

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**  
Energētikas un elektrotehnikas fakultāte  
Vides aizsardzības un siltuma sistēmu institūts

**Darja MARKOVA**

Doktora studiju programmas „Vides zinātne” doktorante

**BIOETANOLA PĀRVEIDOŠANAS UN ŪDENRAŽA IEGŪŠANAS  
PROCESU IZPĒTE LIETOŠANAI KURINĀMĀ ELEMENTU  
IEKĀRTĀS**

**Promocijas darba kopsavilkums**

Zinātniskais vadītājs  
Dr. sc. ing., profesors  
**G.BAŽBAUERS**  
Zinātniskais līdzvadītājs  
Dr. chem., docents  
**K.VALTERS**

**Rīga 2009**

UDK 662.6/.9+620.95](043.2)  
Ma 634 b

Markova D. Bioetanola pārveidošanas un  
ūdeņraža iegūšanas procesu izpēti lietošanai  
kurināmā elementu iekārtās. Promocijas darba  
kopsavilkums.-R.:RTU, 2009.-37 lpp.

Iespiests saskaņā ar Vides aizsardzības un  
siltuma sistēmu institūta 2009.gada \_\_.  
novembra lēmumu, protokols Nr. \_\_

ISBN .....

**PROMOCIJAS DARBS  
IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU  
DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ  
UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2009.g. 22.decembrī plkst. 14:00 Rīgas Tehniskās universitātes Enerģētikas un elektrotehnikas fakultātē, Kronvalda bulvārī 1, 21.auditorijā.

**OFICIĀLIE RECENZENTI**

Profesors, Dr.hab.sc.ing. Ivars Veidenbergs  
Rīgas Tehniskā universitāte

Asociētais profesors, Dr.sc.ing. Ivars Kudreņickis  
Latvijas universitāte

Profesors, Dr. hab. sc.ing. Gintaras Denafas  
Kauņas Tehnoloģiskā Universitāte, Lietuva

**APSTIPRINĀJUMS**

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Darja Markova .....(Paraksts)

Datums: .....

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, 4 nodaļas, secinājumus, literatūras sarakstu, 4 pielikumus, 31 tabulu un 66 attēlus, kopā 149 lappuses. Literatūras sarakstā ir 107 nosaukumi.

Šis darbs ir izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros. Darbs izstrādāts, pateicoties DBU (Deutsche Bundesstiftung Umwelt) fonda finansiālam atbalstam, kā arī pateicoties LZP Nr.: 08.2130, IZM un RTU Nr.: 7383 izpētes grantiem.

## Satura rādītājs

Darba aktualitāte .....	6
Darba mērķis un uzdevumi .....	6
Pētījumu metodika.....	6
Darba zinātniskā nozīme .....	7
Darba praktiskā nozīme.....	7
Autores publikācijas.....	8
Darba struktūra un apjoms .....	9
1. Kurināmā pārveidošanas procesu pētījumu kritisks apskats .....	10
2. Etanola autotermiskās pārveidošanas termodinamiskā analīze .....	13
3. Etanola autotermiskā pārveidošanas procesa eksperimentālā izpēte, datu ieguve un analīze.....	21
4. Eksperimentālo datu apstrāde un regresijas analīze .....	23
Secinājumi.....	34
Izmantotās literatūras saraksts.....	36

## Terminu un saīsinājumu saraksts

- ATR - autotermiskā pārveidošana;  
 $C_2H_5OH$  - etanols;  
 $CH_{4ATR}$  - autotermiskās pārveidošanas reaktorā iegūtā metāna koncentrācija, % vai sausās gāzes tilpuma daļās;  
 $CO_{ATR}$  - autotermiskās pārveidošanas reaktorā iegūtā oglekļa oksīda koncentrācija, % vai sausās gāzes tilpuma daļās;  
DW kritērijs - Durbina-Vatsona kritērijs;  
 $GHSV_{ATR}$  - gāzes telpiskais ātrums autotermiskās pārveidošanas reaktorā,  $h^{-1}$ ;  
 $H_2'_{ATR}$  - autotermiskās pārveidošanas reaktorā iegūtā ūdeņraža iznākuma vērtība,  $molH_2/molC_2H_5OH$ ;  
 $H_{2ATR}$  - autotermiskās pārveidošanas reaktorā iegūtā ūdeņraža koncentrācija, % vai sausās gāzes tilpuma daļās;  
p - absolūtais vai manometriskais spiediens, bar;  
PEM KE - protonu apmaiņas membrānas kurināmā elements;  
ppm - daļas uz miljonu;  
s.g. - sausā gāze;  
S/C - tvaika un oglekļa molārā attiecība;  
 $T_{ATR}$  - vidējā temperatūra autotermiskajā reaktorā, °C;

## Darba aktualitāte

Viens no galvenajiem Latvijas enerģētikas attīstības mērķiem ir atjaunojamo energoresursu īpatsvara palielināšana valsts energobilancē. Viens no veidiem, kā sasniegt uzstādīto mērķi, ir kurināmā elementu, kas izmanto bioetanolu, izmantošana autotransportā, pārvietojamās un stacionārās enerģētikas iekārtās. Tomēr kurināmā elementu izmantošanas iespējas lielā mērā ir atkarīgas no kurināmā pārveidošanas procesa efektivitātes, jo kurināmā elementos kā kurināmais tiek izmantots ūdeņradis, kuru var iegūt no etanola termo-ķīmiskās pārveidošanas procesa ceļā. Tādēļ ir svarīgi optimizēt kurināmā pārveidošanas procesu kurināmā elementu sistēmā, lai ar minimālu enerģijas patēriņu iegūtu maksimālu ūdeņraža koncentrāciju un novērstu vai minimizētu nevēlamu reakcijas produktu veidošanos. Viens no perspektīvākajiem kurināmā pārveidošanas procesiem ir autotermiskās pārveidošanas process. Etanola autotermiskās pārveidošanas process šobrīd ir nepietiekami izpētīts un trūkst eksperimentālu datu, lai veiktu pārveidošanas procesa optimizāciju. Tādēļ darbā etanola autotermiskās pārveidošanas process tika pētīts gan teorētiski, gan eksperimentāli.

