. 15 je znázorněno technologické schéma výroby bionafty s použitím heterogenního katalyzátoru v programu Chemcad.



Obr. 15 Technologické schéma v programu Chemcad

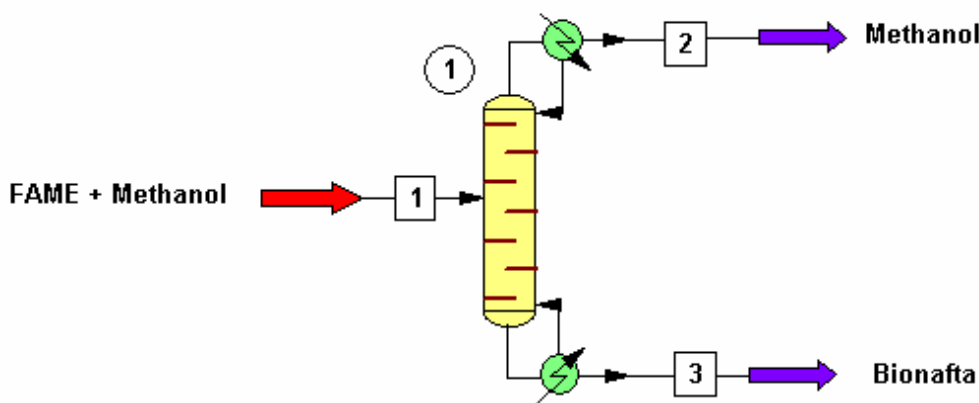
7.3 Reaktor s pevným katalytickým ložem

Do procesu jsou kvůli kontinuitě zařazeny dva reaktory s pevným katalytickým ložem viz obrázek č. 15. Vzhledem k použité surovině přichází v úvahu již zmiňovaný katalyzátor na bázi železo – zinek kyanid, který je schopný pracovat, jak pro esterifikační tak pro transesterifikační reakci. Tím se ošetří vysoký obsah FFA v surovině.

Pro zvětšení kontaktního povrchu katalyzátoru se surovinou jsou navrženy porézní nosiče katalyzátoru. Výhodou porézních nosičů je velký povrch na jednotku objemu. Pro návrh katalyzátoru a konfigurace reaktoru je bezpodmínečně nutná spolupráce se specializovanými firmami.

7.4 Rektifikační kolona

Pro výpočet rektifikační kolony byl vytvořen model v programu Chemcad.



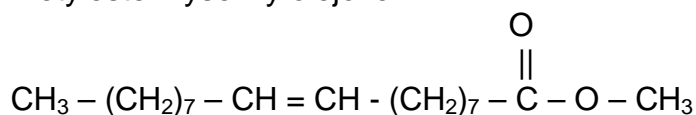
Obr. 16 Simulace rektifikační kolony

Vstupní proud do rektifikační kolony tvoří přebytečný metanol a metylestery příslušných mastných kyselin (FAME) obsažených ve výchozí surovině.

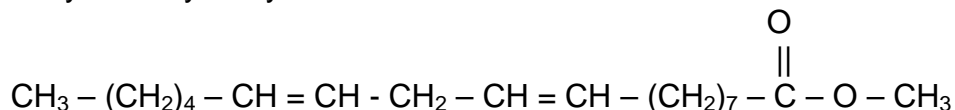
Jediný metylester, který je součástí databáze složek programu Chemcad, je metylester kyseliny olejové. Ostatní metylestery je potřeba do databáze přidat.

Pro vytvoření nové komponenty je potřeba zadat strukturovaný vzorec, normal boiling point (bod varu za normálních podmínek) a specific gravity (relativní hustota, což je hustota složky podělená hustotou vody).

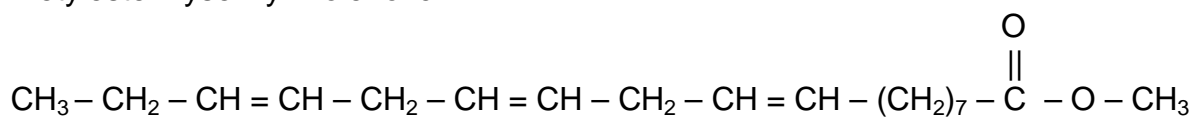
metylester kyseliny olejové



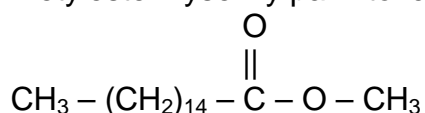
metylester kyseliny linolové



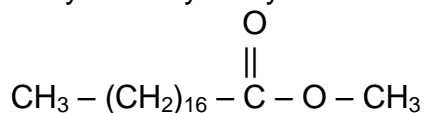
metylester kyseliny linolenové



metylester kyseliny palmitové



metylester kyseliny stearové



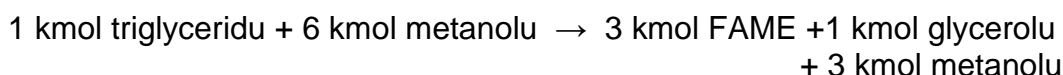
	Relativní hustota	Bod varu za normálních podmínek [°C]
Metylester kyseliny linolové	0,8886	215
Metylester kyseliny linolenové	0.895	207
Metylester kyseliny stearové	0.9	443
Metylester kyseliny palmitové	0,8247	417

Tab. 8 Vlastnosti jednotlivých metylesterů [12]

Nejsou k dispozici údaje o výstupním proudu z transesterifikačního reaktoru, který bude po separaci glycerolu a části vypařeného metanolu v gravitačním separátoru tvořit vstupní proud do rektifikační kolony. Bylo tedy vycházeno ze stechiometrie rovnice vzniku bionafty. Zjednodušeně:



Uvažuje se stoprocentní přebytek metanolu, pro dokončení reakce, tedy:



