

Vandenilio gavyba termiškai skaidant skirtingos koncentracijos glicerolio frakciją su daline oksidacija

Nerijus Striūgas,

Giedrius Stravinskas

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

Šiuo metu itin plečiantis biodyzelino gamybai atsiranda didelė racionalaus šalutinių produktų panaudojimo problema. Vandenilio gavyba termiškai skaidant glicerolio frakcijas yra vienas alternatyvių šio šalutinio produkto panaudojimo būdų.

Straipsnyje aprašoma vandenilio gavybos, termiškai skaidant glicerolio frakciją su daline oksidacija, termodinaminė ir eksperimentinė analizė. Termodinaminės analizės metu nustatyta optimali dalinės oksidacijos reakcijos temperatūra bei galimos maksimalios reakcijos produktų išeigos priklausomybė nuo temperatūros ir oro pertekliaus koeficiento. Atlikus eksperimentinius bandymus matyti, kad gautų medžiagų koncentracijų kitimo pobūdis labai panašus į skaičiuotą koncentracijų kitimo pobūdį. Didėjant oro pertekliaus koeficientui nuo 0 iki 0,5, kai optimali reakcijos temperatūra $920 \pm 40^\circ\text{C}$, vandenilio koncentracija mažėjo nuo 22 iki 3 tūrio %. Nustatyta, kad termiškai skaidant skirtingas glicerolio frakcijas susidaro skirtingos lengvųjų angliavandenių koncentracijos dujiniuose reakcijos produktuose. Didėjant glicerolio frakcijoje esančių vandens ir metanolio priemaišų kiekiui metano bei etileno išeiga mažėja.

Raktažodžiai: vandenilis, glicerolis, dalinė oksidacija, terminis skaidymas, termodinaminė analizė

1. ĮVADAS

Įprastinio kuro kainos didėjimas, jo rezervo mažėjimas bei priklausomybė nuo kuro eksportuotojų skatina šalis, neturinčias savo iškastinio kuro išteklių, vis daugiau naudoti vietinę biomasę energijos ir kitų tarpinių cheminių produktų gamybai. Biomasė patraukli dėl trijų pagrindinių priežasčių: pirmoji – tai atsinaujinantis energijos šaltinis, kurio plėtojimas nekenkia gamtai; antroji – naudojant energetiniams tikslams gaunamas didelis gamtosauginis efektas anglies dioksido CO_2 balanso atžvilgiu; trečioji – tai reikšmingas alternatyvus ekonominis potencialas iškastinio kuro kainų didėjimui ateityje [1]. Dėl pateiktų priežasčių šiuo metu biomasės panaudojimas smarkiai plečiasi. Itin dideliais tempais didėja biodyzelino gamybos mastai. Didėjant šio biokuro kiekiui kartu didėja ir jo gamybos šalutinio produkto – glicerolio kiekiai. Atsiradus šios bioatliekos pertekliui, bus reikalingos alternatyvios glicerolio panaudojimo technologijos. Vienas tokių kelių yra glicerolio frakcijos terminis skaidymas siekiant gauti dujas, kurios būtų praturtintos vandeniliu (H_2).

Literatūroje aptinkama keletas darbų, susijusių su glicerolio panaudojimu vandenilio gavybai. J. A. Dumesic ir bendraautoriai [2, 3] nagrinėjo vandenilio, sintetinių dujų ir kitų lengvųjų angliavandenių (daugiausia metano) gavybą iš glicerolio naudojant skystos fazės reformingą (aqueous-phase reforming (APR)) bei dujinės fazės konversiją. Jie parodė galimybę atlikti glicerolio konversiją esant žemoms temperatūroms (498–620 K) reakcijoje dalyvaujant įvairiems katalizatoriams, pagamintiems Pt pagrindu. S. Czernik su bendraautoriais [4] atliko žalio glicerolio katalitinį (naudotas komercinis C11-NK nikelio pagrindo katalizatorius) vandens garų refor-

mingą (steam-reforming (SR)). Gautas vandenilio kiekis siekė 76% stochiometrinio SR reakcijos vandenilio kiekio. Zhang B. B. ir kiti [5] tyrinėjo vandenilio gavybos procesą atlikdami glicerolio vandens garų reformingą naudojant ant CeO_2 (cerio oksido) pagrindo Ir (iridžio), Co (kobalto) ir Ni (nikelio) katalizatorius. Reakcijos temperatūra buvo keičiama nuo 400 iki 550°C . Vandenilio koncentracija dujiniuose reakcijos produktuose siekė iki 68% pagal tūrį. Tyrimuose naudotais katalizatoriais siekiama sumažinti reakcijos aktyvacijos energiją. Tačiau termiškai skaidant glicerolį susidaro įvairių anglies junginių, kurie deaktivuoja katalizatorių ir sutrumpina jo ilgaamžiškumą. Todėl, kaip matyti iš anksčiau pateiktų straipsnių, autoriai daugiau dėmesio kreipia ne į maksimalią vandenilio dujų išeigą, o į optimalaus ir ilgaamžiško katalizatoriaus paiešką.