## Darba mērķis un uzdevumi

Darba mērķis bija izpētīt etanola autotermiskās pārveidošanas (ATR) procesu, nosakot kādi faktori un kādā veidā ietekmē iegūtās gāzes sastāvu, procesam nepieciešamā siltuma daudzumu un pārveidošanas sistēmas lietderības koeficienta vērtību, rezultātā atrodot optimālās faktoru vērtības, pie kurām var tikt iegūta maksimālā ūdeņraža koncentrācija.

Darba mērķa sasniegšanai bija nepieciešams atrisināt sekojošus uzdevumus:

- Izveidot bioetanola ATR procesa termodinamiskās analīzes modeli, ar kura palīdzību noteikt savstarpējās sakarības starp procesa faktoriem, kā arī to ietekmi uz pārveidotās gāzes sastāvu un procesam nepieciešamo siltuma daudzumu. Noteikt procesa faktoru vērtības, pie kurām procesā neveidojas ogleklis, kā arī tiek iegūtas minimālās oglekļa oksīda un metāna koncentrācijas un maksimālā ūdeņraža koncentrācija.
- Izmantojot teorētiskās izpētes modeli, veikt optimizāciju, nosakot optimālās procesa faktoru vērtības, kas nepieciešamas maksimālā ūdeņraža iznākuma un maksimālā lietderības koeficienta ieguvei.
- Pamatojoties uz teorētiski iegūtajiem optimālo faktoru vērtību diapazoniem, veikt bioetanola ATR procesa eksperimentālo izpēti.
- Veikt eksperimentālo datu regresijas analīzi, rezultātā izveidojot regresijas vienādojumus, ar kuru palīdzību var noteikt ūdeņraža, oglekļa oksīda un metāna koncentrācijas atkarībā no būtiskākajiem bioetanola ATR procesa faktoriem.
- Ar regresijas vienādojumu palīdzību noteikt optimālās bioetanola ATR procesa faktoru vērtības, pie kurām var tikt sasniegta maksimālā ūdeņraža koncentrācijas vērtība.

## Pētījumu metodika

Ar izveidotā etanola ATR procesa modeļa palīdzību, pamatojoties uz termodinamisko analīzi, tika veikta procesa teorētiskā izpēte. Teorētiskajā izpētē tika noteikts, kādā veidā procesa faktori, tādi kā temperatūra reaktorā, ievadīto reaģentu attiecības un spiediens, ietekmē pārveidotās gāzes sastāvu un procesam nepieciešamo pievadītā siltuma daudzumu. Pamatojoties uz teorētiskās izpētes rezultātiem, tika veikta procesa eksperimentālā izpēte, izmantojot bioetanola ATR procesa testa iekārtu. Eksperimenti tika veikti Vācijā, Freiburgā

„Fraunhofera Saules energosistēmu institūtā”, Enerģijas tehnoloģijas departamentā, Ūdeņraža ražošanas grupā [9]. Izmantojot eksperimentālos datus, kas raksturo gāzes koncentrācijas izmaiņas atkarībā no galvenajiem procesa faktoriem, tika veikta regresijas analīze un izveidoti gāzes sastāvu aprakstošie regresijas modeļi. Ar iegūto regresijas modeļu palīdzību tika noteiktas optimālās bioetanola ATR procesa faktoru vērtības, pie kurām var sasniegt maksimālo ūdeņraža koncentrācijas vērtību.

### **Darba zinātniskā nozīme**

Darbā iegūtie teorētiskās un eksperimentālās izpētes rezultāti paplašina zināšanas par kurināmā pārveidošanas procesa faktoru ietekmi uz iegūtās gāzes sastāvu un pārveidotāja darbību. Ar izveidotā etanola autotermiskās pārveidošanas procesa imitācijas modeļa palīdzību ir parādīta procesa faktoru ietekme uz gāzes sastāvu un procesam nepieciešamā siltuma daudzumu. Iegūtās teorētiskās sakarības sakrīt ar eksperimentālās etanola autotermiskās pārveidošanas procesa sistēmas izpētes rezultātiem, kurus izmantojot tika izveidoti regresijas vienādojumi. Iegūtos regresijas vienādojumus var lietot gāzes sastāva noteikšanai un procesa kontrolei. Ar regresijas vienādojumu palīdzību tika noteiktas optimālās faktoru vērtības maksimālās ūdeņraža koncentrācijas iegūšanai, kas var tikt izmantotas pārveidošanas procesu analīzē.

### **Darba praktiskā nozīme**

Darbā atspoguļotie teorētiskās un eksperimentālās izpētes rezultāti ir lietojami, lai projektētu un attīstītu kurināmā pārveidošanas sistēmas, kas ir būtiska kurināmā elementu tehnoloģiju sastāvdaļa. Kurināmā elementu tehnoloģijas tiek izmantotas kā enerģijas pārveidošanas ierīces ļoti plašā jaudu diapazonā transportā, enerģētikā un citās nozarēs, tādēļ pārveidotāju optimizācija sekmē minētās tehnoloģijas attīstību.

### **Darba aprobācija**

Promocijas darba rezultāti ir izmantoti šādos zinātniskos pētījumos: LZP finansētajā projektā Nr.: 08.2130 „Bioetanola kurināmā elementu kurināmā pārveidošanas procesu un enerģijas bilances analīze to integrēšanai siltumapgādes sistēmā”, un IZM un RTU pētniecības projektā Nr.: 7383 „Bioetanola kurināmā elementu koģenerācijas sistēmu integrēšana Latvijas energoapgādes sistēmā”.

Par darba rezultātiem tika ziņots, un tie ir apspriesti:

1. 50. RTU zinātniskajā konferencē ar referātu „Etanola autotermiskā pārveidošanas procesa optimizācija ar ķīmiskā līdzsvara aprēķiniem”, 2009. gada 14. oktobrī, Rīgā.
2. 67. LU zinātniskajā konferencē ar referātu „Bioetanola autotermiskās pārveidošanas procesu izpēte”, 2009. gada 28.janvārī - 2.februārī, Rīgā.
3. RTU ikgadējā Inovāciju un jauno tehnoloģiju konferencē par IZM un RTU projekta Nr.: 7383 „Bioetanola kurināmā elementu koģenerācijas sistēmu integrēšana Latvijas energoapgādes sistēmā” rezultātiem, 2009. gada 20.-21. janvārī, Rīgā.
4. Starptautiskajā konferencē “Fuel cells. Science&Technology” ar referātu „Optimization of bio-ethanol autothermal reforming and carbon monoxide removal processes”, 2008.gada 8.-9. oktobrī, Kopenhāgenā, Dānijā.

