

УДК537.52

І.І.Федірчик¹, О.А.Недибалюк¹, В.Я.Черняк¹, В.А.Бортишевський²,
Р.В.Корж²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60,
Київ, 01033

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02160
e-mail: oanedybaliuk@gmail.com

ПЛАЗМОВО-КАТАЛІТИЧНЕ РЕФОРМУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ ОЛІЙ

У статті проведено порівняння продуктів плазово-каталітичного реформування етилового спирту та соняшникової олії. Запропоновано використовувати рослинні олії в якості доступної та ефективної сировини для безвідходного виробництва синтетичних палив або отримання синтез-газу. Реформування проведено в системі, що використовує плазму обертового ковзного розряду. Визначено склад синтез-газу, отриманого під час реформування етанолу та соняшникової олії. Розраховано енергетичну ефективність та коефіцієнт трансформації електричної енергії для процесу реформування соняшникової олії. Показано, що соняшникова олія може бути використана для отримання синтез-газу та синтетичних палив.

Ключові слова: плазово-каталітичне реформування, соняшникова олія, синтез-газ, нерівноважна плазма.

Вступ

Основною проблемою, пов'язаною з використанням викопних палив, є велика кількість вуглекислого газу (CO_2) та метану (CH_4), що потрапляють в атмосферу під час їхнього видобутку та згорання (у випадку CO_2) і значно впливають на зростання парникового ефекту на нашій планеті. Тривають активні пошуки заміни традиційним джерелам енергії, серед найбільш легкодоступних альтернатив є відновлювані вуглеводневі біопалива, які виготовляються з рослин та біомаси. Перевагою біопалива є те, що утворений під час його згорання CO_2 знову поглинається рослинами під час їх росту, забезпечуючи рівновагу між виділенням та поглинанням вуглекислого газу в масштабі місяців або років. Це значно швидше, ніж цикл утворення вугілля, газу чи нафти, та дозволяє підтримувати сталий атмосферний рівень CO_2 й уникнути атмосферних викидів CH_4 . Проте значним недоліком виробництва такого біопалива, як, наприклад, біодизель, є велика кількість (до 20% від усіх продуктів) відходів, які не можуть бути використані у промисловості з економічних чи

екологічних міркувань [1]. Оминати цю проблему можна завдяки реформуванню сировини для біопалива (рослинних олій) в синтез-газ, який можна спалювати або використовувати для безвідходного синтезу вуглеводнів.

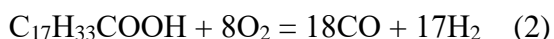
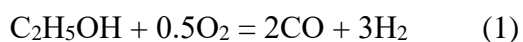
Перспективним методом перетворення вуглеводнів є плазово-каталітичне реформування [2], під час якого плазма генерує активні частинки, що можуть активувати та значно прискорити хімічні перетворення [3]. За рахунок використання плазми лише як каталізатора, плазово-каталітичне реформування є економічно значно вигіднішим [4] ніж плазове реформування. Використання плазового каталізу дозволяє підвищити енергоефективність реформування вуглеводнів у синтез-газ [3]. Додатковою перевагою цього методу є можливість генерації нерівноважної плазми, що дозволяє збільшити селективність реформування. Плазово-каталітичне реформування вуглеводнів, при якому розрядом активується лише окисник, дозволяє поєднати в одній системі високу енергоефективність та нерівноважну

на виході з камери для збору рідини вимірювався ротаметром. Опісля знаходилася колба, в яку збиралася частина синтез-газу для подальшої діагностики його складу за допомогою методів мас-спектрометрії та газової хроматографії. Оскільки дана система могла безперебійно працювати протягом тривалого часу, необхідно було уникати накопичення синтез-газу, для чого було вирішено його спалювати задля безпечної утилізації. Спалювання синтез-газу здійснювалося за допомогою поперечної дуги, або ж у стандартному водогрійному котлі, який працює на природному та скрапленому газі.

Джерелом живлення (15) розряду був блок постійного струму БП-100, який забезпечував напругу до 7 кВ. Під час використання баластного опору величиною 4÷120 кОм діапазон струмів стабільного горіння розряду становив 20÷400 мА.