Šiame straipsnyje aprašomų tyrimų tikslas – nustatyti sąlygas nekatilinei vandenilio gavybai, termiškai skaidant glicerolio frakciją su daline jo oksidacija (DO) esant skirtingiems oro pertekliaus koeficientams bei pastoviai reakcijos temperatūrai.

Prieš pradėdam eksperimentinius tyrimus buvo atlikta skirtingos koncentracijos glicerolio frakcijos termodinaminė analizė. Ši analizė leidžia numatyti maksimalias galimų reakcijos produktų koncentracijas esant įvairioms reakcijos sąlygoms bei optimizuoti proceso parametrus, kuriuos eksperimentiniais tyrimais būtų labai sunku nustatyti.

2. TERMODINAMINĖ ANALIZĖ

2.1. Metodika

Termodinaminių cheminių reakcijų pusiausvyros skaičiavimai itin plačiai taikomi šiuolaikinėje cheminėje inžinerijoje. Pirmiausia šie

skaičiavimai naudojami nustatant maksimalų reaguojančių medžiagų susivartojimo lygį ar gautų reakcijos produktų pasiskirstymą pagal koncentracijas priklausomai nuo proceso parametru įvairovės. Antra, galima optimizuoti proceso parametrus atsižvelgiant į gautus ir reikalingus rezultatus. Reaguojančių cheminių medžiagų sistemai, esant pastoviai temperatūrai ir slėgiui, randasi pusiausvyroje, kai šios sistemos laisvoji Gibso energija pasiekia minimumą ($\Delta G_{T,P} = 0$). Tuomet, remiantis [6], galime užrašyti:

$$\sum \mu_i n_i = 0; \quad (1)$$

čia μ_i – i komponento cheminis potencialas, n_i – i komponento molių skaičius. Išplėtus (1) lygtį kaip nurodyta literatūroje [6], galima užrašyti pusiausvyros lygtį:

$$\Delta G_i^0 + RT \ln y_i f_i P + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad (2)$$

čia ΔG_i^0 – standartinė i komponento susidarymo Gibso energija J/mol; R – universalioji dujų konstanta J/(mol · K); T – temperatūra K; y_i – i komponento molio dalys dujiniame mišinyje ($y_i = n_i / \sum n_i$); f_i – i komponento lakumas; P – absoliutinis slėgis Pa; a_{ik} – i komponento k elemento atomų skaičius; λ_k – Lagranžo daugiklis.

Norint surasti n_i būtina sudaryti reaguojančių medžiagų elementų masės balansą, kurį galime užrašyti šitaip:

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k, \quad k = 1, 2, \dots, w. \quad (3)$$

Sudarius bei išsprendus N pusiausvyros ir w medžiagos balanso lygčių sistemą galima apskaičiuoti reakcijoje dalyvaujančių n_i komponentų molių skaičius. Priimta, kad visos medžiagos esti dujinės būsenos. Esant skirtingoms sąlygoms kiekvienam komponentui termodinaminės savybės galima surasti išsprendus Peng-Robinson terminės dujų būsenos lygtį [7]:

$$P = \frac{PT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)}; \quad (4)$$

čia V – tūris, a , b – terminės dujų būsenos lygties parametrai, apskaičiuojami pagal formules, nurodytas literatūroje.

Atliekant skaičiavimus buvo priimta, kad galutinius dalinės oksidacijos reakcijos produktus sudarys vandenilis (H_2), anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO_2), metanas

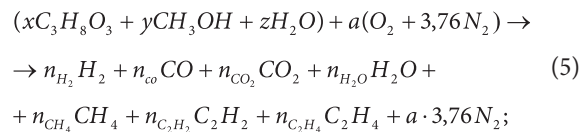
(CH_4), acetilenas (C_2H_2), etilenas (C_2H_4) bei nesureagavusios pradinės reaguojančios medžiagos: glicerolis ($C_3H_8O_3$), metanolis (CH_3OH), oras ($O_2 + 3,76N_2$). Dalinės oksidacijos reakcijos pusiausvyroje esančių produktų sudėtis buvo skaičiuota esant pastoviam slėgiui, temperatūra buvo keičiama $T = 300-1500$ K, oro pertekliaus koeficientas $\alpha = 0-1$ bei buvo keičiama pradinė reaguojančių medžiagų sudėtis, t. y. buvo skaičiuotos skirtingos glicerolio frakcijos (žr. lentelę).