5. 49. RTU zinātniskajā konferencē ar referātu „Bioetanola kurināmā elementa koģenerācijas stacijas tehniski-ekonomiskais aprēķins”, 2008. gada oktobrī, Rīgā.
6. 49. RTU zinātniskajā konferencē ar referātu „Bioetanola pārveidošana ūdeņradī izmantošanai kurināmā elementa koģenerācijas iekārtās”, 2008. gada oktobrī, Rīgā.
7. Starptautiskajā konferencē „Global environmental change: Challenges to science and society in southeastern Europe” ar referātu „Integration of bioethanol fuel cell cogeneration systems into Latvian energy supply system”, 2008. gada, 19.-21. maijā, Sofijā, Bulgārijā.
8. 48. RTU zinātniskajā konferencē ar referātu „Etanola tvaika un autotermiskās pārveidošanas procesu salīdzinājums”, 2007. gada oktobrī, Rīgā.
9. 47. RTU zinātniskajā konferencē ar referātu „Bioetanola mikropārveidotājs darbībai ar protonu apmaiņas membrānas kurināmā elementu ar jaudu 300 W”, 2006. gada oktobrī, Rīgā.

### **Autores publikācijas**

1. Markova D., Valters K., Bažbauers G., Optimization of ethanol autothermal reforming process with chemical equilibrium calculations. Rīgas Tehniskās universitātes Zinātniskie raksti, 13. sērija, Vides un klimata tehnoloģijas, 3. sējums, Izdevniecība "RTU", Rīga, 2009, 79-85.lpp.
2. Markova D., Bažbauers G., Valters K., Alhucema Arias R., Weuffen C., Rochlitz L., Optimization of bio-ethanol autothermal reforming and carbon monoxide removal processes// Journal of Power Sources. – Amsterdam: Elsevier B.V., 2009. - Nr.193. - 9.-16. p.
3. Porubova J., Markova D., Bažbauers G., Valters K., Techno-economical feasibility analysis of bioethanol fuel cell cogeneration system, Rīgas Tehniskās universitātes Zinātniskie raksti, 13. sērija, Vides un klimata tehnoloģijas, 1. sējums, Izdevniecība "RTU", Rīga, 2008, 68-74.lpp.
4. Markova D., Valters K., Bažbauers G., Reforming of bioethanol to hydrogen for use in fuel cell cogeneration plants, Rīgas Tehniskās universitātes Zinātniskie raksti, 13. sērija, Vides un klimata tehnoloģijas, 1. sējums, Izdevniecība "RTU", Rīga, 2008, 61-67.lpp.
5. Markova D., Bažbauers G., Valters K., Rochlitz L. Optimization of bio-ethanol autothermal reforming and carbon monoxide removal processes. Fuel cells. Science&Technology 2008. 2008. gada 8.-9. oktobrī, Kopenhāgena, Dānija
6. Markova D., Porubova J., Bažbauers G., Integration of bioethanol fuel cell cogeneration systems into Latvian energy supply system, International Conference, Global environmental change: Challenges to science and society in southeastern Europe, 2008.gada 19.-21. maijā, Sofijā, Bulgārija
7. Markova D., Bažbauers G., Education for sustainable development in the context of international student exchange programmes, 2nd International Conference, Environmental Science and Education in Latvia and Europe: Education for sustainable development, 2008.gada 14.martā, Rīga, 53 p.
8. Markova D., Bažbauers G., Etanola tvaika un autotermiskās pārveidošanas procesu salīdzinājums, Rīgas Tehniskās universitātes Zinātniskie raksti, 4. sērija, Enerģētika



- un elektrotehnika, Energosistēmas un vide, 21. sējums, Izdevniecība "RTU", Rīga, 2007, 23.-28.lpp.
9. Markova D., Wueffen C., Bažbauers G., Bioetanola mikropārveidotājs darbībai ar protonu apmaiņas membrānas kurināmā elementu ar jaudu 300 W, Rīgas Tehniskās universitātes Zinātniskie raksti, 4. sērija, Enerģētika un elektrotehnika, 17. sējums, Izdevniecība "RTU", Rīga, 2006, 144.-149.lpp.
  10. Markova D., Bažbauers G., Kundziņa A., Koģenerācijas potenciāla ekonomiskā modelēšana Latvijas energoapgādes sistēmā, Rīgas Tehniskās universitātes Zinātniskie raksti, 4. sērija, Enerģētika un elektrotehnika, 14. sējums, Izdevniecība "RTU", Rīga, 2005, 204.-210.lpp.
  11. Markova D., Bažbauers G., Kundziņa A., Koģenerācijas potenciāla optimizācijas modelis Latvijas ilgtspējīgās energoapgādes nodrošināšanai. EcoBalt konference. Rīga. 2005.
  12. Markova D., Bažbauers G. un Kundziņa A., Koģenerācijas potenciālās nozīmes izvērtējums Latvijas ilgtspējīgas energoapgādes nodrošināšanā, Rīgas Tehniskās universitātes Zinātniskie raksti, 4. sērija, Enerģētika un elektrotehnika, 12. sējums, Izdevniecība "RTU", Rīga, 2004, 111.-116.lpp.

## **Darba struktūra un apjoms**

Promocijas darbs ir izstrādāts latviešu valodā un sastāv no ievada, četrām darba daļām, secinājumiem, pielikumiem un literatūras saraksta. Ievadā ir aplūkota darba aktualitāte, pētījuma mērķis un metodes, kā arī sasniegto rezultātu nozīmīgums.

Promocijas darba 1. nodaļā aplūkoti kurināmā elementu tehnoloģiju un pārveidošanas procesa teorētiskie pamati un līdz šim veiktie pētījumi. Nodaļas noslēgumā ir definēti darba mērķi.

