

Vandenilio gavyba termiškai skaidant glicerolio frakciją

Nerijus Striugas,

Giedrius Stravinskas

*Lietuvos energetikos institutas,
Degimo procesų laboratorija,
Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, Lietuva
El. paštas: striugas@mail.lei.lt*

Prisilaikant Europos Sąjungos reikalavimų šiuo metu yra didinamos biodyzelino gamybos apimtys. Didėjant šio biokuro kiekiui, kartu didėja ir jo gamyboje susidarančio šalutinio produkto – glicerolio kiekis. Glicerolis daugiausiai panaudojamas kosmetikoje, farmacijoje, maisto ir kitose pramonės šakose ir jo paklausa rinkoje yra nusistovėjusi. Atsiradus glicerolio pertekliui reikės ieškoti naujų rinkų bei panaudojimo būdų.

Atlikus pagrindinių terminio skaidymo procesų (dalinės oksidacijos ir autoterminio skaidymo) analizę bei pirminius eksperimentinius tyrimus matyti, kad glicerolis yra potenciali žaliava vandenilio gavybai.

Šiame straipsnyje aprašomi glicerolio frakcijos dalinio oksidavimo eksperimentiniai tyrimai. Šių tyrimų tikslas – nustatyti pirmines sąlygas vandenilio gavybai, termiškai skaidant glicerolį su daline jo oksidacija esant skirtingiems oro pertekliaus koeficientams bei pastoviai reakcijos temperatūrai.

Raktažodžiai: biodyzelinas, glicerolis, vandenilis, terminis skaidymas

1. ĮVADAS

Biodyzelinas (riebalų rūgščių metil- arba etilesteriai) dažniausiai gaunamas augaliniam aliejui ar gyvulinės kilmės riebalams reaguojant su metanoliumi ar kitais alkoholiais ir naudojamas kaip kuras dyzeliniuose varikliuose. Ekologiniu požiūriu biodyzelinas yra patrauklus alternatyvus kuras, kurio sunaudojimas skatinamas Europos Sąjungos (ES) teisės aktais [1]. Biodyzelino gamybos metu po peresterinimo reakcijos lieka šalutinis produktas – glicerolis. Pagaminus 1 t biodyzelino susidaro apie 106 kg glicerolio [2], o tai sudaro net ~6% biodyzelino savikainos sudėtinės dalies [3]. Prisilaikant ES reikalavimų šiuo metu didinamos biodyzelino gamybos apimtys ir iki 2010 metų Europos Sąjungoje numatoma pagaminti net 11 mln. t biodyzelino per metus (1 pav.) [4, 5]. Smarkiai didės ir glicerolio kiekis, kurio per metus susidarytų net apie 1,16 mln. t. Padidėjus glicerolio pasiūlai gali sumažėti jo kaina rinkoje. Tai įrodo Europos Sąjungos patirtis, kai staiga išaugus biodyzelino gamybos apimtims nuo 1997 iki 2000 m. glicerolio kaina rinkoje nukrito net 40%, o 2001 m. sumažėjus biodyzelino gamybai ji vėl gerokai padidėjo [6].

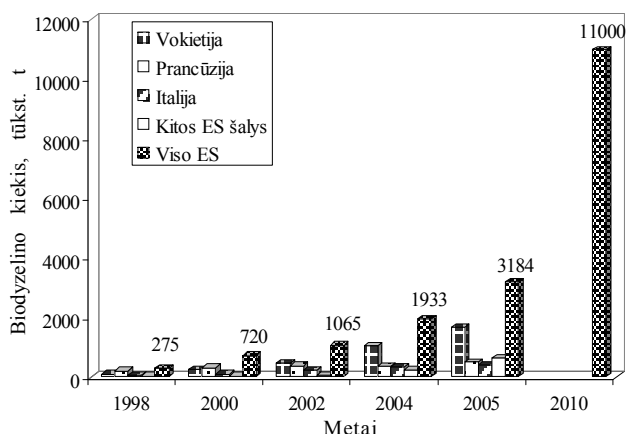
Būdama ES sudėtyje Lietuva taip pat išpareigojo įgyvendinti 2003/30/EB direktyvoje nurodytas nuostatas. Vykdam Lietuvos Respublikos biokuro, biodegalų ir bioalyvų įstatymo reikalavimus, Lietuvoje 2005 m. turėjo būti pagaminta 13,8 tūkst. t biodyzelino (2 pav.). Iki

2010 m. gamybos apimtis reikės padidinti ir pagaminti 40 tūkst. t biodyzelino per metus, o tai sudarytų apie 4 tūkst. t glicerolio.