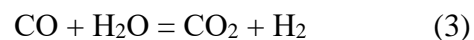
Методика експерименту

Експеримент проводився на двох модельних вуглеводнях – етиловому спирті (C₂H₅OH) та соняшниковій олії (основна складова – C₁₇H₃₃COOH). Модельним окисником було повітря кімнатної температури, яке подавалося за допомогою компресора. Підбір величини потоків повітря та вуглеводню відбувався з огляду на стехіометрію реакцій реформування методом часткового окислення. Реакції часткового окислення для модельних вуглеводнів мають вигляд:



Реакція часткового окислення етилового спирту є ендотермічною і протікає з поглинанням теплової енергії 0.144 еВ/молекулу, тоді як часткове окислення соняшникової олії є екзотермічним процесом і протікає з виділенням теплової енергії. Для підвищення ефективності процесу реформування соняшникової у реакційну камеру олія подається у суміші з

перегрітою парою дистильованої води. За присутності води у реакційній камері можливе проходження реакції водяного заміщення, внаслідок якої збільшується концентрація водню у синтез-газі:



Вона протікає з виділенням теплової енергії 0.427 еВ/молекулу.

Потужність потоку соняшникової олії (за умови повного згорання), котра подавалася у реакційну камеру під час процесу реформування, становила ~ 5 кВт. Потік пари дистильованої води підбирався у відповідності до оптимального режиму, визначеного протягом попередніх досліджень[5], та становив удвічі менше, ніж потрібно з розрахунку стехіометрії часткового окислення. Температура піролітичної камери була встановлена на рівні, який відповідає T_в = 500 °С та T_н = 480 °С. Параметри розряду для випадку соняшникової олії були: I_d = 75 мА, U_d = 0.9 кВ, P_d = 67.5 Вт; для випадку етилового спирту: I_d = 75 мА, U_d = 0.8 кВ, P_d = 60 Вт. Різниця напруги пов'язана з тим, що для реформування соняшникової олії потрібен більший потік повітря, ніж для реформування етилового спирту тієї ж потужності.

Еталонним вуглеводнем для калібрування стандартного водогрійного котла з метою його подальшого використання як калориметра був 96% етиловий спирт, тому під час плазмово-каталітичного реформування пара води до цього вуглеводню не підмішувалась. Коефіцієнт корисної дії такого котла за паспортом лежить в межах 90÷92%. Калібрування калориметра (котла) проходило під час плазмово-каталітичного реформування етанолу, подача якого здійснювалася таким чином, щоб відповідати потужності 0, 2, 5 та 8 кВт. Крізь теплообмінник котла протікала водопровідна вода зі сталою швидкістю. На вході та на виході теплообмінника знаходилися термопари, за якими визначалося, на скільки градусів нагрілась вода. Знаючи потік водопровідної води

$G_{\text{вода}}$, зміну її температури $\Delta T_{\text{вода}}$ та її теплоємність можна визначити потужність, з якою нагріває теплообмінник – воду.

Знаючи потік синтез-газу на виході з системи та його склад, отриманий раніше за допомогою газової хроматографії, можна розрахувати калорійність синтез-газу за одиницю часу роботи одиницю часу:

$$Q_s = G_{\text{syngas}} \times \sum_i \text{Syngas}_i \times LHV(\text{Syngas}_i), \quad (4)$$

де G_{syngas} – потік синтез-газу на виході із системи, Syngas_i – об’ємна частка компоненти синтез-газу, $LHV(\text{Syngas}_i)$ – теплота згорання одиниці об’єму i -тої компоненти синтез-газу.

Коефіцієнт трансформації електричної енергії α під час плазмово-каталітичного реформування розраховувався за формулою:

$$\alpha = \frac{Q_s}{Q_p}, \quad (5)$$

де Q_s – теплова енергія, яка виділяється при повному згоранні синтез-газу в одиницю часу, Q_p – затрачена електрична енергія в одиницю часу на генерацію плазми, добуток напруги U_d та струму розряду I_d .

Ефективність η системи для плазмово-каталітичного реформування визначається, як:

$$\eta = \frac{Q_s}{Q_p + Q_{\text{fuel}}} \times 100\%, \quad (6)$$

де Q_{fuel} – теплова енергія, яка виділяється при повному згоранні поданого палива в одиницю часу.