Lentelė. Skaičiavimams naudotos skirtingos koncentracijos glicerolio frakcijos sudėtis

	Mažo grynumo $C_3H_8O_3$ fazė	Vidutinio grynumo $C_3H_8O_3$ fazė	Grynas $C_3H_8O_3$
Glicerolis masės %	65	81,5	100
Metanolis masės %	17	0,5	–
Vanduo masės %	9	9	–
Na_3PO_4 masės %	9	9	–

2. 2. Rezultatai ir jų aptarimas

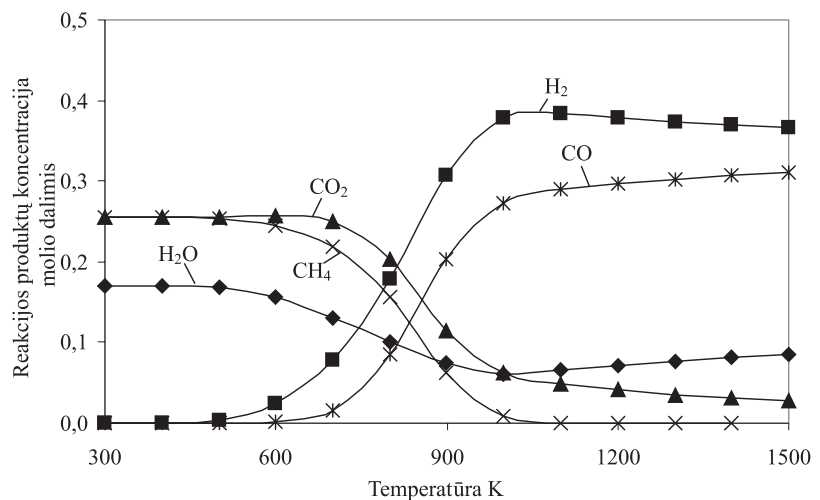
Atliekamos analizės atveju galima užrašyti bendro pavidalo dalinės glicerolio oksidacijos reakcijos lygtį:



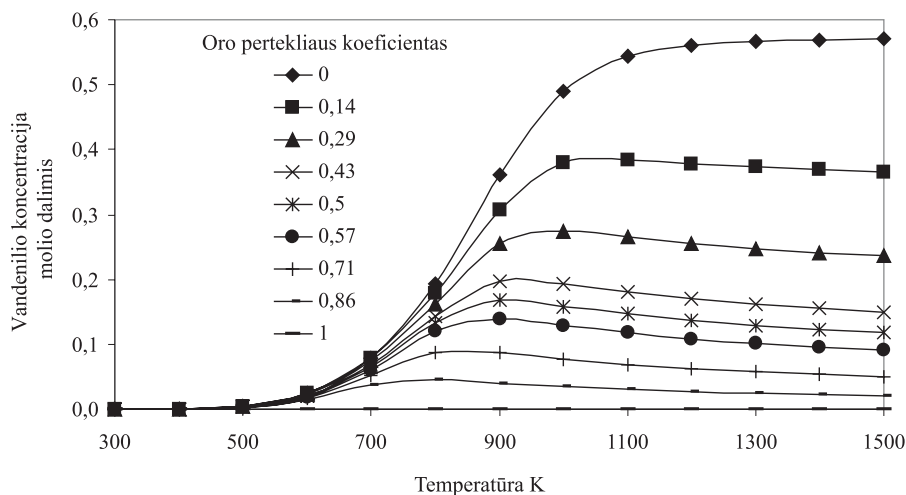
čia x , y , z – glicerolio frakcijos sudedamųjų komponentų molio dalys, ($x + y + z = 1$); a – deguonies molio skaičius.

Kaip matyti, iš šios reakcijos lygties skaičiuojant pusiausvyros koncentracijas tarp gautų dujinių reakcijos produktų nėra pradinė reaguojančių medžiagų. Palyginus su susidariusių medžiagų koncentracijomis pastarųjų reikšmės buvo žymiai mažesnės, todėl galutiniame medžiagų balanse jos nebuvo vertinamos.