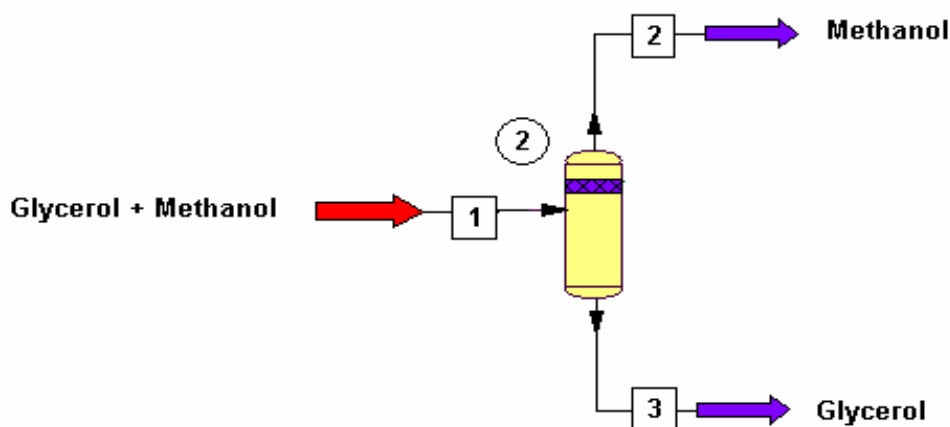
Část přebytečného metanolu odchází z gravitačního usazovacího jako součást metylesterové větve a část jako součást glycerolové větve. Do vstupního proudu rektifikační kolony je tedy zadáno 1,4 kmol metanolu a 3 kmol FAME, vstupní teplota 50 °C a tlak 200 kPa. Klíčovým faktorem pro nastavení rektifikační kolony byla, s přihlédnutím k ekonomickému hledisku, co nejmenší ztráta metanolu spodkem kolony. To také zaručuje, že vyrobená bionafta, případně následně použitá jako palivo do dieselových motorů, bude splňovat normou daný limit maximálního povoleného obsahu metanolu.

Nastavení rektifikační koly

- tlak v hlavě kolony 40 kPa
- tlak ve spodku kolony 48 kPa
- tlaková ztráta v koloně 8 kPa
- refluxní poměr 10
- teplota reboileru 129,5 °C

7.5 Filmová rotorová odparka

Pro výpočet FRO byl opět vytvořen model v programu Chemcad.



Obr. 17 Simulace filmové rotorové odparky

Filmová rotorová odparka použitá pro dělení směsi glycerol – metanol v podstatě pracuje jako stripovací sekce rektifikační kolony, s tím rozdílem, že teplo je přiváděno podél celého pláště sekce. Ukazuje se že 4 fiktivní teoretická patra poměrně dobře vystihují procesní podmínky. Výběr vhodného postupu pro výpočet rovnováh kapalina – pára směsi glycerol – metanol umožňuje zvolit takový tlak, aby koncentrace glycerinu v parách metanolu byla co nejmenší. To je kritérium pro nastavení odparky. Důvodem je skutečnost, že metanol se vrací do zásobovacího tanku a je znovu použit jako výchozí surovina pro výrobu bionafty. Vysoký obsah glycerolu v tomto proudu by zpomaloval transesterifikační reakci. Pro zvolenou metodu výpočtu rovnováh bylo zjištěno že při tlaku 10 kPa a odpovídající teplotě 214 °C je koncentrace glycerolu vyhovující.

Pro zjištění citlivosti koncentrace glycerinu na tlak a teplotu byl v programu Chemcad použit tzv. flash separátor s přívodem tepla. Vhodným nastavením flash separátoru je například tlak 40 kPa a teplota 100 °C, což se však liší od vypočítaných hodnot tlaku a teploty pro filmovou rotorovou odparku. Rozdílnost může být způsobena jinou distribucí tepla v případě flash separátoru než v případě filmové rotorové odparky a metodou výpočtu rovnováh použitou v programu Chemcad. Pokud uvažujeme s glycerolem jako palivem pro získání tepla potřebného do procesu, není množství metanolu odcházející v glycerolové větvi rozhodujícím faktorem pro nastavení výchozích podmínek.

7.6 Návrh separátoru s vestavbami

7.6.1 Koalescer

Pro návrh koalesceru byl použit manuál firmy ACS, ACS Separation Technology Division Manual [14]. Koalescer byl zařazen do procesu z důvodu urychlování separačního procesu glycerolu a metylesterů. Slouží ke zvětšení kapiček glycerolu. Bez použití koalesceru byla změřena usazovací rychlost 0,017 cm/s [12].

Rovnice pro usazovací rychlost:

$$v = \frac{1}{18} \cdot g \cdot (\rho - \rho_k) \cdot \frac{d^2}{\eta} \quad (1)$$

η – dynamická viskozita FAME [Pa.s]

g – gravitační zrychlení [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]

ρ – hustota glycerolu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

ρ_k – hustota FAME [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

d – průměr kapiček [m]

Z této rovnice je vyjádřen vztah pro velikost (průměr) kapiček:

$$d_{gl} = \sqrt{\frac{18 \cdot v \cdot \eta}{g \cdot (\rho - \rho_k)}} \quad (2)$$

$$v = 0,00017 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\eta = 0,00048 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$$

$$\rho = 1200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

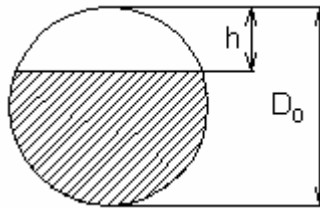
$$\rho_k = 888 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Dosazením do vztahu (2)

$$d_{gt} = \sqrt{\frac{18 \cdot 0,00017 \cdot 0,00048}{9,81 \cdot (1200 - 888)}} = 21,906 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Průměr kapky glycerolu je tedy 21,906 μm.

Zvětšení glycerolových kapiček dosáhneme použitím koalesceru kapalina – kapalina. Koalescér je vestavbou horizontálního válcového separátoru s kruhovým průřezem o průměru D_0 . Průměr separátoru je zvolen $D_0 = 0,7 \text{ m}$.