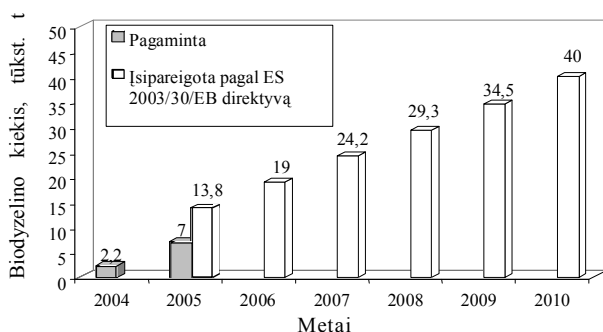
Tačiau remiantis Lietuvos spaudos pranešimais, Lietuvoje numatoma statyti dar keletą naujų biodyzelino gamyklų, kurių bendras metinis pajėgumas turėtų siekti ~270 tūkst. t biodyzelino per metus. Tuomet per metus susidarytų net ~27 tūkst. t glicerolio.

Šiuo metu glicerolis daugiausia panaudojamas kosmetikoje, farmacijoje, maisto ir kitose pramonės šakose, o atsiradus glicerolio pertekliui reikės ieškoti naujų rinkų bei panaudojimo būdų. Tradiciniai glicerolio frakcijos utilizavimo metodai suvedami į brangų distiliavimo metodą: po peresterinimo atskirta glicerolio fazė turi apie 60% glicerolio, o glicerinas, tinkamas komercijai, turi būti net iki 99,98% grynumo (terminas „glicerolis“ taikomas kalbant apie gryną medžiagą – 1,2,3-propantrioilą, o terminas „glicerinas“ – kalbant apie išgrynintą komercinį produktą, turintį >95% glicerolio). Sukūrus naujas, rentabilias technologijas tolesniam glicerolio frakcijos panaudojimui būtų eliminuotas neišvengiamai brangus glicerolio fazės apdorojimas bei sukurtos sąlygos ekonomiškiam biodyzelino gamybos procesui ir sumažintas perteklinis glicerolio kiekis.

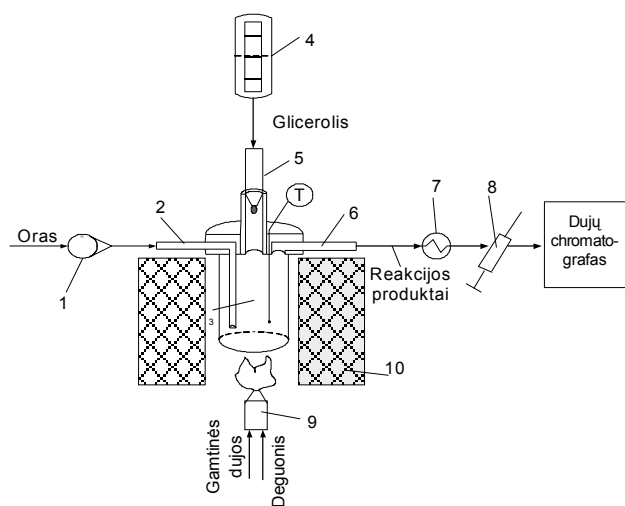
Glicerolis yra potenciali žaliava vandenilio gavybai: iš vieno molio glicerolio $C_3H_8O_3$ galima gauti iki septynių molių vandenilio H_2 (žr. (3) reakcijos lygtį). Be to, žinoma, kad vandenilis yra vienas patraukliausių alterna-



1 pav. Biodizelino gamyba ir perspektyvos Europos Sąjungoje



2 pav. Biodizelino gamyba ir perspektyvos Lietuvoje



3 pav. Glicerolio frakcijos terminio skaidymo eksperimentinis standas.