Vienas pagrindinių termodinaminės analizės tikslų buvo parinkti optimalią dalinės glicerolio oksidacijos reakcijos temperatūrą. 1 paveiksle pavaizduotos gryo glicerino DO gautų reakcijos produktų koncentracijų pasiskirstymas priklausomai nuo reakcijos temperatūros, kai oro pertekliaus koeficientas



1 pav. Gryno glicerino dalinės oksidacijos reakcijos produktų koncentracijos priklausomybė nuo temperatūros, kai $\alpha = 0,14$



2 pav. Gryno glicerino dalinės oksidacijos reakcijos produktų koncentracijos priklausomybė nuo temperatūros ir oro pertekliaus koeficiento

$\alpha = 0,14$. Esant žemoms temperatūroms nuo 300 iki 500 K, vandenilio nesusidaro. Šiuose taškuose pagrindiniai reakcijos produktai yra CO_2 , CH_4 ir H_2O . Temperatūrai kylant vandenilio koncentracija dujų mišinyje didėja ir 1000 K temperatūroje pasiekia maksimumą. Pagrindinė vandenilio koncentracijos didėjimo priežastis – angliavandenilių skilimas. Tai patvirtina lygiagrečiai mažėjanti metano koncentracija reakcijos produktuose. Toliau kylant temperatūrai vandenilio koncentracija reakcijos produktuose sumažėja nuo 0,38 iki 0,36. Ši vandenilio koncentracijos mažėjimą lydi anglies monoksido kiekio didėjimas [8]:



Atitinkamas vandenilio koncentracijos kitimo pobūdis temperatūros atžvilgiu išlieka nagrinėjant visas skirtingos koncentracijos glicerolio frakcijas.

2 paveiksle pavaizduota gryno glicerino DO reakcijos produktų koncentracijos priklausomybė nuo temperatūros ir oro pertekliaus koeficiento. Čia galima matyti, kad optimali DO reakcijos temperatūra, kuomet susidaro daugiausia vandenilio reakcijos produktuose, yra ~1000 K. Didinant oro pertekliaus koeficientą DO reakcijos metu vandenilio koncentracija mažėja. Taip atsitinka dėl deguonies kiekio didėjimo, kuomet vis daugiau glicerolio sureaguoja iki galutinių degimo reakcijos produktų [9].

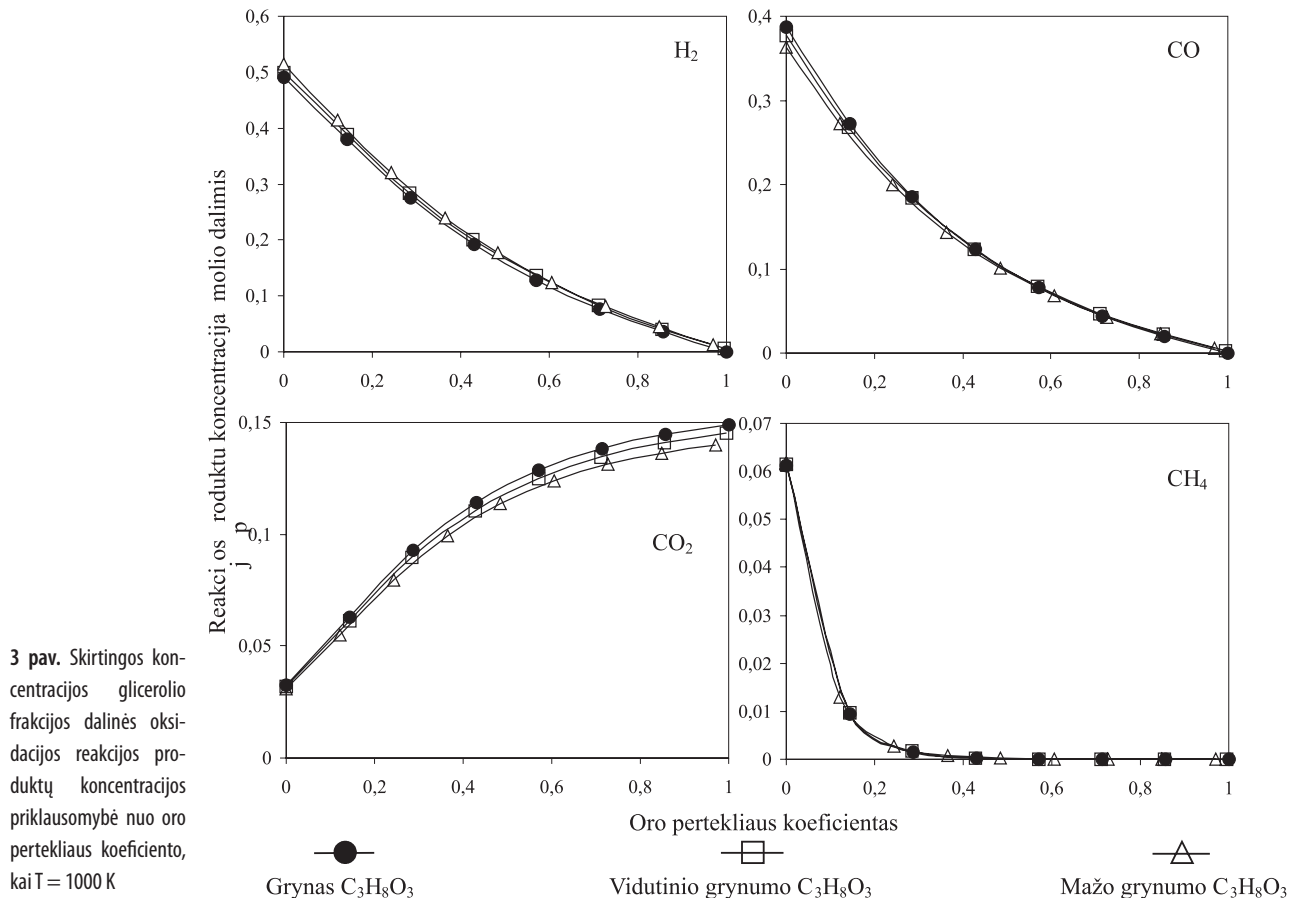
Nagrinėjant skirtingos koncentracijos glicerolio frakcijų dalines oksidacijos reakcijas matyti, kad nepriklausomai nuo pradinės sudėties galutinių reakcijos produktų koncentracijų kitimo pobūdis esant įvairioms oro pertekliaus koeficiento reikšmėms išlieka panašus. Didžiausią įtaką vandenilio koncentracijos didėjimui turi pradinė reaguojančios medžiagos sudėtis. Daugiausia vandenilio susidaro skaidant mažo grynumo glicerolio frakciją (žr. 3 pav.). Šioje frakcijoje yra gana didelis metanolio kiekis (žr. lentelę), todėl lyginant su kitomis frakcijomis bendras H elemento suminis atomų skaičius yra didžiausias. Didėjant oro pertekliaus koeficientui bei esant pastoviai reakcijos temperatūrai vandenilio ir anglies monoksido kiekis mažėja, o anglies dioksido didėja. Terminiškai skaidant glicerolio frakcijas matyti, kad jos linkusios skilti į lengvuosius angliavandenilius. Termodinaminėje analizėje tai rodo metano susidarymas (žr. 3 pav.). Esant mažiems oro pertekliaus koeficientams stabilų angliavandenilių skilimas