Objemový průtok směsi FAME - glycerol: $Q_L = 1,1 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1} = 3,056 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$

Povrch průřezu gravitačního separátoru:

$$A_s = 0,25 \cdot \pi \cdot D_0 \tag{3}$$

$$A_s = 0,25 \cdot \pi \cdot 0,7 = 0,385 \text{ m}^2$$

Výška pásu nad koalescérém $h = 0,25 \text{ m}$.

Povrch kruhové úseče nad koalescérém:

$$A = D_0^2 \cdot \frac{\phi - \sin \phi}{8} \tag{4}$$

Středový úhel β :

$$\beta = 2 \cdot a \cos \left(\frac{2 \left(\frac{D_0}{2} - h \right)}{D_0} \right) \tag{5}$$

$$\beta = 2 \cdot a \cos \left(\frac{2 \cdot (0,35 - 0,25)}{0,7} \right) = 146,79^\circ$$

Středový úhel Φ [rad]:

$$\phi = \frac{\beta \cdot \pi}{180} \quad (6)$$

$$\phi = \frac{146,79 \cdot \pi}{180} = 2,56$$

Povrch koalesceru:

$$A_{cls} = A_s - D_0^2 \frac{\phi - \sin \phi}{8} \quad (7)$$

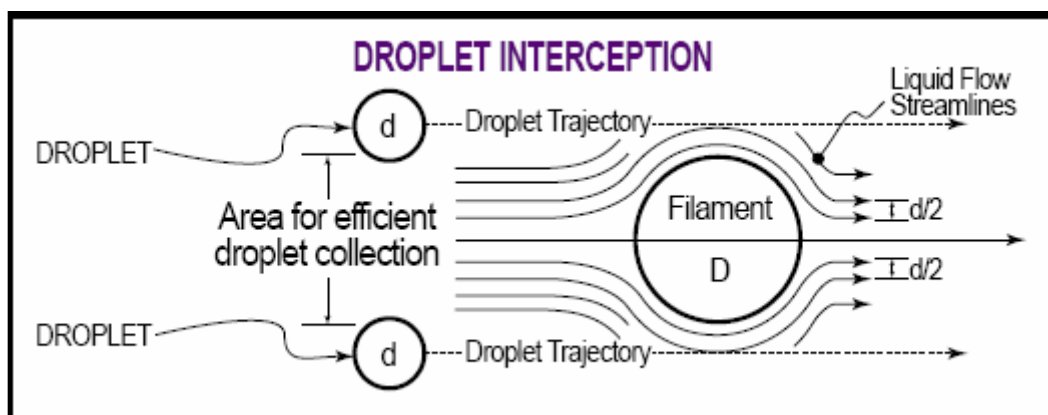
$$A_{cls} = 0,385 - 0,7^2 \frac{2,56 - \sin 2,56}{8} = 0,261 m^2$$

Rychlost směsi na čele koalesceru:

$$v_{cls} = Q_l \cdot A_{cls}^{-1} \quad (8)$$

$$v_{cls} = \frac{3,056}{0,261} = 1,169 \cdot 10^{-3} m \cdot s^{-1}$$

Kvůli malé rychlosti usazování je vhodné použít koalescer typu matrace drátových sít. Přímé zachycení kapičky cílem nastane, když kapička následující proudnici kolem cíle se s cílem srazí, protože přibližovací vzdálenost proudnic je menší, než polovina průměru kapičky $d/2$. Jev je znázorněn na obrázku č. 18.



Obr. 18 Přímé zachycení kapičky drátem [14]

Vztah pro vyjádření účinnosti zachycení jedním cílem:

$$\eta_D = \frac{E \cdot (1 - \alpha)}{K} \cdot \frac{\left(\frac{d}{D}\right)}{1 + \frac{d}{D}} \quad (9)$$

η_D – účinnost zachycení [-]

E – efektivní délkový součinitel [-]

α – objemová frakce vláken [-]

d – minimální průměr zachycené kapičky [μm]

D – průměr drátu [μm]

K – Kuwabarův hydrodynamický faktor [-]

Parametry pro rovnici (9) jsou převzaty z [14] a jsou v následující tabulce.

Application	Min. Droplet Diameter microns	Coalescer	D microns/in.	α	E
Wastewater Sheen	4.5	Fiberglass Mat Fiberglass Co-Knit Interceptor-Pak™	8.9/0.00035	0.037 0.027	.04 .02
Caustic Wash Drums	11.0	Teflon Co-Knit Interceptor-Pak™	21/0.00083	0.019	.07
Impeller Mixers	12.5	Polyester Co-Knit Interceptor-Pak™	24/0.00095	0.021	.07
Mixing Valves	22.0	Wire Wool Interceptor-Pak™	50/0.002	0.028	.40
Extraction Columns	79.0	Knitted Mesh Interceptor-Pak™	152/0.006	0.014	.60

Tab. 9 Parametry pro výpočet koalesceru [14]

$d = 22 \mu\text{m}$

$D = 50 \mu\text{m}$

$\alpha = 0,028$

$E = 0,40$

Kuwabarův hydrodynamický faktor:

$$K = -0,5 \cdot \ln(\alpha) - 0,25 \cdot \alpha^2 + \alpha - 0,75 \quad (10)$$

$$K = -0,5(0,028) - 0,25 \cdot (0,028)^2 + 0,028 - 0,75 = 1,066$$

Dosazeno do vzorce (9) pro účinnost:

$$\eta_D = \frac{0,40 \cdot (1 - 0,028)}{1,066} \cdot \frac{\left(\frac{22}{50}\right)^2}{1 + \frac{22}{50}} = 0,049$$