1 – rotametas, 2 – oro tiekimo atvamzdis, 3 – reakcijos kamera, 4 – graduota glicerolio talpa, 5 – glicerolio dozatorius, 6 – reakcijos produktų atvamzdis, 7 – aušintuvas, 8 – švirkštas dujiniam mėginiui paimti, 9 – dujinis degiklis, 10 – kaitinimo kamera

tyvių energijos kaupimo ir transportavimo medžiagų. Deginant vandenilį, galima pagaminti kitos rūšies energiją neišmetant į aplinką pavojingų teršalų. Gaminant H_2 iš glicerolio frakcijos būtų galima prisidėti prie visuotinės vandenilio infrastruktūros kūrimo bei sudaryti sąlygas ekonomiškiam biodizelino gamybos procesui.

Šiame straipsnyje aprašomi glicerolio frakcijos dalinio oksidavimo eksperimentiniai tyrimai. Šių tyrimų tikslas – nustatyti pirmines sąlygas vandenilio gavybai, termiškai skaidant glicerolį su daline jo oksidacija esant skirtingiems oro pertekliaus koeficientams bei pastoviai reakcijos temperatūrai.

2. TYRIMO METODIKA

Eksperimentiniams bandymams buvo naudojamas glicerolis paimtas iš vienos didžiausių Lietuvoje esančios biodizelino gamyklos UAB „Rapsoila“. Glicerolio kokybės rodikliai pateikti lentelėje.

Glicerolio frakcijos terminio skaidymo eksperimentiniams bandymams atlikti buvo suprojektuotas ir sumontuotas tyrimų standas (3 pav.). Nerūdijančio plieno reaktorius (20 mm skersmens bei 60 mm aukščio) išvalytas ir pasvertas patalpinamas į gamtiniomis dujomis šildomą kaitinimo kamerą. Dujiniu degikliu šildymo kameroje ir kartu reaktoriuje palaikoma pastovi $900^{\circ}C$ temperatūra. Temperatūra reakcijos kameroje matuojama bei kontroliuojama K tipo chromelio ir aliumelio termopora. Į reakcijos kamerą glicerolis tiekiamas specialiai sukonstruotu dozatoriumi 2,4 g/min debitu.

Dalinei oksidacijos reakcijai vykdyti oras tiekiamas iš suspausto oro resiverio. Oro kiekis sureguliuojamas aditiniu ventiliu bei kontroliuojamas rotametru. Iš reaktoriaus išeinantys reakcijos produktai staiga atšaldomi ir dujoms sandariu 10 ml talpos švirkštu paimami dujiniai mėginiai. Šaldant dujinį mėginį proceso cheminė kinetika lėtėja, o tai leidžia nustatyti tikslesnę dujinio mišinio sudėtį. Reakcijos produktų sudėtis nustatoma Varian GC-3800 dujų chromatografu su šiluminio laidumo detektoriumi, atskyrimui naudojant Carbosieve SII, 80/100 porėtumo, 10 ft × 1/8" × 2,0 SS pakuotąją molekulinio sieto chromatografinę kolonėlę. Naudojant šią kolonėlę galima

Lentelė. Eksperimentiniams tyrimams naudojamos glicerolio kokybės rodikliai, paimti iš UAB „Rapsoila“ kokybės sertifikato

Eil. Nr.	Kokybės rodiklis	Reikšmė
1.	Peleningumas, % mas., ne didesnis kaip	0,085
2.	Vandens kiekis, % mas., ne didesnis kaip	7,5
3.	Sieros kiekis, mg/kg, ne didesnis kaip	381
4.	Pliūpsnio temperatūra atvirame tiglyje, $^{\circ}C$, ne mažesnė kaip	109
5.	Kinematinė klampa esant $80^{\circ}C$, mm^2/s , ne didesnė kaip	15,2
6.	Tankis, esant $15^{\circ}C$, kg/m^3	1260
7.	Degimo šiluma, MJ/kg, ne mažesnė kaip	12,2

nustatyti angliavandenilius iki C_3 . Kokso liekanai nustatyti po kiekvieno bandymo reaktorius ataušinamas ir pasveriamas.

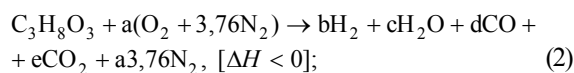
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Pagrindiniai vandenilio gavybos procesai, termiškai skaidant glicerolį, vyksta pagal šias reakcijos lygtis:

Terminis skaidymas (pirolizė):

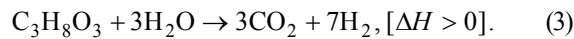


Dalinė oksidacija:

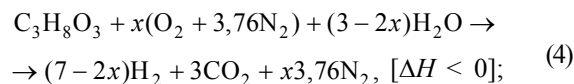


čia a, b, c, d, e – reakcijos stochiometriniai koeficientai.