vyksta trimis būdais [10]: 1) H atomo atskėlimas; 2) paprastas skilimas, kai nutraukiama viena molekulės jungtis; 3) kompleksinis skilimas – sudėtinis molekulių jungčių nutraukimas, kurių metu pasigamina nauji stabilūs junginiai. Aukštoje temperatūroje deguonies turintys angliavandeniliai, pvz., glicerolis, linkę skaidytis pagal paprastą ir kompleksinį skilimo būdus. Glicerolis turi keturių tipų jungtis: C-O (jungties energija ~330 kJ/mol), C-C (~337 kJ/mol), C-H (~410 kJ/mol), O-H (~457 kJ/mol). Kaip matyti, iš jungčių energijų silpniausios yra C-O ir C-C, vadinasi šios jungtys bus suardytos greičiausiai. Suskilus šioms jungtims pasigamina stabilesni cheminiai komponentai – lengvieji angliavandeniliai, pirmiausia metanas. Susidarę lengvieji C_nH_m toliau skyla pagal vandenilio atomo atskėlimo mechanizmą, kurio metu gaminasi H_2 .

Didėjant oro pertekliaus koeficientui metano koncentracija reakcijos produktuose mažėja. Čia didelę įtaką turi tiesioginė angliavandenilių reakcija su deguonimi. Padidėjus deguonies kiekiui įvyksta oksidacijos reakcija. Jos metu susidaro itin aktyvūs H, O bei OH radikalai, vaidinantys lemiamą vaidmenį toliau skaidant angliavandenilius. Siekiant iširti tolesnius cheminius virsmus, reikėtų atlikti cheminės kinetikos eksperimentinius tyrimus, kuriais būtų galima nustatyti glicerolio terminio skaidymo metu vykstančių cheminių reakcijų mechanizmą. Termodinaminė analizė parodo tik galimų reakcijos produktų galimas koncentracijas, t. y. parodo, į kurią pusę krypsta reakcija, bet nenagrinėja jos kinetinio mechanizmo.

3. EKSPERIMENTINIAI BANDYMAI IR JŲ REZULTATAI

Eksperimentiniai dalinės glicerolio frakcijos oksidacijos bandymai buvo atliekami 20 mm skersmens ir 60 mm aukščio nerūdijančio plieno reaktoriuje (žr. [9]). Į reakcijos kamerą glicerolis tiekiamas švirkštiniu siurbliu $28,5 \pm 0,4$ mg/s debitu. Glicerolis, patekęs į reakcijos kamerą, išgaruoja ir reaguoja su oru, tiekiamu iš suspausto oro resiverio. Oro kiekis reguliuojamas adatinio ventiliu bei kontroliuojamas rotametru (santykinė matavimo paklaida $\pm 2,5\%$). Oro pertekliaus koeficientas buvo keičiamas nuo 0 iki 0,5. Dujiniu degikliu, reakcijos kameroje šilumą tiekiant iš išorės, palaikoma $920 \pm 40^\circ\text{C}$ temperatūra. Temperatūra reakcijos kameroje matuojama bei kontroliuojama K tipo chromelio