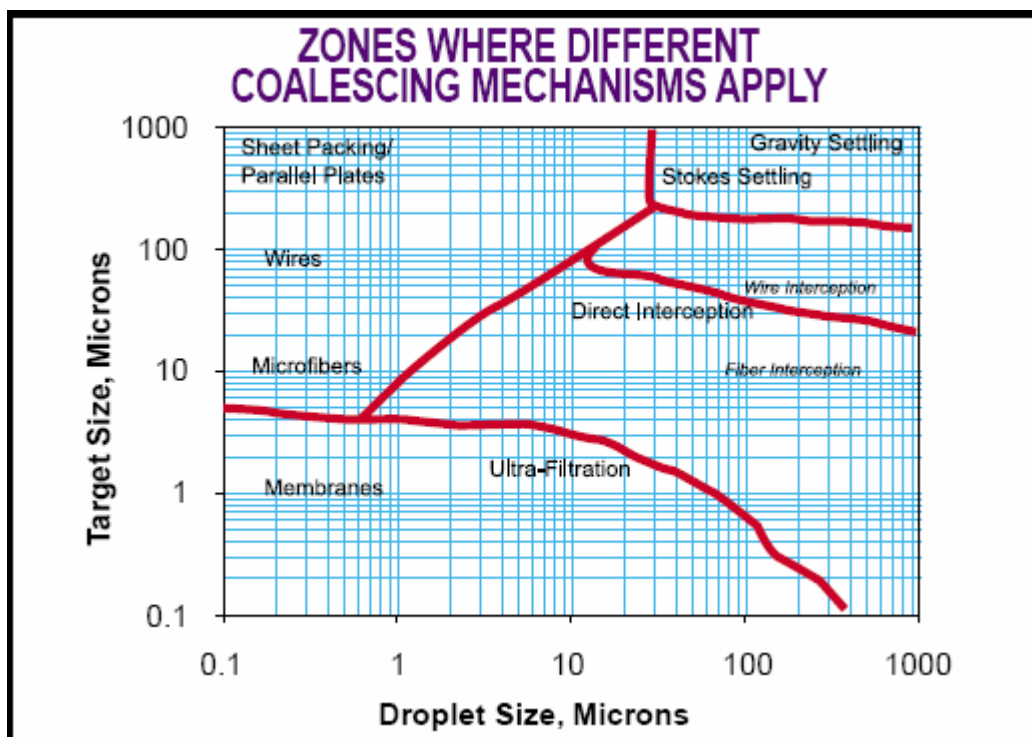
Uvažovaná celková účinnost přímého zachycení s odstraněním všech kapiček minimální velikosti $\Sigma = 0,9995$.

Tloušťka matrace drátkových sít (tloušťka koalesceru):

$$L = \frac{\pi \cdot D \cdot (\alpha - 1) \cdot \ln(1 - \Sigma)}{-4 \cdot \eta_D \cdot \alpha \cdot 10^3} \quad (11)$$

$$L = \frac{\pi \cdot 50 \cdot (0,028 - 1) \cdot \ln(1 - 0,9995)}{-4 \cdot 0,049 \cdot 0,028 \cdot 10^3} = 211,227 \text{ mm}$$

Maximální zvětšení kapiček v důsledku koalescence pro jednotlivé metody je uvedeno v následujícím grafu.



Graf 4 [14]

Pro vybranou matici drátkových sít a průměrnou velikost kapiček je odečten koeficient zvětšení $F = 4,3$.

Velikost kapiček po průchodu koalescérém:

$$d_{cls} = F \cdot d_{gl} \quad (12)$$

$$d_{cls} = 4,3 \cdot 21,906 = 94,19 \mu m$$

Dosazením zvětšeného průměru kapiček do rovnice (1) bude vypočítána rychlost usazování kapiček zvětšených koalescérém:

$$v_t = \frac{1}{18} \cdot g \cdot (\rho - \rho_k) \cdot \frac{d_{cls}^2}{\eta}$$

$$v_t = \frac{1}{18} \cdot 9,81 \cdot (1200 - 888) \cdot \frac{(94,19 \cdot 10^{-6})^2}{0,00048} = 0,00314 m \cdot s^{-1} = 0,314 cm \cdot s^{-1}$$

Použitím koalesceru tedy dojde ke zvětšení kapiček glycerinu na 94,12 μm a usazovací rychlost se zvýší na 0,314 $m \cdot s^{-1}$.

7.6.2 Lamelový usazovák

Výkon usazováku je závislý na ploše usazováku a rychlosti usazování. Vložení šikmých lamel se zvětší plocha usazování úměrně počtu lamel.

Po konzultaci byl navrhnut lamelový usazovák s počtem lamel $n = 8$ s úhlem sklonu 45 °. Plocha usazováku A_{st} byla odhadnuta na obdélník délce $l = 0,3$ m a šířce $w = 0,2$ m.

$$A_{st} = l \cdot w \quad (13)$$

$$A_{st} = 0,3 \cdot 0,2 = 0,06 m$$

Ekvivalentní hloubka usazovací sekce byla zvolena $h = 0,3$ m.

Objem usazovací sekce separátoru, včetně efektu vložených lamel, byl vyhodnocen z geometrie separátoru:

$$V_{st} = A_{st} \cdot h \cdot n \quad (14)$$

$$V_{st} = 0,06 \cdot 0,3 \cdot 8 = 0,144 m^3$$

Doba setrvání v usazovací části daná geometrií separátoru:

$$\tau_s = V_{st} \cdot Q_l^{-1} \quad (15)$$

$$\tau_s = \frac{0,144}{3,056 \cdot 10^{-4}} = 471,2s$$

Odhadnutá délka dráhy kapiček glycerolu než dojde k usazení $L = 50$ cm.

Doba potřebná pro usazení glycerolu:

$$\tau_d = L \cdot v_t^{-1} \quad (16)$$

$$\tau_d = \frac{50}{0,314} = 159,1s$$

Porovnáním doby potřebné pro usazení glycerolu s dobou setrvání glycerolu v usazovací části bylo zjištěno, že proces separace s takto zvolenou geometrií usazováku by byl vyhovující.