Reformingas vandens garais:



Autoterminė konversija [7]:



čia x – deguonies molekulių skaičius.

Terminio skaidymo (1) ir reformingo (3) reakcijos yra endoterminės, t. y. joms vykti reikia papildomo šilumos šaltinio.

Dalinė oksidacijos reakcija (2) yra egzoterminė, ir jos metu išsiskiria tam tikras šilumos kiekis. Tuomet reguliuojant tiekiamo oksidatoriaus kiekį galima sudaryti tokias sąlygas, kurioms esant tolesnei nesureagavusių angliavandenilių konversijai nebus reikalingas išorinis šilumos šaltinis. O tai, lyginant su vandens garų reformingu, itin supaprastina reaktoriaus konstrukciją. Jeigu reakcijos (2) lygties stochiometrinius koeficientus apskaičiuotume priėmę, kad dalinė oksidacijos reakcija vyksta dviem stadijomis:

pirmoje – glicerolis visiškai oksiduojasi, sunaudojamas visą reakcijai tiekiamą deguonį, ir susidaro tik galutiniai degimo produktai CO_2 ir H_2O ,

antroje – likęs glicerolis termiškai skyla ir susidaro CO ir H_2 , tuomet reakcijos produktų sudėtis keičiant oro pertekliaus koeficientą α keisis (4 pav.). Viršutinė oro pertekliaus koeficiento reikšmė rodo glicerolio degimo reakciją, kurios metu vandenilis nesusidaro. Žemutinė reikšmė rodo pirolizės reakciją, kurios metu gali susidaryti net iki 57 tūrio % H_2 . Iš (2) reakcijos šiluminio efekto $\Delta H_{r,298}$ (žr. 4 pav.), apskaičiuoto standartinėmis sąlygomis, galima matyti, kad suminė reakcijos šiluma lygi nuliui, kai oro pertekliaus koeficientas pasiekia $\alpha = 0,186$. Tai reiškia, kad tokiam deguonies kiekiui sureagavus su gliceroliu išsiskirs pakankamas šilumos kiekis, reikalingas tolesniam glicerolio terminiam skaidymui. Esant tokiam deguonies kiekiui H_2 koncentracija reakcijos produktuose

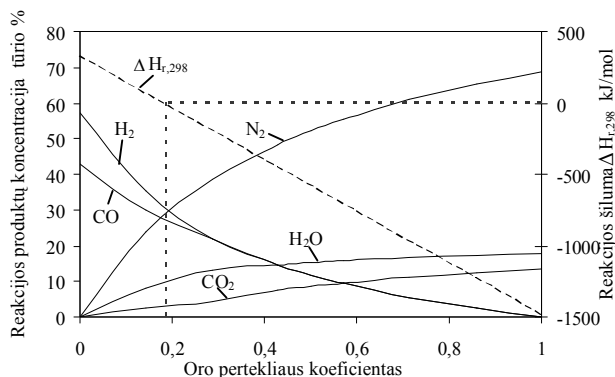
sumažėja iki ~30% tūrio. Praktiškai koncentracija turėtų būti mažesnė, nes papildomai šilumos reikėtų reaktoriui ir reakcijos produktams pakaitinti iki 800–1450°C temperatūros. Taip pat vandenilio koncentracija reakcijos produktuose mažėja ir dėl su oru patenkančio azoto (N_2).

Dėl anksčiau nurodytų priežasčių praktikoje dažnai naudojama autoterminė angliavandenilių konversija (glicerolio atveju žr. reakcijos (4) lygtį). Jos metu sujungiami du procesai, egzoterminis dalinio oksidavimo ir endoterminis vandens garų reformingo. 5 pav. pavaizduotos vandenilio, anglies dioksido ir azoto koncentracijos idealios autoterminės glicerolio konversijos reakcijos produktuose priklausomai nuo oro pertekliaus koeficiento. Čia žemutinė oro pertekliaus koeficiento reikšmė rodo endoterminę vandens garų reformingo reakciją, kurios metu reakcijos produktų sudėtyje turėtų būti net 70 tūrio % H_2 . Toliau didėjant α vandenilio koncentracija mažėja ir, kai $\alpha = 0,43$, autoterminei konversijai vandens garas daugiau nereikalingas, nes tiekiamo deguonies kiekio visiškai užtenka, kad anglis, esanti kure, virstų CO_2 [5]. Toliau didėjant oro pertekliaus koeficientui atsiradęs papildomas deguonis reaguoja su vandeniliu ir galutiniuose reakcijos produktuose susidaro vanduo. Galiausiai viršutinė oro pertekliaus koeficiento reikšmė $\alpha = 1$ rodo glicerolio degimo reakciją, kurios metu susidaro tik galutiniai degimo produktai CO_2 ir H_2O .