Darba 2. nodaļā tiek aplūkota etanola autotermiskās pārveidošanas procesa termodinamiskā analīze, kas veikta, izmantojot darba ietvaros izveidoto ķīmiskā līdzsvara aprēķina modeli. Ar teorētiskās izpētes modeļa palīdzību tika analizēta procesa faktoru ietekme uz ūdeņraža, oglekļa oksīda un metāna koncentrācijām, oglekļa veidošanos un procesam nepieciešamo siltuma daudzumu. Teorētiskās izpētes rezultātā ir noteiktas faktoru vērtības, pie kurām var tikt sasniegta maksimālā ūdeņraža koncentrācija un maksimālais procesa lietderības koeficients.

Promocijas darba 3. nodaļā ir aprakstīta etanola autotermiskās pārveidošanas procesa eksperimentālā izpēte un iegūto datu analīze.

Darba 4. nodaļā ir parādīti eksperimentālo datu statistiskās apstrādes un regresijas analīzes rezultāti. Regresijas analīzes rezultātā ir iegūti regresijas vienādojumi, kas ļauj noteikt ūdeņraža, oglekļa oksīda un metāna koncentrācijas atkarībā no procesa faktoru vērtībām. Izmantojot iegūtos regresijas vienādojumus, ir veikta ūdeņraža koncentrācijas optimizācija un noteiktas optimālās procesa faktoru vērtības, kas saskan ar teorētiski iegūtajām.

## 1. Kurināmā pārveidošanas procesu pētījumu kritisks apskats

Darbā pētīto kurināmā pārveidotāju var veiksmīgi izmantot kopā ar protonu apmaiņas membrānas kurināmā elementu (PEM KE), kas ir viens no daudzsološākajiem kurināmā elementiem ar plašu izmantošanas spektru. PEM KE ar darbināšanas temperatūru 50-120°C pieskaitāms pie zemas temperatūras kurināmā elementiem, ko parasti izmanto pārvietojamās ierīcēs, transportā un ēku energoapgādei. Kā PEM KE trūkumu var minēt to, ka platīna katalizatoram ir nevēlama saskarsme ar CO un, ja CO koncentrācija pārsniedz 100 ppm, tad pie noteiktas PEM KE darbināšanas temperatūras tas var ietekmēt tā darbību [5]. Palielinoties CO koncentrācijai, PEM KE lietderības koeficients samazinās [14]. Pašreiz notiekošā PEM KE aktīvā izpēte ļauj prognozēt straujāku šī veida kurināmā elementa cenu pazemināšanos salīdzinājumā ar citiem kurināmā elementu veidiem [16, 19]. Pārveidošanas procesa optimizācija un pārveidošanas sistēmas modelēšanas attīstība pašreiz ietilpst PEM KE sistēmas attīstības jomās [4, 34].

Liela loma ir pārveidošanas procesam nepieciešamā kurināmā izvēlei, jo, piemēram, spirtu pārveidošanu var notikt pie zemākām temperatūrām nekā dīzeļa un benzīna pārveidošana, un tā rezultātā pārveidotāju var būt energoefektīvāku un kompaktāku [34]. Viens no daudzsološiem kurināmā veidiem, kuru var lietot ūdeņraža iegūšanai, ir spirts – metanols vai etanols [21, 38]. Metanols ir toksiska viela, kas ierobežo tās izmantošanu slimnīcās, automobiļos, kā arī ekoloģiski jūtīgajās teritorijās. Etanola priekšrocība ir augstāka siltumietilpība un tā iztvaikošanai ir nepieciešams mazāk siltuma, salīdzinot ar metanolu. Svarīgākās etanola priekšrocības, salīdzinot ar citiem šķidriem kurināmajiem, izmantojot tos ūdeņraža iegūšanai, ir tas, ka etanols nav indīgs un to nav nepieciešams atsērot. Augstā ūdeņraža/oglekļa attiecības dēļ, termo-ķīmiski pārveidojot etanolu, rodas mazāk CO<sub>2</sub> un kvēpu, salīdzinājumā ar citiem šķidriem kurināmajiem. Salīdzinot etanolu ar gāzveida kurināmo, piemēram, metānu, kā priekšrocību var minēt etanola vieglāku izmantošanu, uzglabāšanu un transportēšanu. Tikai 5% no 2003. gadā pasaulē saražotā etanola tika iegūts no naftas produktiem un, palielinoties naftas cenai, sagaidāms, ka šī proporcija samazināsies vēl vairāk [3].

### Spirtu pārveidošanas procesu apskats

Ūdeņraža iegūšanu no spirtiem ar pārveidošanas procesu palīdzību principiāli var realizēt trijos dažādos veidos:

- Pārveidošanas procesā ar tvaika palīdzību, t.i. katalītiskajā oglekļa ūdeņraža krekingā kopā ar ūdens tvaiku;
- Izmantojot daļējo oksidāciju, t.i. zemstehiometrisko degšanu;
- Ar autotermisko pārveidošanu (ATR), kas apvieno divus augstāk minētos procesus [11].

Pēc pārveidošanā noritējušām reakcijām iegūtā gāze sastāv galvenokārt no ūdeņraža, oglekļa oksīda, oglekļa dioksīda, metāna, slāpekļa un ūdens. Gāzes sastāvs ir atkarīgs no procesa faktoriem, kas ietver gan reaģentu sastāvu un daudzumu, gan arī procesa temperatūru u.c. Pārveidotās gāzes kvalitāti un kvantitāti ietekmē arī izmantotais katalizators un reaktora konstrukcija [8, 29].

Pārveidošanas procesā ar tvaiku oglekli saturošs kurināmais kopā ar ūdens tvaiku tiek pārvērsts ūdeņradī, oglekļa oksīdā un oglekļa dioksīdā. Spiediens, ūdens daudzums un oglekļa daudzums kurināmajā arī raksturo pārveidošanas procesu. Ievadītā ūdens molārā daudzuma attiecība pret oglekļa molāro daudzumu (kuru satur ievadītais kurināmais) tiek apzīmēta ar S/C attiecību [36, 31]:

$$\frac{S}{C} = \frac{n_{H_2O}}{n_C} \quad (1.1)$$

kur  $n_{H_2O}$  - ievadītā ūdens daudzums, mol;

$n_C$  - ievadītā oglekļa daudzums (ko satur ievadītais kurināmais), mol.