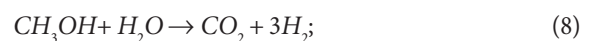
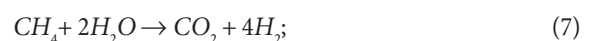


ir aliumelio termopora. Iš reaktoriaus išeinantys reakcijos produktai vandeniu aušinamu zondų staiga atšaldomi iki $45 \pm 2^\circ\text{C}$ temperatūros. Toliau dujos teka pro tris $-5 \pm 2^\circ\text{C}$ temperatūros kondensatorius, patalpintus Peltier elementų principu veikiančiame šaldymo įrenginyje. Galutinė drėgmė pašalinama reakcijos produktams patekus į silikagelio absorberį. Iš absorberio membraniniu siurbliu dujos supučiamos į 1 litro talpos dujoms nelaidžius *Tedlar* firmos maišelius. Dalinės oksidacijos reakcijos produktai siurbiami $1 \pm 0,2\text{ l/min}$ debitu. Reakcijos produktų sudėtis nustatoma Varian GC-3800 dujų chromatografu su šiluminio laidumo detektoriumi, atskyrimui naudojant Carbosieve SII, 80/100 porėtumo, $10\text{ft} \times 1/8'' \times 2,0\text{ SS}$ pakuotąją molekulinio sieto chromatografinę kolonėlę. Eksperimentiniams bandymams buvo naudojamos trijų koncentracijų glicerolio frakcijos, kurių sudėtis nurodyta lentelėje.

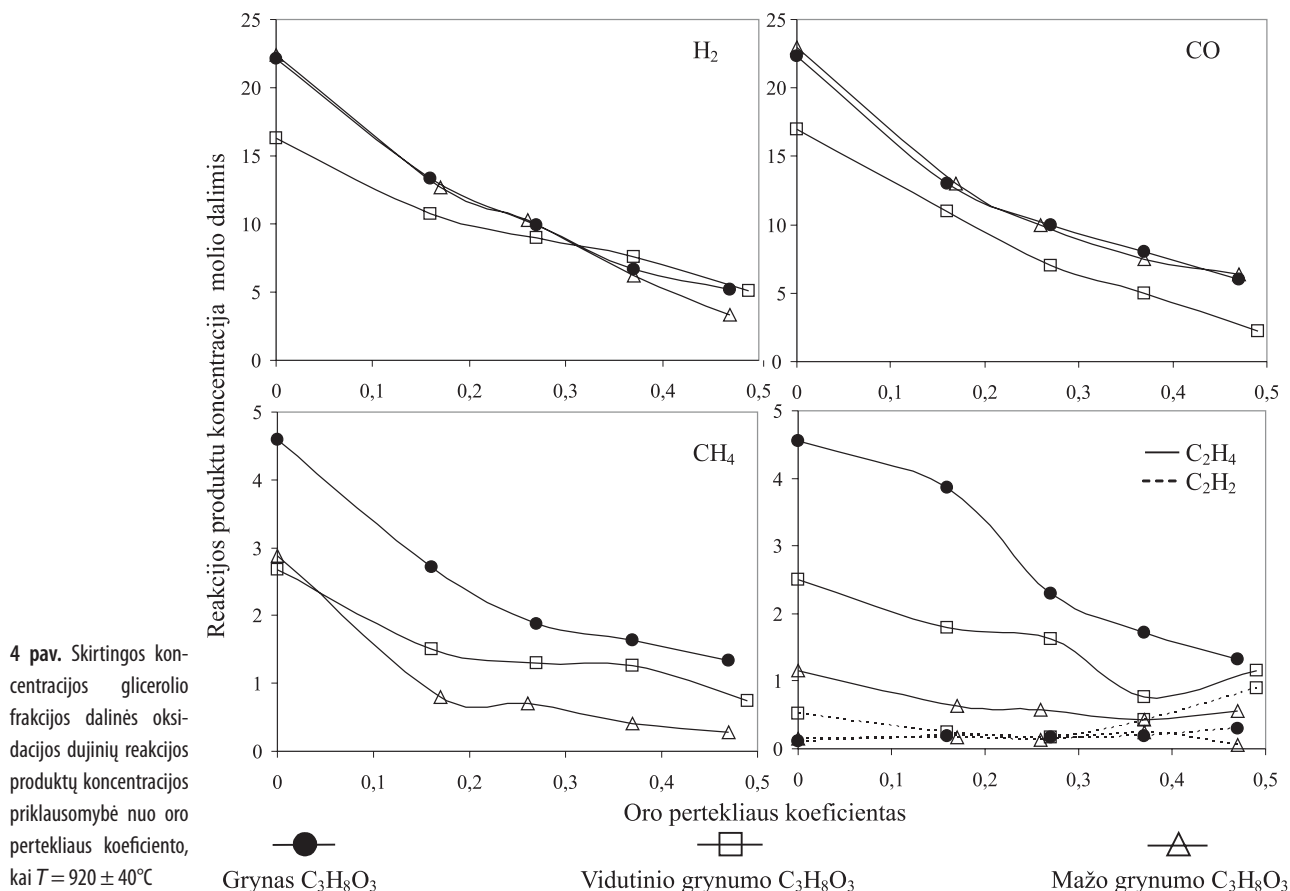
4 paveiksle pavaizduota eksperimentinių bandymų metu gautų skirtingos koncentracijos glicerolio frakcijos DO dujinių reakcijos produktų vidutinių (maksimali santykinė matavimų paklaida siekia $\pm 10\%$, kurią nulemia atsitiktinės matavimo paklaidos) koncentracijų verčių kitimo priklausomybė nuo oro pertekliaus koeficiento. Kaip matyti iš gautų rezultatų, medžiagų koncentracijų kitimo pobūdis labai panašus į suskaičiuotų koncentracijų kitimo pobūdį. Didžiausia vandenilio koncentracija, kaip ir skaičiavimo atveju, susidarė termiškai skaidant mažo grynumo glicerolio frakciją. Skaidant šią glicerolio frakciją, kai oro pertekliaus koeficientas $\alpha = 0$, H_2 dujinių reakcijos produktų sudėtyje susidaro 22,3 tūrio %, atitinkamai 22,1 tūrio % skaidant gryną glicerolį bei 16,3 tūrio % vidutinio grynumo glicerolį.