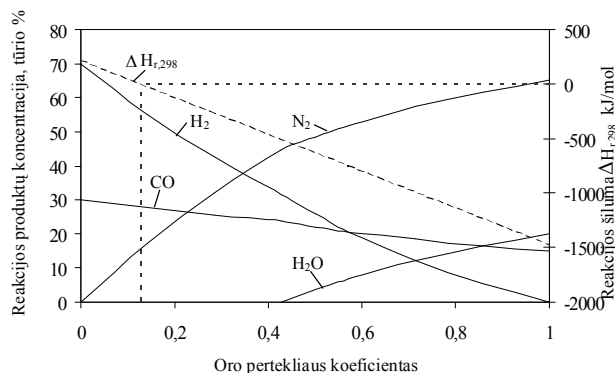
Iš autoterminės glicerolio konversijos reakcijos (4) lygties šiluminio efekto $\Delta H_{r,298}$ (žr. 5 pav.) galima matyti, kad suminė reakcijos šiluma lygi nuliui, kai oro pertekliaus koeficientas pasiekia $\alpha = 0,127$. Šiame taške vandenilio koncentracija reakcijos produktuose siekia net ~57 tūrio %.

Prieš pradėdant autoterminės glicerolio konversijos tyrimus buvo atlikti pirminiai glicerolio frakcijos terminio skaidymo su daline jo oksidacija eksperimentiniai bandymai. Bandymai buvo atliekami esant pastoviai reaktoriaus temperatūrai 900°C ir pastoviam glicerolio kiekiui 2,4 g/min, o keičiant oro pertekliaus koeficientą buvo stebima reakcijos produktų sudėtis (6 pav.). Esant oro pertekliaus koeficientui $\alpha = 0,6$ reakcijos produktų sudėtyje vandenilio pagal tūrį buvo 7,8%, anglies monoksido 14% bei anglies dioksido 11,5%, kai idealiu atveju H_2 , CO , CO_2 turėtų būti ~10%. Šis skirtumas galėjo atsirasti dėl blogo kuro ir oro susimaišymo, tai galima teigti matant, kad susidarė daugiau CO_2 , nei skaičiuotina. CO padaugėjimą galėjo sąlygoti atsiradusios vietinės didelio deguonies pertekliaus zonos. Esant tokioms sąlygoms staiga susidaro daug CO , kuris toliau lėtai oksiduojasi iki CO_2 [8].

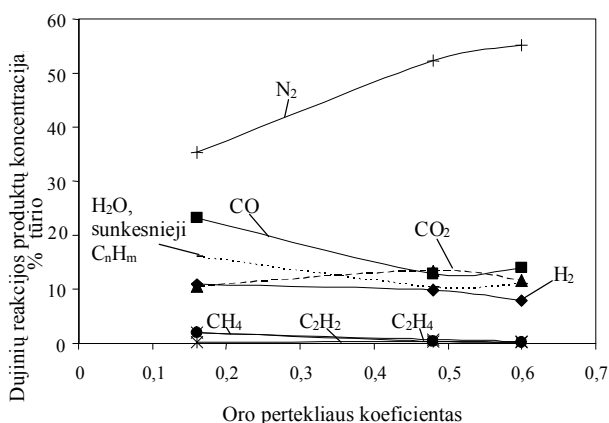
Toliau mažėjant oro pertekliaus koeficientui vandenilio koncentracija reakcijos produktuose didėjo. Kai $\alpha = 0,48$, tai $H_2 = 9,8\%$ (idealiu atveju būtų $H_2 \sim 12\%$). CO koncentracija praktiškai atitiko skaičiuotinas $CO = 12,8\%$ (12,7%), tačiau CO_2 kiekis labai didėjo. Pasiekus $\alpha = 0,16$ vandenilio susidarė $H_2 = 11\%$ (~30%), $CO = 23,3\%$ (29%), $CO_2 = 10,5\%$ (3%). Vandenilio kiekio sumažėjimas reakcijos produktuose atsiranda dėl nepilno angliavandenilių suskaidymo. Bandymų metu mažinant oro pertekliaus ko-