Daļējas oksidācijas procesā spirts kopā ar gaisu tiek ievadīts reaktorā, kurā notiek oksidācijas process pie zemstehiometriskiem apstākļiem. Process tiek kontrolēts ar pievadītā skābekļa daudzuma palīdzību, ko raksturo gaisa patēriņa koeficienta  $\lambda$  vērtība [37].

$$\lambda = \frac{n_{O_2, \text{faktiskais}}}{n_{O_2, \text{stehiometriskais}}}, \quad (1.2)$$

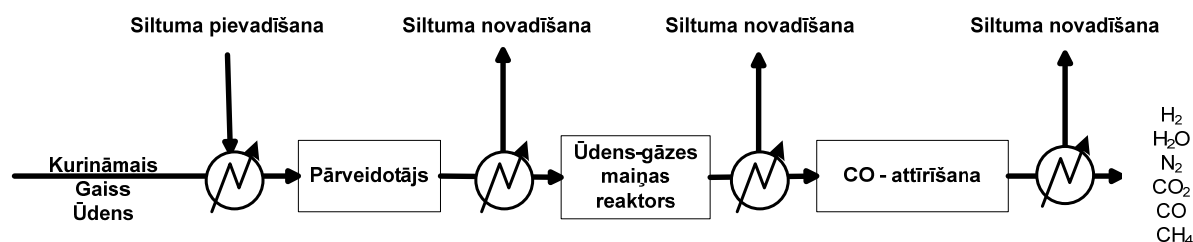
kur  $n_{O_2, \text{faktiskais}}$  - procesā faktiski izmantotais skābekļa daudzums, mol;

$n_{O_2, \text{stehiometriskais}}$  - stehiometriski nepieciešamais skābekļa daudzums, mol.

Tvaika procesa priekšrocība, salīdzinot ar daļējo oksidāciju un autotermisko pārveidošanu, ir tāda, ka ūdeņraža koncentrācija iegūtajā gāzē ir lielāka, bet salīdzinājumā ar autotermiskās pārveidošanas procesu, iekārtas tiek būvētas lielākas un smagākas, ievērojot papildus ārējā siltuma avota nepieciešamību [36, 1]. Salīdzinot daļējas oksidācijas pārveidošanas procesu ar pārveidošanu ar tvaiku un autotermisko pārveidošanu, iegūtā ūdeņraža daudzums daļējās oksidācijas procesā ir vismazākais [37]. Daļējās oksidācijas procesa priekšrocība ir tā, ka reakcijas ir eksotermiskas, un līdz ar to pārveidošana var notikt bez papildus siltuma avota, tomēr papildus enerģija ir nepieciešama reaktora dzesēšanai [7]. Ievērojot tvaika pārveidošanas procesa reakciju endotermisko raksturu un līdz ar to papildus degļa uzstādīšanas nepieciešamību, kurināmā elementu sistēma ar tvaika pārveidotāju nespēj tik ātri reaģēt uz elektroenerģijas slodžu maiņām, kā gadījumā, ja izmanto autotermisko pārveidošanu [15]. Stacionārām koģenerācijas iekārtām, kuras darbojas paralēli kopējai elektroapgādes sistēmai, kavēta reakcija uz elektroenerģijas slodžu maiņām nav tik būtiska, taču papildus siltuma pievadīšana pārveidošanai ar tvaika palīdzību negatīvi ietekmē pārveidošanas procesa kopējo termisko lietderības koeficientu. Tādēļ, neskatoties uz lielāku ūdeņraža koncentrāciju iegūtajā gāzē, sistēmas termiskais lietderības koeficients pārveidošanai ar tvaika palīdzību teorētiski ir mazāks nekā autotermiskajam procesam [1].

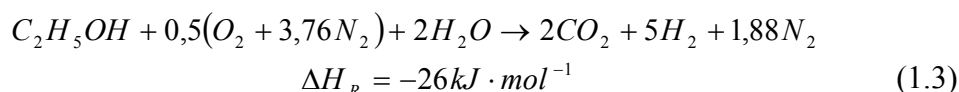
### Etanola autotermiskās pārveidošanas process

Autotermiskās pārveidošanas process apvieno pārveidošanas procesu ar tvaika palīdzību un daļējas oksidācijas procesu, tādā veidā novēršot abu iepriekšminēto procesu trūkumus (1.1. att.). Enerģija, kas nepieciešama pārveidošanai ar tvaiku, tiek nodrošināta ar eksotermiskās daļējās oksidācijas reakcijas palīdzību [37].



1.1. att. Autotermiskās pārveidošanas procesa shēma

Kopējā etanola autotermiskā reakcija:



No vienādojuma (1.3) var secināt, ka no viena mola etanola teorētiski var iegūt piecus ūdeņraža molus.

ATR procesu regulē, mainot gaisa patēriņa koeficientu  $\lambda$  (1.2) un S/C (1.3) vērtību. Tā kā no šo faktoru vērtībām ir atkarīgs, vai process noris eksotermiski vai endotermiski, tos nepieciešams ietvert ATR procesa siltuma bilances analizē [28].

Pārveidošanas procesu mērķis ir maksimizēt iegūto ūdeņraža daudzumu, minimizēt ūdeņradi saistošu, membrānai vai pārveidošanas katalizatoram kaitīgu vielu, tādu kā oglekļa oksīds, metāns un kvēpi, daudzumu iegūtajā gāzē, kā arī maksimizēt pārveidošanas procesa lietderības koeficientu.