8 Náklady na výstavbu zařízení výrobní jednotky

Pro výrobu bionafty uvažovanou technologií je potřeba pořízení následujících zařízení a aparátů:

- mísič surovin nástřiku reaktoru
- výměník tepla pro ohřev nástřiku reaktoru
- dva reaktory s pevným katalytickým ložem
- výměník tepla pro ohřev solventu
- gravitační separátor s vestavbami
- rektifikační kolona s reboilerem a trubkovým kondenzátorem
- filmová rotorová odparka s trubkovým kondenzátorem
- čerpadla a vodokružné vývěvy
- potrubní trasy a podpůrné konstrukce
- náklady na ohřívač teplonosiče HTF (spalovací komora s hořáky, trubkový výměník pro ohřev glycerolu, tlačné ventilátory spalovacího vzduchu, těleso vlastního trubkového ohřívače se vstupním difuzorem, obtokovým kanálem a komínem)

Součástí technologie je elektrický rozvodný systém a čidla s monitorovacím zařízením.

Ceny jednotlivých položek nejsou známy, proto bylo využito informací prezentovaných firmou Greenfuels [15], která dodává zařízení pro výrobu bionafty v širokém rozsahu kapacit. V tabulce č. 9 je přehled cen daných kapacitou jednotlivých zařízení.

Název produktu	Kapacita	Cena
Domestic	40 – 600 l/8 hod.	1700 – 11000 €
Fuel Matic	3000 – 20000 l/den	dle objednávky
Fuel Sonic	48000 – 150000 l/den	od 4,25 mil. €

Tab. 10 Přehled produktů firmy Greenfuels [15]

Pro zadanou kapacitu 20 000 litrů bionafty za den což by odpovídalo produktu Fuel Matic není stanovena přesná cena. Na odhad nákladů výstavby je však možno použít exponenciální pravidlo pro poměr kapacit. Je-li pro přístroj Domestic s kapacitou 600 l/8 hod. uváděna cena 11 000 € pak pro navrženou technologii s kapacitou 1000 l hodinově dle exponenciálního pravidla vychází cena na zhruba 52 000 €.

9 Bionafta jako palivo plynových turbín

Bionafta, jak se ukázalo, je také vhodným palivem pro plynové turbíny, které obecně spalují středně těžké frakce rafinované ropy.

Příkladem použití bionafty v plynových turbínách je zájem o její využití například i v leteckém průmyslu. Testování bionafty probíhalo kupříkladu na letadle Beechcraft King Air s motory Pratt & Whitney PT6 s plynovými turbínami. Bionafta byla mísená s leteckým petrolejem (Jet A) v poměru 20:80. Letadlo nemělo žádné problémy a bylo zjištěno, že použitím bionafty se snížila emise prachových částic.

V České republice byly provedeny testy použití bionafty na malé plynové turbíně ve zkušebně PBS Velká Bíteš. Zkoušky prokázaly, že použitím bionafty namísto motorové nafty nenastal prakticky žádný rozdíl v chování turbíny. Byla jen doporučena malá modifikace trysek pro rozšíření regulačního rozsahu. Dále bylo zjištěno, že při stacionární instalaci plynových turbín nebude nutné upravovat bionaftu aditivami pro snížení teploty při startování [7].

S využitím těchto znalostí je bionafta uvažována také jako palivo pro turbíny v paroplynovém cyklu, pro společnou výrobu elektrické energie a tepla neboli kogeneraci. Tato alternativa využití bionafty byla zpracována pro firmu AGROPODNIK JIHLAVA a.s., která je výrobcem bionafty z řepkového oleje.

9.1 Turbíny v paroplynovém cyklu

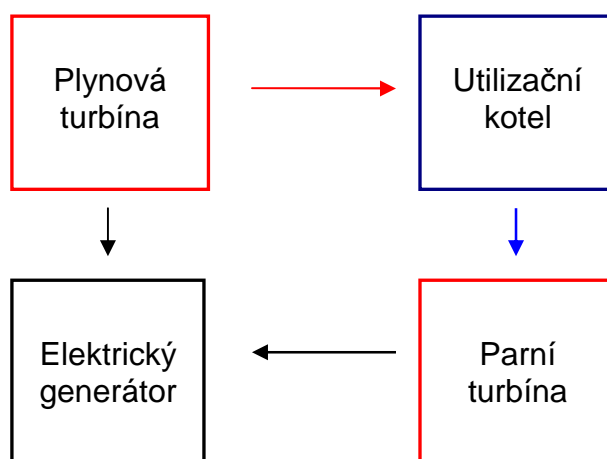
Paroplynový cyklus je jedna z variant společné výroby elektrické energie a tepla. V současnosti je instalován velký počet kogeneračních jednotek právě s plynovými turbínami.

Uvažuje se s cyklem, kde je kladen důraz na generování elektrické energie, která bude vyráběna jak plynovou, tak parní turbínou.

Pro ilustraci použití kombinace plynové a parní turbíny za účelem výroby elektrické energie je uveden následující příklad. Je uvažována jednotka, kde je instalována plynová turbína TAURUS 60 společnosti Solar. Výkon elektrického generátoru je 5200 kW a účinnost 30%. Je-li palivem bionafta, pak při spálení 1000 l je generovaná elektrická energie rovna 2800 kWh. Počítáme-li se spodní hranicí výhřevnosti bionafty 38 MJ/kg což je tedy asi 34 MJ/l. Pokud je tato turbína v soustavě paroplynového cyklu, je generovaný elektrický výkon soustavy 7114 kW a hodnota účinnosti je 42,6%. Při avizované spotřebě 1000 l bionafty pak bude generovaná elektrická energie 3900 kWh [7].