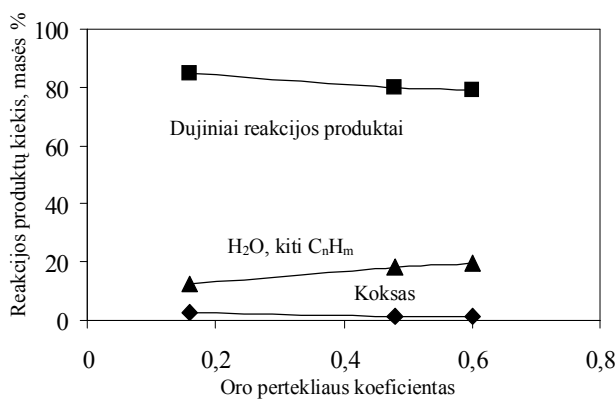
4 pav. Didžiausios dalinės glicerolio oksidacijos reakcijos produktų koncentracijos ir reakcijos šilumos priklausomybė nuo oro pertekliaus koeficiento



5 pav. Maksimalios autoterminės glicerolio konversijos reakcijos produktų koncentracijos ir reakcijos šilumos priklausomybė nuo oro pertekliaus koeficiento

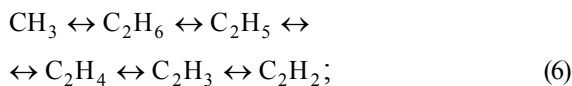


6 pav. Dalinės glicerolio oksidacijos dujinių reakcijos produktų koncentracijos priklausomybė nuo oro pertekliaus koeficiento, esant 900°C temperatūrai ir 2,4 g/min glicerolio



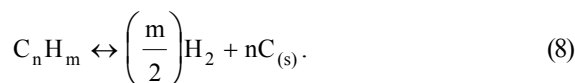
7 pav. Dalinės glicerolio oksidacijos reakcijos produktų kiekio (masės %) priklausomybė nuo oro pertekliaus koeficiento, esant 900°C temperatūrai ir 2,4 g/min glicerolio

eficientą išeinančiose dujose nustatytas metano CH₄ (0,3–2 tūrio%), acetileno C₂H₂ (0,1–0,28 tūrio %), etileno C₂H₄ (0,1–1,9 tūrio %) koncentracijų didėjimas. Šių angliavandenilių susidarymui įtakos turėjo tarpinių reakcijų metu atsiradę laisvieji radikalai (CH₃ ir C₂H₅), kurie susidurdami su kitomis aktyviomis dalelėmis rekombinuojasi iki nustatytų angliavandenilių [9]:



Manoma, kad mažėjant oro pertekliaus koeficientui, didėjo ir sunkesniųjų angliavandenilių kiekis reakcijos produktuose, kadangi mažėjant α pastebėtas didėjantis reakcijos produktų medžiagų balanso neatitikimas, kuris atitinkamai keitėsi nuo 10 iki 16 tūrio % (6 pav.). Susidariusio kokso kiekis taip pat didėjo mažėjant oro pertekliaus koeficientui (7 pav.). Esant minimaliam α = 0,16 susidaręs

kokso likutis buvo 2,8 masės %. Kokso kiekis didėja dėl angliavandenilių terminio skilimo [10]:



4. IŠVADOS

Biodyzelino gamyboje gaunamas glicerolis yra potenciali žaliava vandenilio gavybai. Patraukliausios vandenilio gavybos technologijos terminiu būdu skaidant glicerolį yra dalinė jo oksidacija arba autoterminė konversija. Esant idealiems šių procesų atvejams, matyti, kad didžiausia vandenilio koncentracija pasiekama termoneutraliuose (ΔH_{r,298} = 0) šių procesų taškuose ir atitinkamai siekia ~30% ir ~57 tūrio %. Tačiau praktiškai koncentracija turėtų būti mažesnė, nes papildomai šilumos reikėtų reaktoriui ir reakcijos produktams pakaitinti iki 800–1450°C temperatūros. Nustatyta, kad vandenilio koncentracija dujiniuose reakcijos produktuose mažėjant oro pertekliaus koeficientui nuo 0,6 iki 0,16 didėjo nuo 7,8 iki 11 tūrio %. Siekiant didesnės vandenilio koncentracijos galutiniuose reakcijos produktuose, būtina nustatyti

optimalias sąlygas, kurioms esant susidarytų mažiausiai angliavandenilių.