Kai α pasiekia 0,19, dalinė glicerolio oksidacijos reakcija yra termoneutraliame taške [9]. Tai reiškia, kad tokiam deguonies kiekiui sureagavus su gliceroliu išsiskiria pakankamas šilumos kiekis, reikalingas tolesniam glicerolio terminiam skaidymui, t. y. teoriškai optimalus deguonies kiekis. Čia H_2 koncentracija 13%, 11% ir 12% atitinkamai skaidant gryno, vidutinio grynumo bei mažo grynumo glicerolio frakcijas. Termodinaminė analizė rodo, kad šiame taške galima vandenilio koncentracija siekia iki 30%. Vandenilio kiekis sumažėja dėl neviseiško angliavandenilių terminio skaidymo bei tarpinių reakcijų vyksmo.

Kaip minėta aukščiau, termiškai skaidant glicerolį bei mažinant oro pertekliaus koeficientą reakcijos produktuose aptinkamas didelis lengvųjų angliavandenilių koncentracijų kilimas. Didėjant deguonies kiekiui reakcijos metu šie angliavandeniliai susieškoja, pagal jau minėtą mechanizmą ir kaip nurodyta literatūroje [9]. Iš grafikų, parodytų 4 paveiksle, matyti, kad glicerolio frakcijoje esančios metanolio ir vandens priemaišos stabdo lengvųjų angliavandenilių susidarymą. Tai gali būti dėl vandens atsiradimo glicerolio frakcijoje, kuomet susidaręs metanas ir metanolis, esantis glicerolio frakcijose, dalyvauja vandens reformingo reakcijoje:



Sumažėjus metano kiekiui atitinkamai mažiau susidaro acetileno bei etileno dujų (žr. 4 pav.).



4. IŠVADOS

Atlikta nekatalitinė vandenilio gavybos termiškai skaidant skirtingos koncentracijos glicerolio frakciją su daline jo oksidacija termodinaminė ir eksperimentinė analizė. Termodinaminės analizės metu nustatyta, kad didžiausia vandenilio koncentracija galima skaidant mažo grynumo glicerolio frakciją. Šioje frakcijoje bendrasis vandenilio suminis atomų skaičius buvo didžiausias. Parinkta optimali glicerolio frakcijos dalinės oksidacijos reakcijos temperatūra buvo ~ 1000 K. Taip pat termiškai skaidant glicerolio frakcijas matyti, kad jos linkusios skilti į lengvuosius angliavandenilius. Termodinaminėje analizėje tai rodo susidarantį metano kiekį.