Результати дослідження

Полум’я синтез-газу, утвореного з соняшникової олії, горить стабільно, у ньому практично відсутня сажа, що свідчить про високу ефективність процесу реформування.

В таблиці 1 показані основні складові синтез-газу, утвореного внаслідок плазмово-каталітичного реформування етилового спирту та соняшникової олії. Аналіз складу синтез-газу отримано за допомогою методу газової хроматографії. Результати нормовано на величину об’ємної концентрації азоту (N_2) Для випадку соняшникової олії потік повітря становив 25 л/хв, а для етилового спирту він був удвічі меншим (12.5 л/хв).

Для соняшникової олії CO не спостерігався; це свідчить про те, що весь CO , який утворювався внаслідок реформування, повністю заміщувався згідно реакції (3) водяного заміщення. Водню в синтез-газі з соняшникової олії достатньо для його ефективного згорання. CO_2 більше у випадку соняшникової олії, що може бути пов’язано з наявністю у її складі кисню, а також процесом водяного заміщення.

Об’ємна частка водню у синтез-газі, отриманого з етилового спирту, у 1.5 разів більша ніж для синтез-газу, отриманого з соняшникової олії. Потрібно, однак, врахувати, що у випадку етанолу початковий потік повітря вдвічі менший ніж для соняшникової олії, а отже загальний потік синтез-газу на виході із системи вдвічі менший ніж у випадку соняшникової олії, тому кількісно продуктивність напрацювання водню з соняшникової олії є більшою.

Було прораховано теоретично можливий вихід метанолу та дим етилового етеру (ДМЕ), які є основними компонентами для синтезу синтетичних палив, з 1 л синтез-газу, утвореного під час плазмово-каталітичного реформування соняшникової олії та етанолу. Результати розрахунку представлені у таблиці 2, вони показують, що вихід метанолу та ДМЕ з 1 л синтез-газу для етилового спирту трохи менше ніж вдвічі більший ніж для соняшникової олії. Необхідно також врахувати, що загальний потік синтез-газу у випадку етанолу вдвічі менший ніж у випадку соняшникової олії, тому вихід

метанолу та ДМЕ з етанолу є насправді дещо меншим у порівнянні з соняшниковою олією. З цього випливає, що для синтезу рідких вуглеводнів соняшникова олія є більш перспективною сировиною. Необхідно врахувати, що у

синтез-газі присутній, окрім водню та легких вуглеводнів, ще й азот. Загальний потік синтез-газу буде в декілька разів більшим, ніж потік природного або скрапленого газу тієї ж калорійності.

Таблиця 1.

Основні компоненти синтез-газу утвореного під час плазово-каталітичного реформування соняшникової олії (об'ємна частка N_2 становить 10%) та етанолу (об'ємна частка N_2 становить 11,6%)

	H_2	O_2	N_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6, C_2H_4
Олія	0,34	0,01	1,00	0,00	0,99	0,00	0,59
Етанол	0,51	0,00	1,00	0,06	0,29	0,00	1,28

Таблиця 2.

Теоретично можливий вихід метанолу та ДМЕ з 1 л синтез-газу утвореного під час плазово-каталітичного реформування соняшникової олії та етанолу

	Соняшникова олія	Етанол
Метанол, г	0,0247	0,0423
ДМЕ, г	0,0178	0,0304

За допомогою каліброваного калориметра (водогрійного котла) вдалося визначити потужність синтез-газу, утвореного з соняшникової олії, яка для потужності соняшникової олії ≈ 5.4 кВт становить 4.7 кВт. Коефіцієнт трансформації електричної енергії α під час плазово-каталітичного реформування соняшникової олії розрахований за формулою (5) становить 70. Для випадку етилового спирту тієї ж потужності коефіцієнт трансформації становить $\alpha = 60$. Ефективність η системи для плазово-каталітичного реформування соняшникової олії розрахованої за допомогою формули (6) становить 87 %.