Veicot zinātniskās literatūras apskatu, tika analizēti vairāki etanola ATR procesa teorētiskās izpētes darbi [1, 10, 30, 32] un eksperimentālas etanola ATR reaktora izpētes darbi [2, 25, 37], kuru trūkumi un nepilnības ir apskatīti tālāk. Eksperimentālās izpētes darbos [2, 25], pētot etanola ATR, CO attīrīšanas pakāpi un PEM KE sistēmu [2] ar mērķi iegūt stabilu procesa norisi, un pētot atsevišķi ATR pārveidotāju [25], kas ir spējīgs pārveidot dažādus kurināmos, tostarp arī etanolu, nav veikta procesa optimizācija, kā arī plaša faktoru vērtību ietekmes analīze uz ATR reaktora darbību, t.i. oglekļa veidošanās mehānismu, ūdeņraža iznākumu un lietderības koeficienta vērtību. Tomēr optimizācija ir svarīga eksperimentālās iekārtas konstruēšanā un arī reālu iekārtu izveidošanā un darbināšanā. Šaurs apskatīto faktoru vērtību diapazons, kas neļauj pietiekoši labi noteikt faktoru ietekmi uz pārveidotās gāzes sastāvu un nepieciešamā siltuma daudzumu, ir novērots arī vairākos citos pētījumos [10, 37, 30, 32].

Teorētiskajā etanola autotermiskās pārveidošanas procesa pētījumā [10], apskatot procesu pie dažādiem stehiometriskajiem apstākļiem, ir noteikts, ka procesa termiskais lietderības koeficients (2.4) palielinās, paaugstinot S/C vērtības un samazinās, palielinot  $T_{ATR}$  vērtības. Ir secināts, ka izpētē noteiktās sakarības var tikt piemērotas jebkāda lieluma autotermiskās pārveidošanas reaktoram un tās nav atkarīgas no ievadīto vielu daudzuma. Atzīmējot pētījuma trūkumus, jāmin, ka nav analizēta faktoru S/C un spiediena ietekme uz procesu plašākā šo faktoru vērtību diapazonā, bet minēto faktoru ietekmes noteikšana uz darbā uzstādīto mērķa funkciju ir nepieciešama un svarīga, jo S/C vērtība nosaka reaģentu daudzumu sistēmā, kā arī tai ir ietekme uz iegūtās gāzes sastāvu.

Teorētiskajā etanola ATR pētījumā [30], ir analizēta procesa faktoru ietekme uz pārveidotās gāzes sastāvu, oglekļa veidošanos un pārveidošanas procesam nepieciešamo siltuma daudzumu [30]. Minētajā darbā tomēr nav analizēta spiediena ietekme uz pārveidotās gāzes sastāvu.

Semelsbergers u.c. [32], teorētiski pētot etanola autotermiskās pārveidošanas procesu, mainot procesa faktoru vērtības, nosaka, ka maksimālo ūdeņraža koncentrāciju, kas ir ap 45%, ir iespējams sasniegt, izmantojot S/C diapazonā no nulles līdz vienam un  $T_{ATR}$  diapazonā no 327 līdz 427°C. Darbā ir minēts, ka ir nepieciešama procesa kinētikas izpēte, lai precīzāk noteiktu optimālās procesa faktoru vērtības. Metāna veidošanās iespējas un spiediena ietekme uz pārveidošanas procesu šajā darbā nav analizēti, nav noteiktas arī optimālās  $\lambda$  vērtības, kā arī netiek apskatīts reāli iegūstamais pārveidotās gāzes sastāvs.

Reāli iegūstamais pārveidotās gāzes sastāvs arī nav ņemts vērā, teorētiski aplūkojot etanola autotermiskās pārveidošanas reakciju (1.3) un pieņemot, ka viss ogleklis, kuru satur kurināmais, pārvēršas CO<sub>2</sub>, neveidojoties CO un CH<sub>4</sub> [1]. Darbā [1] ir noteikts, ka maksimālo termisko lietderības koeficientu (1.4), kas ir vienāds ar 93,7%, ir iespējams sasniegt pie termoneitrāliem nosacījumiem. Jāmin, ka, praksē pārveidotā gāze satur oglekļa oksīdu un arī

metānu, kā arī, pētot pārveidošanas procesu, jāņem vērā ķīmiskā līdzsvara veidošanas nosacījumi, kas šajā darbā nav ņemti vērā [1].

$$\eta_{th} = \frac{\dot{n}H_2 \cdot Q_{z H_2}^d}{\dot{n}C_2H_5OH \cdot Q_{z C_2H_5OH}^d} \cdot 100\% \quad (1.4)$$

Literatūras avotos ir atrodami ķīmisko pārveidošanas procesu modelēšanas un optimizācijas jomā veikti pētījumi, kur ir izmantoti empīriskie<sup>1</sup> modeļi [6, 18, 12]. Salīdzinot divas matemātiskās modelēšanas metodes pārveidošanas procesu modelēšanas un optimizācijas nolūkā: empīrisko un determinisko<sup>2</sup>, tika noteikts, ka empīriskais modelis vairumā gadījumu ir efektīvāks, vienkāršāks un noved pie labākiem rezultātiem nekā tas notiek, izmantojot determinisko metodi [18]. Empīrisko modeļu priekšrocība ir tā, ka ar to palīdzību var prognozēt un noteikt pārveidošanas procesa faktoru savstarpējas sakarības, kas ir grūti vai pat neiespējami, izmantojot determinētus modeļus [22]. Kā izriet no iepriekš veikto pētījumu apskata bioetanola ATR pārveidošanas procesa modelēšanas un optimizācijas veikšanai ir eksperimentālo datu un empīrisko modeļu trūkums. Tādēļ viens no svarīgākajiem šī darba uzdevumiem bija iegūt empīrisku modeli etanola ATR procesa optimizācijai.

### **Pārveidošanas procesu nevēlamie reakciju produkti**

Papildus galvenajām reakcijām procesa gaitā var notikt arī citas reakcijas – blakusreakcijas, tostarp arī metāna veidošanās. Metāns nenodara kurināmā elementam tādu kaitējumu kā oglekļa oksīds, taču tā veidošanās samazina udeņraža daudzumu, kas varētu kalpot par enerģijas nesēju kurināmā elementam, un līdz ar to metāna veidošanās ir nevēlama.

Nevēlams pārveidošanas procesa blakus efekts ir arī cietā oglekļa rašanās kvēpu veidā. Kvēpi nosēžas uz katalizatora virsmas, samazinot tā aktivitāti, traucējot gāzu plūsmai, un tādā veidā samazinot sistēmas lietderības koeficientu. Ja uz katalizatora virsmas sakrājas kvēpi, pie augstām temperatūrām tie var sākt degt, bojājot katalizatoru.