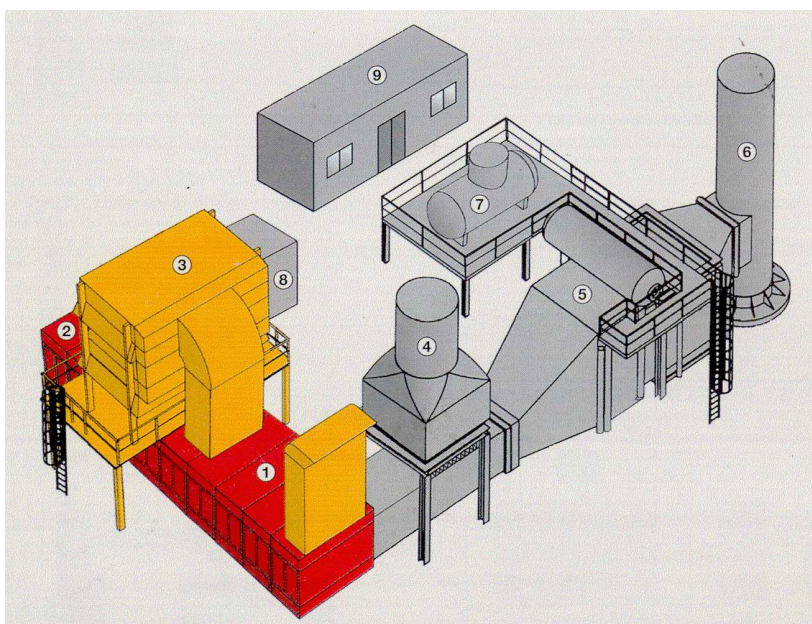
Technologie paroplynového cyklu

Výkonová hřídel plynové turbíny je spojena s elektrickým generátorem. Horké plyny vystupující z plynové turbíny dodávají teplo utilizačnímu kotli, který produkuje přehřátou páru. Tato pára vstupuje do parní turbíny, která je druhým pohonem elektrického generátoru.



Obr. 19 Principiální schéma paroplynového cyklu

Způsob uspořádání a prostorového rozmístění jednotlivých částí kogenerační jednotky je znázorněn na obrázku č. 20.



Obr. 20 Prostorové uspořádání kogenerační jednotky s paroplynovým cyklem [7]

Legenda

- 1 – Plynová turbína s elektrickým generátorem
- 2 – Parní turbína s elektrickým generátorem
- 3 – Filtrace vzduchu plynové turbíny
- 4 – Obtok plynů plynové turbíny
- 5 – Kotel přehřáté páry topený plyny turbíny
- 6 – Hlavní komín
- 7 – Odplyňovač napájecí vody
- 8 – Vodou chlazený kondenzátor
- 9 – Systém silnoproudu a řízení

Plynová turbína, parní turbína a elektrický generátor jsou uzavřeny ve společném protihlukovém kontejneru.

Příkladem kogenerační jednotky na bázi paroplynového cyklu v České republice je Teplárna Kyjov v prostorách Veltropack Moravia Glass, která byla uvedena do provozu v roce 2003.

10 Závěr

Pojem bionafta, jako obnovitelný zdroj energie, hlavně tedy v návaznosti na globální oteplování je snad už v podvědomí většiny obyvatel planety. Cílem této diplomové práce bylo ukázat, že vývoj nestagne ani v této oblasti, technologie se vyvíjí a pracovává a možnosti v podobě zpracovávaných surovin se rozrůstají.

Byla představena nová technologie heterogenního katalyzátoru, díky které je možno zpracovávat i náročnější, ale ekonomicky výhodnější suroviny, jakou je právě použitý jedlý olej.

Pro představu o složení oleje byl proveden jeho rozbor na chemické fakultě a následné zhodnocení výsledků rozboru. V návaznosti na tento rozbor byla snaha simulovat některé části technologie výroby v programu Chemcad. Aparáty pro něž bylo možné v programu Chemcad nalézt adekvátní zastoupení jsou rektifikační kolona a filmová rotorová odparka. Výpočet vestaveb gravitačního separátoru, koalesceru a lamelového usazováku, byl nastíněn v programu Mathcad.

Seznam použité literatury

- [1] *Bionafta* [online]. 2002 [cit. 2008-09-01]. Dostupný z WWW: <<http://max.af.czu.cz/~miki/biodiesel.htm>>.
- [2] TICKELL, Joshua. *From the Fryer to the Fuel Tank : The complete guide to using vegetable oil as an alternative fuel*. Florida : [s.n.], 2000. 159 s.
- [3] POLANECKÝ, Petr, RYCHTAŘÍK, Daniel. Vliv bionafty na životní prostředí. *ENVI*UPCE* [online]. 2004 [cit. 2008-08-05]. Dostupný z WWW: <http://envi.upce.cz/pisprace/prezencni/25_SP_09.PDF>.
- [4] *Fytomasa* [online]. 2004-2005 [cit. 2008-09-03]. Dostupný z WWW: <<http://www.fytomasa.cz/cz/page/196/mero-bionafta.html>>.
- [5] *Sbírka zákonů Česká republika* [online]. 2007 [cit. 2008-08-11]. Dostupný z WWW: <<http://aplikace.mvcr.cz/archiv2008/sbirka/2007/sb059-07.pdf>>.
- [6] VAN GERPEN, J., et al. *Biodiesel production technology*. Colorado : NREL, 2004. 110 s.
- [7] LUŤCHA, Josef, KALOUS, Jaroslav. *Nová technologie výroby bionafty na bázi heterogenní katalýzy*. [s.l.] : [s.n.], 2008. 50 s.
- [8] 39th Kirkpatrick award announced. *Chemical engineering*. 2007, no. 12, s. 3.
- [9] BLUME, A. M., HEARN, A. K. The evolution of biodiesel. *Petroleum Technology Quarterly*. 2007, no. Biofuels, s. 1.
- [10] GERALD, Ondrej. Biodiesel production using a heterogeneous catalyst. *Chemical engineering*. 2004, no. 10, s. 1.
- [11] Commercial production and debut of a new solid-acid catalyst for making biodiesel. *Chemical engineering*. 2008, no. 2, s. 1.
- [12] OLÍŠAR, Jan. *Separace glycerinu*. Brno, 2003. 94 s. Vedoucí diplomové práce doc.Ing Jícha Jaroslav CSc.
- [13] *Biofuels solutions* [online]. 2007 [cit. 2008-09-20]. Dostupný z WWW: <<http://biofuelssolutions.co.uk/purification.asp>>.
- [14] ACS [online]. 2008 [cit. 2008-09-09]. Dostupný z WWW: <www.acsseparations.com>.