Також було визначено калорійність синтез-газу в перерахунку на 1 кг сировини, з якої він виготовлений, як для 96% етилового спирту так і для соняшникової олії. Калорійність етилового спирту складає 30 МДж/кг, а калорійність виготовленого синтез-газу в перерахунку на 1 кг етилового спирту – 25 МДж/кг. Калорійність соняшникової олії складає 38 МДж/кг, а калорійність отриманого синтез-газу в перерахунку на 1 кг соняшникової олії – 33 МДж/кг. Це вказує

на те, що соняшникова олія є більш продуктивною та вигідною з економічної точки зору сировиною для виробництва синтез-газу, ніж етиловий спирт.

Висновки

Соняшникова олія, яка може бути використана при виробництві біодизелю, є більш вигідною сировиною з економічної точки зору для виробництва синтез-газу, ніж 96% етиловий спирт. Калорійність синтез-газу, утвореного з соняшникової олії, в перерахунку на 1 кг початкової сировини (33 МДж/кг) більша, ніж у випадку етилового спирту (25 МДж/кг). У випадку плазово-каталітичного реформування соняшникової олії коефіцієнт трансформації електричної енергії $\alpha = 70$, а ефективність системи близько 87%. Дослідження горіння синтез-газу на стандартному водогрійному котлі, який працює на природному та скрапленому газі, показали, що котел можна використовувати, як калориметр для синтез-газу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Czernichowski, M. Czernichowski, J.P.Sessa. Wasteglycerolintosyngas // Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. – 2008, – V.53. – P. 427-428.
2. O.A.Nedybaliuk, V.Y.Chernyak, V.V.Kolgan, et al. Plasma-catalytic reforming of liquid hydrocarbons // Problems of Atomic Science and Technology. – 2015. – N.1. – P 235-238.
3. V.Ya.Chernyak, O.A.Nedybaliuk, E.V.Martysh, et al. Plasmacatalysis of chemicalreactions // Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics. – 2014. – N.6. – P. 124-129.
4. A.Fridman. Plasma chemistry. –Cambridge University Press, New York.– 2008.
5. O.Nedybaliuk, V.Chernyak, J.Mizeraczyk et al. Plasma-catalytic reforming of ethanol solution in rotational gliding arc // 14th International symposium on high pressure low temperature plasma chemistry (HAKONEXIV), September 21-26, 2014, Zinnowitz, Germany. – 2014. – P. 255-259.

Стаття надійшла до редакції 29.06.2015р.

I.I.Fedirchuk¹, O.A.Nedybaliuk¹, V.Ya.Chernyak, V.A.Bortyshevskyy², R.V.Korzh²

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv, 01601

²Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS Ukraine, Kharkivske Shosse, 50, Kyiv, 02160

PLASMA-CATALYTIC REFORMING OF ORGANIC OILS

This article presents a comparison between the physical properties and composition of products obtained during plasma-catalytic reforming of sunflower oil and ethanol. Vegetable oils are proposed as common and efficient feedstock for waste-free production of renewable synthetic fuels or for direct production of synthesis gas. Reforming was conducted in a system where plasma was generated by gliding discharge. Composition of produced synthesis gas was determined for ethanol and sunflower oil reforming. Energy efficiency and transformation coefficient for the process of reforming of sunflower oil are calculated. It is shown, that sunflower oil can be used for the production of synthesis gas and synthetic fuels.

Keywords: plasma-catalytic reforming, sunflower oil, synthesis gas, non-equilibrium plasma

И.И.Федирчик¹, О.А.Недыбалюк¹, В.Я.Черняк¹,
В.А.Бортышевский², Р.В.Корж²

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 60,
Киев, 01033

²Институт биоорганической химии и нефтохимии НАН Украины, Харьковское шоссе,
50, Киев, 02160

ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РЕФОРМИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАСЕЛ

В статье приведено сравнение продуктов плазменно-каталитического реформирования этилового спирта и подсолнечного масла. Предложено использовать растительные масла в качестве доступного и эффективного сырья для безотходного производства синтетических топлив или получения синтез-газа. Реформирование проведено в системе, что использует плазму вращательного скользящего разряда. Определен состав синтез-газа полученного при реформировании этанола и подсолнечного масла. Рассчитано энергетическую эффективность и коэффициент трансформации электрической энергии для процесса реформирования подсолнечного масла. Показано, что подсолнечное масло может быть использовано для получения синтез-газа и синтетических топлив.

Ключевые слова: плазменно-каталитическое реформирование, подсолнечное масло, синтез-газ, неравновесная плазма.