Pamatojoties uz nepilnībām apskatītajos izpētes darbos, kur netika noteikta faktoru vērtību ietekme uz nevēlamo reakcijas produktu rašanos un netika veikta procesa optimizācija, šie uzdevumi tika ietverti promocijas darba mērķos.

## **2. Etanola autotermiskās pārveidošanas termodinamiskā analīze**

Pētījuma veikšanai tika izveidots etanola ATR procesa sistēmas aprēķinu modelis ķīmisko procesu modelēšanas programmas „ChemCAD” vidē [17]. Izveidotais etanola ATR modelis ir balstīts uz ķīmiskā līdzsvara aprēķiniem, un tā izveidei iesākumā ir nepieciešams izvēlēties aprēķinos izmantojamus reaģentus un reakciju produktus. Etanola ATR procesa aprēķina modeļa izveidei tika izvēlēti šādi reaģenti un reakciju produkti:

- Reaģenti -  $C_2H_5OH$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ .
- Reakcijas produkti -  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ .

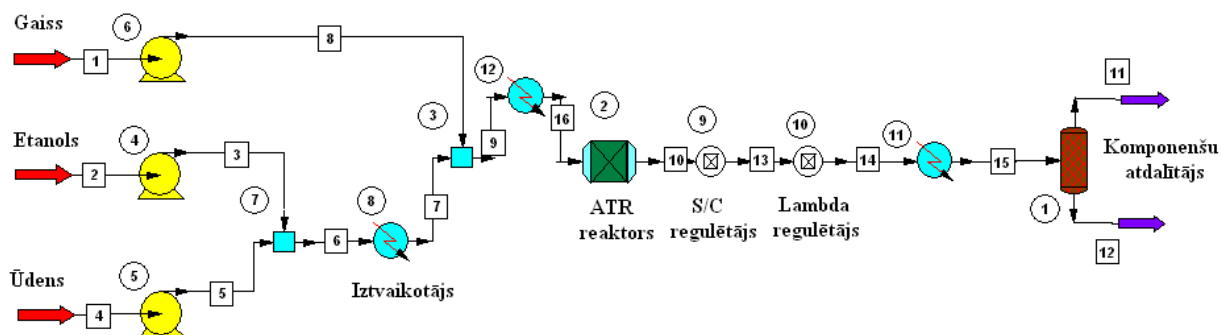
Izvēloties iekārtas un izvietojot tās nepieciešamajā secībā, tika izveidota etanola ATR sistēmas aprēķina modeļa shēma (2.1.att.), kas atbilst reālai pārveidotāja iekārtu sistēmai.

„ChemCAD” imitācijas programmā, nosakot ievadītās plūsmas (tālāk aprakstā attēlotas ar kārtas numuru figūriekavās - „{ }”) sastāvu, ir iespējams definēt tās daudzumu,

<sup>1</sup> Modelis, kur tiek izmantoti eksperimentālie dati. To lieto, kad process netiek līdz galam izskaidrots ar fizikālām vai ķīmiskām likumsakarībām [23]

<sup>2</sup> Determinētais vai teorētiskais modelis ir balstīts uz procesa mehānisma izpēti, kur sakarības starp atkarīgajiem un neatkarīgajiem mainīgajiem tiek izskaidrotas ar ķīmiskām vai fizikālām likumsakarībām [26]

temperatūru un spiedienu. Sūkņi, siltummaiņi, maisītāji, reaktori, regulētāji, komponentu atdalītāji un citi sistēmas elementi tiek definēti kā iekārtas (tālāk aprakstā attēloti ar kārtas numuru apaļajās iekavās - „()”). 2.1.attēlā ir parādīta etanola ATR procesa shēma, kurā etanols {2}, ūdens {4} un gaiss {1} tiek ievadīti sistēmā ar temperatūru + 20°C, un spiedienu 1 bar. Aprēķini tiek veikti atbilstoši 1 mol ievadītā etanola. Ūdens un gaisa ievadītie daudzumi tiek mainīti atkarībā no izvēlētajām S/C un  $\lambda$  vērtībām, izmantojot attiecīgos regulētājus – S/C regulētāju (9) vai  $\lambda$  regulētāju (10). Reaģentu ievadīšanai aprēķinu modeli tiek paredzēti sūkņi (4, 5, 6). Aprēķinā tika pieņemts, ka sistēmā nav spiediena zudumu un sūkņu lietderības koeficienti ir 1. Etanola un ūdens plūsmas sajaukšanai modelī tiek paredzēts sajaucējs (7), bet iztvaicēšanai - siltummainis (8). Pēc sajaukšanas ar gaisa plūsmu sajaucējā (3), gāzveida reaģentu uzkaršēšanai līdz ATR temperatūrai aprēķinā izmanto siltummaini (12). Uzkaršēta reaģentu plūsma tiek ievadīta ATR reaktorā (2), kurš tiek izmantots ATR reakciju imitācijai. Aprēķinā tiek paredzēts, ka siltummainī (11) pārveidotā gāze tiek atzvēta no ATR temperatūras līdz vidējai ūdens-gāzes aizvietošanas reaktora temperatūrai, kas pieņemta vienāda ar 350°C. Lai noteiktu sausās gāzes sastāvu {11}, no reakcijas produktu maisījuma tiek atdalīts ūdens {12} ar modeli lietotā komponentu atdalītāja (1) palīdzību.



2.1. att. Etanola ATR aprēķinu modeļa shēma

Visi elementi, kas ietilpa etanola ATR sistēmā, tika izmantoti Gibsa brīvās enerģijas minimizācijai un bija gāzveida stāvoklī, izņemot oglekli, kas tika definēts kā cieta viela ATR reaktora izplūdē. Aprēķinā kā oksidētājs tika izmantots gaiss un tajā esošais slāpekļis bija definēts kā inerta viela, kas nepiedalās reakcijās. Pārveidošanas reaktora aprēķiniem tika izvēlēts izotermiskais režīms, kas ļauj mainīt uzstādīto ATR procesa temperatūru.