- [15] *Greenfuels* [online]. 2008 [cit. 2008-10-01]. Dostupný z WWW: <www.greenfuels.co.uk>.
- [16] RICE, B., et al. *Bio-diesel production based on Waste Cooking Oil*. [s.l.] : [s.n.], 1997. 48 s.
- [17] PERRY, Robert H., GREEN, Don W. *PERRY'S CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK*. [s.l.] : [s.n.], 1999.

Seznam příloh

Příloha č. 1

Rektifikační kolona – výstupní data z programu Chemcad

Příloha č. 2

Filmová rotorová odparka - výstupní data z programu Chemcad

Příloha č. 3

Gravitační separátor – výpočet v programu Mathcad

Příloha č.1

Rektifikační kolona

CHEMCAD 5.1.3

Job Name: bionafta

FLOW SUMMARIES

FLOW SUMMARIES

Stream No.	1	2	3
Stream Name	FAME+Methano	Methanol	Bionafta
Temp C	50.0000	42.6272	129.5000
Pres kPa	200.0000	40.0000	48.0000
Enth MJ/h	-2157.6	-314.37	-1700.1
Vapor mole fraction	0.00000	0.00000	0.00000
Total kmol/h	4.4374	1.3237	3.1137
Component mole %			
Methanol	31.550089	100.000000	2.449595
methyl linoleat	45.155939	0.000000	64.353341
methyl palmited	2.931506	0.000000	4.177794
methyl linolena	4.492420	0.000000	6.402308
methyl stearic	2.268195	0.000000	3.232486
Methyl Oleate	13.601850	0.000000	19.384480
Total kg/h	909.2952	42.4149	866.8804
Component mass %			
Methanol	4.933359	100.000000	0.281920
methyl linoleat	61.801124	0.000000	64.824945
methyl palmited	3.869113	0.000000	4.058422
methyl linolena	6.411718	0.000000	6.725432
methyl stearic	3.304175	0.000000	3.465843
Methyl Oleate	19.680510	0.000000	20.643441
Total std L m3/h	1.0333	0.0530	0.9804
Component std liq volume %			
Methanol	5.423220	100.000000	0.311426
methyl linoleat	61.209524	0.000000	64.517838
methyl palmited	4.128995	0.000000	4.352163
methyl linolena	6.304931	0.000000	6.645706
methyl stearic	3.231093	0.000000	3.405731
Methyl Oleate	19.702245	0.000000	20.767130

DISTILLATION PROFILE

Unit type : SCDS Unit name: Eqp # 1

Stg	Temp C	Pres kPa	* Net Flows *		Feeds kmol/h	Product kmol/h	Duties MJ/h
			Liquid kmol/h	Vapor kmol/h			
1	42.6	40.00	13.24			1.32	-536.3
2	42.6	40.00	13.23	14.56			
3	43.2	41.00	13.25	14.56			
4	43.7	42.00	13.24	14.57			
5	45.1	43.00	17.48	14.57	4.44		
6	45.6	44.00	17.52	14.37			
7	46.1	45.00	17.56	14.41			
8	46.6	46.00	17.59	14.44			
9	47.0	47.00	15.87	14.48			
10	129.5	48.00		12.76		3.11	679.4

Stg	Temp C	Pres kPa	* Net Flows *		Feeds kg/h	Product kg/h	Duties MJ/h
			Liquid kg/h	Vapor kg/h			
1	42.6	40.00	424.15			42.41	-536.3
2	42.6	40.00	424.04	466.56			
3	43.2	41.00	424.46	466.45			
4	43.7	42.00	424.41	466.87			
5	45.1	43.00	1327.37	466.83	909.30		
6	45.6	44.00	1328.55	460.49			
7	46.1	45.00	1329.72	461.67			
8	46.6	46.00	1330.90	462.84			
9	47.0	47.00	1323.98	464.02			
10	129.5	48.00		457.10		866.88	679.4

Mass Reflux ratio 10.000

Příloha č.2

Filmová rotorová odparka

CHEMCAD 5.1.3

Job Name: Odparka
STREAM PROPERTIES

Stream No.	1	2	3
Name	Glycerol+Met	Methanol	Glycerol
- - Overall - -			
Molar flow kmol/h	2.4000	1.3086	1.0914
Mass flow kg/h	136.9538	42.0454	94.9085
Temp C	50.0000	100.0000	100.0000
Pres Pa	101325.0000	40000.0000	40000.0000
Vapor mole fraction	0.0000	1.000	0.0000
Enth MJ/h	-993.64	-259.70	-670.16
Tc C	446.9994	240.5806	563.3270
Pc Pa	14671364.1806	8177742.5293	8726947.3641
Std. sp gr. wtr = 1	1.064	0.802	1.244
Std. sp gr. air = 1	1.970	1.109	3.003
Degree API	1.4922	44.8425	-17.7124
Average mol wt	57.0641	32.1289	86.9639
Actual dens kg/m3	1029.4221	0.4164	1179.7398
Actual vol m3/h	0.1330	100.9687	0.0804
Std liq m3/h	0.1288	0.0524	0.0764
Std vap 0 C m3/h	53.7928	29.3315	24.4612
- - Vapor only - -			
Molar flow kmol/h		1.3086	
Mass flow kg/h		42.0454	
Average mol wt		32.1289	
Actual dens kg/m3		0.4164	
Actual vol m3/h		100.9687	
Std liq m3/h		0.0524	
Std vap 0 C m3/h		29.3315	
Cp J/kmol-K		49820.9022	
Z factor		0.9949	
Visc Pa-sec		1.223e-005	
Th cond W/m-K		0.0227	
- - Liquid only - -			
Molar flow kmol/h	2.4000		1.0914
Mass flow kg/h	136.9538		94.9085
Average mol wt	57.0641		86.9639
Actual dens kg/m3	1029.4221		1179.7398
Actual vol m3/h	0.1330		0.0804
Std liq m3/h	0.1288		0.0764
Std vap 0 C m3/h	53.7928		24.4612
Cp J/kmol-K	147890.5742		244369.3472
Z factor	0.0026		0.0011
Visc Pa-sec	0.004781		0.01018
Th cond W/m-K	0.2445		0.2924
Surf tens N/m	0.0390		0.0538