Gauta 2007 01 04
Parengta 2007 03 12

Literatūra

1. Directive 2003/30/EC of the European Parliament and the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport. OJEU L123, 2003. P. 42–46. Prieiga per internetą: <http://europa.eu.int/eurlex/nlex/JOIndex.do?year=2003&serie=L&textfield2=123&Submit=Search>
2. Burneika G. Pjuvenų kuro briketų su glicerolio priedu ruošimo technologijos tyrimų rezultatai // Šilumos energetika ir technologijos, konferencijų pranešimų medžiaga. LŽŪU Žemės ūkio inžinerijos institutas, Kauno technologijos universitetas, 2003. P. 331–335.
3. Janulis P., Makarevičienė V. Biodegalų ir bioalyvų naudojimas Lietuvoje. Lietuvos Respublikos ūkio ministerija, VĮ Energetikos agentūra. Vilnius, 2004.
4. Current Situation and Prospects for Biodiesel and Vegetable Oils as Fuels: From Niche Products to Market Players. Prieiga per internetą: http://www.ufop.de/downloads/Biodieselreport_engl_070306.pdf
5. European Biodiesel Board. Prieiga per internetą: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>
6. Oleochemicals as a Feedstock for the Biorefinery: High Value Products from Fats and Oils. Joe Bozell, NATIONAL Renewable Energy Laboratory. August 18, 2004.
7. Ahmed S., Krumpelt M. Hydrogen from hydrocarbons fuels for fuel cells // Int. J. of Hydrogen Energy. 2001. Vol. 26. P. 291–301.
8. Bartok W., Sarofim F. Fossil fuel combustion: a source book. New York, 1991. P. 866.
9. Warnatz J. Hydrocarbon oxidation high-temperature chemistry // Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72. No. 11. P. 2101–2110.
10. Valliyappan T. Hydrogen or Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes. Master thesis. Canada, 2004.

Nerijus Striūgas, Giedrius Stravinskas

THERMAL DECOMPOSITION OF GLYCEROL FRACTION FOR HYDROGEN PRODUCTION

Summary

According to the requirements of the European Union, biodiesel production is being increased. As the amount of this biofuel increases, the amount of glycerol, a by-product of biodiesel production, increases as well. Glycerol is most often used in cosmetics, pharmaceutical, food and other industries, and its demand in the market has stabilized. As the surplus of glycerol is produced, novel markets and ways of utilization must be sought for. Analysis of the main thermal decomposition processes (partial oxidation and autothermal reforming) and initial experimental research demonstrate that glycerol is a potential source for hydrogen production.

The paper describes an experimental research of partial oxidation of the glycerol fraction. The objective is to identify the initial conditions for hydrogen production by thermal decomposition of glycerol with its partial oxidation at different air excess ratios and a constant temperature of the reaction.

Key words: biodiesel, glycerol, hydrogen, thermal decomposition

Нерийос Стрюгас, Гедриус Стравинскас

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ГЛИЦЕРОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

Резюме

В связи с требованиями Европейского Союза в настоящее время увеличивается производство биодизельного топлива. С его увеличением увеличивается и количество получаемой при этом глицерольной фазы. В основном глицерол используется в косметической, фармацевтической, пищевой промышленности. С появлением избытка глицерола необходимо искать новые сферы его использования.

Осуществленный анализ основных процессов термического крекинга (частичное окисление и автотермическая конверсия) и произведенные первичные экспериментальные исследования показали, что глицерол в качестве сырья можно использовать в водородной промышленности.

Представлены экспериментальные исследования глицерола путем термического крекинга с частичным окислением. Цель этих экспериментов – определить первичные условия для производства водорода из глицерола путем термического крекинга с частичным окислением при постоянной температуре и различном содержании воздуха.

Ключевые слова: биодизелин, глицерол, водород, термический крекинг