

УДК537.52

І.І.Федірчик<sup>1</sup>, О.А.Недибалюк<sup>1</sup>, В.Я.Черняк<sup>1</sup>, В.А.Бортишевський<sup>2</sup>,  
Р.В.Корж<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60,  
Київ, 01033

<sup>2</sup>Інститут 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 ( $\text{CO}_2$ ) та метану ( $\text{CH}_4$ ), що потрапляють в атмосферу під час їхнього видобутку та спалення (у випадку  $\text{CO}_2$ ) 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 спалення  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  й уникнути атмосферних викидів  $\text{CH}_4$ . 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

плазму [2]. Головним недоліком, який перешкоджає промислового впровадженню плазмового каталізу, є коротка тривалість життя електродів.

Під час роботи були проведені дослідження генератора нерівноважної плазми на основі обертальної ковзної дуги з твердими електродами. Використання в системі ковзної дуги малої потужності збільшує тривалість роботи електродів та дозволяє отримувати нерівноважну плазму. Особливістю системи є роздільна подача окисника: третина загального потоку проходить через розряд та активується, решта ж вводиться в камеру з вуглеводнем. Така подача окисника дозволяє уникнути проходження в плазмі екзотермічних реакцій які зменшують рівень її нерівно важності [2].

### Опис експериментальної установки

Експериментальна система (Рис.1.) складається з двох циліндричних металевих камер, розрядної та реакційної (піролітичної), які з'єднані між собою. Вгорі та внизу обидві камери герметично закриті фланцями. Однією з особливостей системи є відсутність водяного охолодження, що дозволяє уникнути великих градієнтів температури вздовж стінки піролітичної камери.

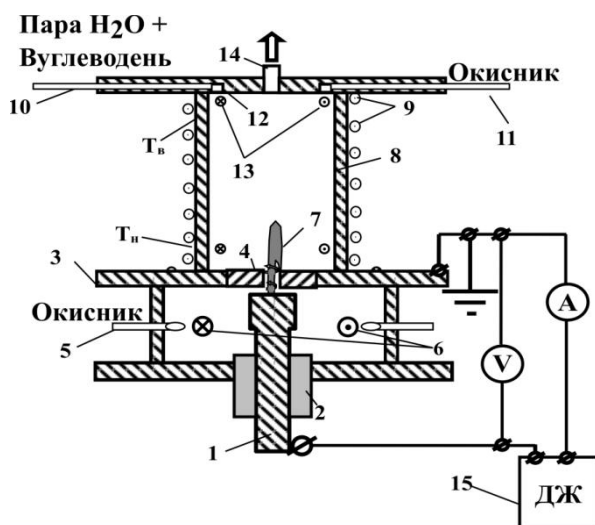


Рис. 1. Схематичне зображення експериментальної системи з обертальною ковзною дугою з твердими електродами.

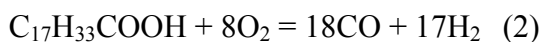
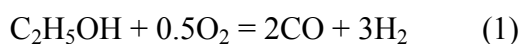
Електрод циліндричної Т-подібної форми (1) введений всередину розрядної камери крізь діелектричну втулку (2) в нижньому металевому фланці. Даний електрод був анодом і знаходився під високим потенціалом. Анод має можливість рухатися у вертикальному напрямку, змінюючи при цьому відстань між електродами. Фланець (3) був заземленим катодом. Обидва електроди виготовлені з нержавіючої сталі. Відстань між електродами становить 1.5 мм. Розряд запалювався між електродом циліндричної Т-подібної форми (1) та верхнім металевим фланцем (3), в центрі якого містилася втулка із нержавіючої сталі (4). В центрі втулки (4) розміщене сопло діаметром 3.5 мм, по поверхні якого ковзав один з кінців розряду. Потік окисника введено крізь канал (5) по дотичній до бічної стінки реакційної камери, внаслідок чого утворюється вихровий потік (6). Плазмовий факел (7) вводився в реакційну камеру (8). За допомогою нагрітого елементу (9) температуру піролітичної камери можна було підтримувати у діапазоні 100÷600 °С. До зовнішньої стінки піролітичної камери зверху та знизу приєднані дві термопари для визначення температури зовнішньої стінки піролітичної камери  $T_v$  та  $T_n$  відповідно. Суміш вуглеводню з парою дистильованої води та окисник вводилися крізь отвір (10) та отвір (11), відповідно. Обидва потоки рухалися вздовж канави (12) по дотичній до бічної стінки реакційної камери, утворюючи в ній зворотно-вихровий потік типу „торнадо” (13). Обертаючись, суміш вуглеводню з водяною парою та окисником досягала дна реакційної камери, рухалася до її осі, вздовж якої в реакційну камеру вводився активований плазмою окисник, та підіймалася вгору вздовж осі. Після взаємодії з активованим окисником в суміші активуються реакції реформування. Утворений синтез-газ виходив з піролітичної камери крізь отвір (14) та потрапляв у холодильник, який охолоджувався водою кімнатної температури. На виході з холодильника було встановлено камеру для збору сконденсованої рідини. Потік синтез-газу

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. Спалення 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.

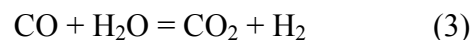
### Методика експерименту

Експеримент проводився на двох модельних вуглеводнях – етиловому спирті ( $C_2H_5OH$ ) та соняшниковій олії (основна складова –  $C_{17}H_{33}COOH$ ). 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  $T_v = 500$  °С та  $T_n = 480$  °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  $G_{\text{syngas}}$  – потік синтез-газу на виході із системи,  $\text{Syngas}_i$  – об'ємна частка компоненти синтез-газу,  $LHV(\text{Syngas}_i)$  – теплота згорання одиниці об'єму  $i$ -тої компоненти синтез-газу.

Коефіцієнт трансформації електричної енергії  $\alpha$  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  $\eta$  системи для плазмово-каталітичного реформування визначається, як:

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

де  $Q_{\text{fuel}}$  – 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<sub>2</sub> становить 10%) та етанолу (об'ємна частка N<sub>2</sub> становить 11,6%)

	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
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  $\approx 5.4$  кВт становить 4.7 кВт. Коефіцієнт трансформації електричної енергії  $\alpha$  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  $\eta$  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 // 14<sup>th</sup> 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.Fedirchuk<sup>1</sup>, O.A.Nedybaliuk<sup>1</sup>, V.Ya.Chernyak, V.A.Bortyshevskyy<sup>2</sup>, R.V.Korzh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv, 01601

<sup>2</sup>Institute 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.Федирчик<sup>1</sup>, О.А.Недыбалюк<sup>1</sup>, В.Я.Черняк<sup>1</sup>,  
В.А.Бортышевский<sup>2</sup>, Р.В.Корж<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 60,  
Киев, 01033

<sup>2</sup>Институт 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.