Příloha č.3

Gravitační separátor s koalescerem a lamelovým usazovákem Mathcad

Gravitacní separátor

Viskozita FAME [Pa.s] $\mu := 0.00048$

Hustota glycerolu [kg/m³] $\rho := 1200$

Hustota FAME [kg/m³] $\rho_c := 888$

Gravitacní zrychlení [cm/s²], $g := 981$

Rychlost usazování [cm/s] $v := 0.017$

Z rovnice pro rychlost usazování vyjádříme vztah pro průměr kapky glycerolu: $d_{gl} := 10^4 \cdot \sqrt{\frac{v \cdot 18 \mu \cdot 10^4}{g \cdot (\rho - \rho_c)}}$

Průměr kapky glycerolu [μm] $d_{gl} = \blacksquare$

Proces separace může být významně urychlen zvětšením průměru kapek. Zvětšení glycerolových kapek dosáhneme použitím koalesceru typu kapalina-kapalina. Koalescer je navrhnout podle manuálu firmy ACS. **ACS Separation Technology Division Manual** .

Separátor - usazovák je navrhnout jako horizontální buben kruhového průřezu.

Průměr separatoru [m] $Do := 0.7$

Průtok kapaliny [m³ /h, m³/s] $Q_L := 1.1 \cdot 3600^{-1}$ $Q_L = \blacksquare$

Plocha průřezu bubnu [m²] $A_s := 0.25 \pi \cdot Do^2$ $A_s = \blacksquare$

Průřez plochou koalesceru [m²] pro výšku pasu [m] $h_{cls} := 0.25$

$$\phi := 2 \cdot \arccos \left(1 - \frac{2 \cdot h_{cls}}{Do} \right) \quad A_{cls} := A_s - Do^2 \cdot \frac{\phi - \sin(\phi)}{8} \quad A_{cls} = \blacksquare$$

Rychlost tekutiny na celé koalesceru [m/s] $V_{cls} := Q_L \cdot A_{cls}^{-1}$ $V_{cls} = \blacksquare$

Kvůli malé rychlosti usazování je vhodné použít koalescer typu matrace drátkových sít. Prímé zachycení nastane, když se kapicky následující proudnice kolem cíle s cílem srazí, protože vzdálenost proudnic je menší než polovina průměru kapicek.

Vzah pro vyjádření účinnosti zachycení jedním cílem η_D je vyjádřen vztahem:

$$\eta_D = \frac{E \cdot (1 - \alpha) \cdot \left(\frac{d}{D}\right)^2}{K \cdot \left(1 + \frac{d}{D}\right)}$$

kde	η_D	účinnost zachycení
	E	efektivní délkový součinitel
	α	objemová frakce vláken drátu
	d	min. průměr zachycené kapicky [μ]
	D	průměr drátu [μ]
	K	Kuwabaruv hydrodynamický faktor $-0.5 \ln(\alpha) - 0.25 \alpha^2 + \alpha - 0.75$

Z tabulky d := 22 D := 50 α := 0.028 E := 0.40

$$K := -0.5 \ln(\alpha) - 0.25 \alpha^2 + \alpha - 0.75 \quad K = \blacksquare$$

Účinnost zachycení vybraných drátkových sít $\eta_D := \frac{E \cdot (1 - \alpha) \cdot \left(\frac{d}{D}\right)^2}{K \cdot \left(1 + \frac{d}{D}\right)}$ $\eta_D = \blacksquare$

Uvazovaná celková účinnost zachycení s odstraněním všech kapicek minimální velikosti $\Sigma := 0.9995$

Tloušťka matrace drátkových sít [mm] $L := \frac{\pi \cdot D \cdot (1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \Sigma)}{-4 \eta_D \cdot \alpha \cdot 10^3}$ L = \blacksquare

Pro vybranou matici drátkových sít průměrnou velikost kapicek je odečten koeficient zvětšení [-] $F_{enlg} := 4.3$

Velikost kapicek zvětšených koalescerem [μ] $d_{clsc} := F_{enlg} \cdot d_{gl}$ $d_{clsc} = \blacksquare$

Rychlost usazování [cm/s] (Koch-Otto York recommendation) [m/s]

$$v_t := g \cdot \left(\frac{d_{clsc}}{10^4}\right)^2 \cdot (\rho - \rho_c) \cdot (18 \mu \cdot 10^4)^{-1} \quad v_t = \blacksquare$$

Plocha usazováku [m ²], šířka [m], délka [m]	$w := 0.20$	$l := 0.30$
	$A_{st} := w \cdot l$	$A_{st} = \blacksquare$
Lamelový usazovák s šikmo sklopenými lamelami, počet lamel [-]		$n := 8$
Ekvivalentní hloubka usazovací sekce [m]	$V_{st} := A_{st} \cdot h \cdot n$	$h := 0.3$ $V_{st} = \blacksquare$
Objem usazovací sekce [m ³]		
Doba setrvání v usazovací části [s]	$\tau_s := V_{st} \cdot Q_L^{-1}$	$\tau_s = \blacksquare$
Odhadnutá délka dráhy kapiček glycerolu, než dojde k usazení [cm]		$L := 50$
Doba potřebná pro usazení glycerolu [s]	$\tau_d := L \cdot v_t^{-1}$	$\tau_d = \blacksquare$

$$\tau_s > \tau_d$$