Atlikus eksperimentinius tyrimus matyti, kad gautų medžiagų koncentracijų kitimo pobūdis labai panašus į skaičiuotinių koncentracijų kitimo pobūdį. Daugiausia vandenilio taip pat susidarė skaidant mažo grynumo glicerolio frakciją. Didėjant oro pertekliaus koeficientui nuo 0 iki 0,5, kai optimali reakcijos temperatūra $920 \pm 40^\circ\text{C}$, vandenilio kiekis mažėjo nuo 22 iki 3 tūrio %. Nustatyta, kad termiškai skaidant skirtingas glicerolio frakcijas susidaro skirtingos lengvųjų angliavandenilių koncentracijos dujiniuose reakcijos produktuose. Didėjant glicerolio frakcijoje esančių vandens ir metanolio priemaišų kiekiui metano bei etileno išėiga mažėja.

Gauta 2007 07 09

Priimta 2007 09 12

Literatūra

- Demirbas A. Progress in recent trends in biofuels // Progress in Energy and Combustion Science. 2007. Vol. 33. P. 1–18.
- Huber G. W., Cortright R. D., Dumesic J. A. Renewable Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenates // Angewanted Chemie International Edition 2004. Vol. 43. P. 1549–1551.
- Skarek R. R., Simonetti D. A., Dumesic J. A. Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing // Angewanted Chemie International Edition. 2006. Vol. 45. P. 3982–3985.
- Czernik S., French R., Feik C., Chornet E. Production of Hydrogen from Biomass-Derived Liquids // Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review. Prieiga per internetą: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/28890a.pdf>
- Zhang B. B. et al. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts // International Journal of Hydrogen Energy 2006; doi: 10.1016/j.ijhydene. 2006.11.003.
- Perry R. H., Green D. W. Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7th ed. McGraw-Hill, Inc. New York, 1999.
- Yaws C. L. Handbook of Thermodynamic Diagrams. Houston, 1996.
- Adhikari S. et al. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol // International

Journal of Hydrogen Energy 2007; doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.03.023.

9. Striūgas N., Stravinskas G. Vandenilio gavyba termiškai skaidant glicerolio frakciją // Energetika. 2007. Nr. 1. P. 10–14.
10. McEnally C. S. et al. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap // Progress in Energy and Combustion Science. 2006. Vol. 32. P. 247–294.

Nerijus Striūgas, Giedrius Stravinskas

HYDROGEN PRODUCTION VIA THERMAL DECOMPOSITION OF DIFFERENT GLYCEROL FRACTIONS WITH ITS PARTIAL OXIDATION

Summary

On increasing biodiesel production, nowadays great difficulties arise with the rational utilization of byproducts. Hydrogen production by thermal decomposition of glycerol fraction is a one of the utilization methods of alternative byproducts.

This paper describes a thermodynamical and experimental analysis of hydrogen production via thermal decomposition of different glycerol fractions with its partial oxidation. With the help of thermodynamical analysis, the optimal temperature of partial oxidation reaction and the dependence of the maximum possible concentration of reaction product on temperature and the excess of the air coefficient were determined. The experimental variation of reaction product concentrations was found to be very similar to the calculated ones. At the optimal temperature (920 ± 40 °C), with increasing the air excess coefficient from 0 to 0.5 the hydrogen concentration decreased from 22 to 3% vol.

During thermal decomposition of different glycerol fractions, various concentrations of light hydrocarbons were obtained in the reaction products. The presence of impurities such as water and methanol in glycerol fractions reduced the content of methane and ethylene in reaction products.

Key words: hydrogen, glycerol, partial oxidation, thermal decomposition, thermodynamical analysis

Нерийус Стрюгас, Гедриус Стравинкас

ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ПАРЦИАЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ РАЗНОЙ ГЛИЦЕРОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

Резюме

С увеличением производства биодизельного топлива в настоящее время возникает большие проблемы с рациональным использованием побочных продуктов. Производство водорода путем термического крекинга различной глицерольной фракции является одним из альтернативных методов по утилизации этого побочного продукта.

В настоящей работе термодинамически и экспериментально проанализировано производство водорода путем термического крекинга с парциальным окислением различной фракции глицерола. С помощью термодинамического анализа установлены оптимальная температура реакции парциального окисления, а также зависимость максимальных концентраций продуктов от температуры реакции и различного избытка воздуха. Из экспериментального исследования видно, что вариация концентрации полученных продуктов очень близка к вариации рассчитанных концентраций. При оптимальной температуре 920 ± 40 °C с увеличением избытка воздуха от 0 до 0,5 концентрация водорода снизится от 22 до 3% по объему. Установлено, что в газовых продуктах, полученных путем термического крекинга с парциальным окислением различной фракции глицерола, производятся легкие углеводороды различной концентрации. С увеличением доли дополнительных продуктов во фракции глицерола производство метана и этилена снизится.

Ключевые слова: водород, глицерол, парциальное окисление, термический крекинг, термодинамический анализ