Lai noteiktu etanola ATR procesa faktoru ietekmi uz reakcijas produktu sastāvu, tika izvēlēti sekojoši S/C,  $\lambda$ ,  $T_{ATR}$  un  $p$  vērtību diapazoni:

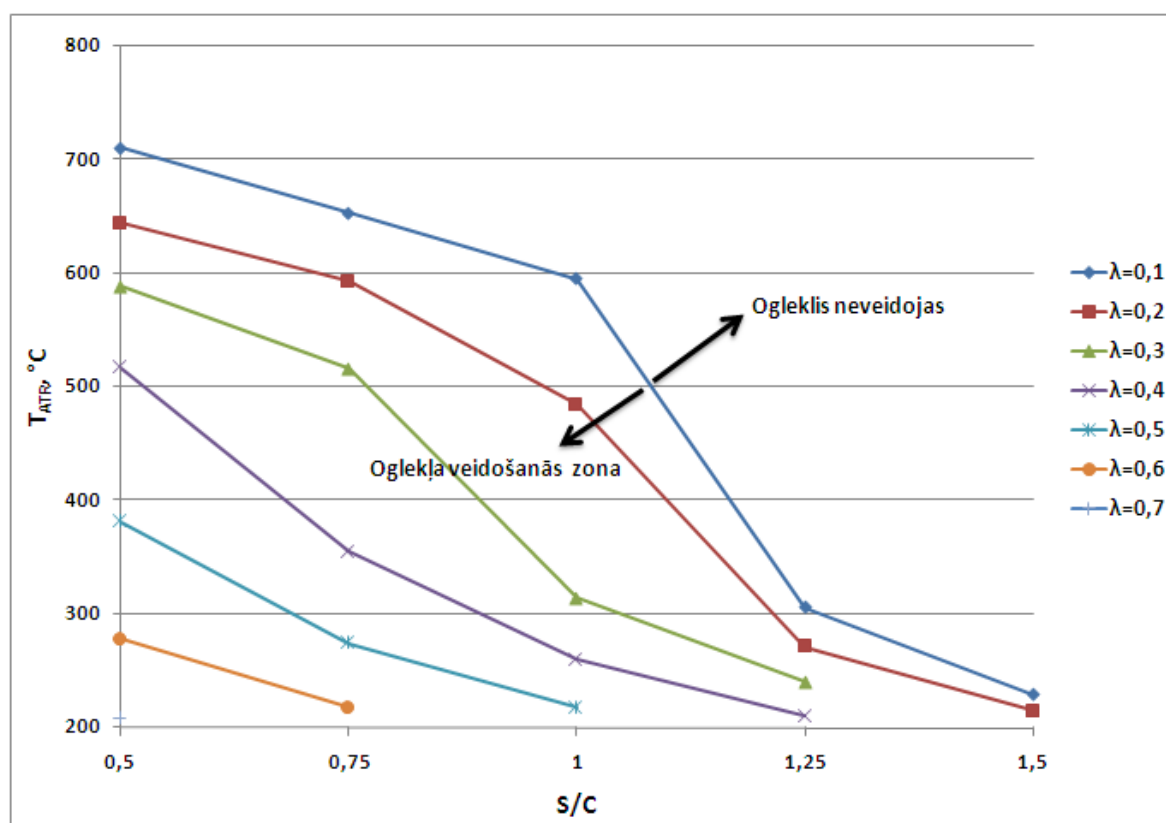
- $S/C = 0,5 - 5$ ;
- $\lambda = 0,1 - 0,7$ ;
- $T_{ATR} = 200 - 900^{\circ}\text{C}$ ;
- $p = 1 - 5$  bar (absolūtais spiediens).

Etanola ATR procesa faktoru vērtību robežas tika izvēlētas, pamatojoties uz ATR procesa jomā veiktajiem eksperimentālajiem un teorētiskajiem pētījumiem [1, 10, 24, 30, 32]. Termodinamiskajā analīzē tika apkopota un pētīta visu minēto faktoru ietekme uz etanola ATR procesu un apskatīto faktoru vērtību diapazoni tika izvēlēti pēc iespējas lielāki, lai varētu noteikt optimuma nosacījumus. Augstākā  $T_{ATR}$  faktora diapazona robeža izvēlēta, ņemot vērā to, ka ATR katalizatoru temperatūras nedrīkst sasniegt 1000°C, kas ir katalizatoru ražotāju noteiktais temperatūras ierobežojums, jo tas var bojāt katalizatora struktūru. Zemākā  $T_{ATR}$  faktora robeža ir pamatota ar to, ka pie aptuveni 200°C temperatūras sākas pārveidošanas reakcijas, respektīvi, sāk veidoties  $\text{H}_2$ . Izvēlētie faktoru vērtību diapazoni ir arī pārbaudīti veiktajos eksperimentos Fraunhofera Saules Energosistēmu institūtā [2, 20].

## Procesa faktoru ietekme uz oglekļa veidošanos

Ievērojot to, ka oglekļa veidošanās iespējamība ATR reaktorā pilnībā jāizslēdz, tika veikti aprēķini, lai analizētu, kā būtiskākie procesa faktori ietekmē oglekļa veidošanos, un lai noteiktu faktoru vērtību robežas, kas atdala apgabalus, kuros ogleklis veidojas, no apgabaliem, kuros neveidojas.

Lai noteiktu, kāda ir oglekļa veidošanās iespējamība ATR reaktorā, tika veikti aprēķini iepriekš minētajās etanola ATR procesa faktoru vērtību robežās un konstatēts, ka ogleklis apskatītajā  $\lambda$  vērtību diapazonā (0,1 - 0,7) veidojas tikai pie  $S/C \leq 1,5$  un  $T_{ATR} \leq 800^\circ\text{C}$ , kas tiek skaidrots ar to, ka, paaugstinot ūdens tvaika daudzumu sistēmā, var samazināt oglekļa veidošanās reakciju iespējamību [19]. Tādēļ apskatītais ATR procesa faktoru vērtību diapazons oglekļa veidošanās analīzei tika sašaurināts līdz sekojošām robežām:  $S/C = 0,5 - 1,5$ ;  $\lambda = 0,1 - 0,7$ ;  $T_{ATR} = 200 - 800^\circ\text{C}$  (2.2. att.).



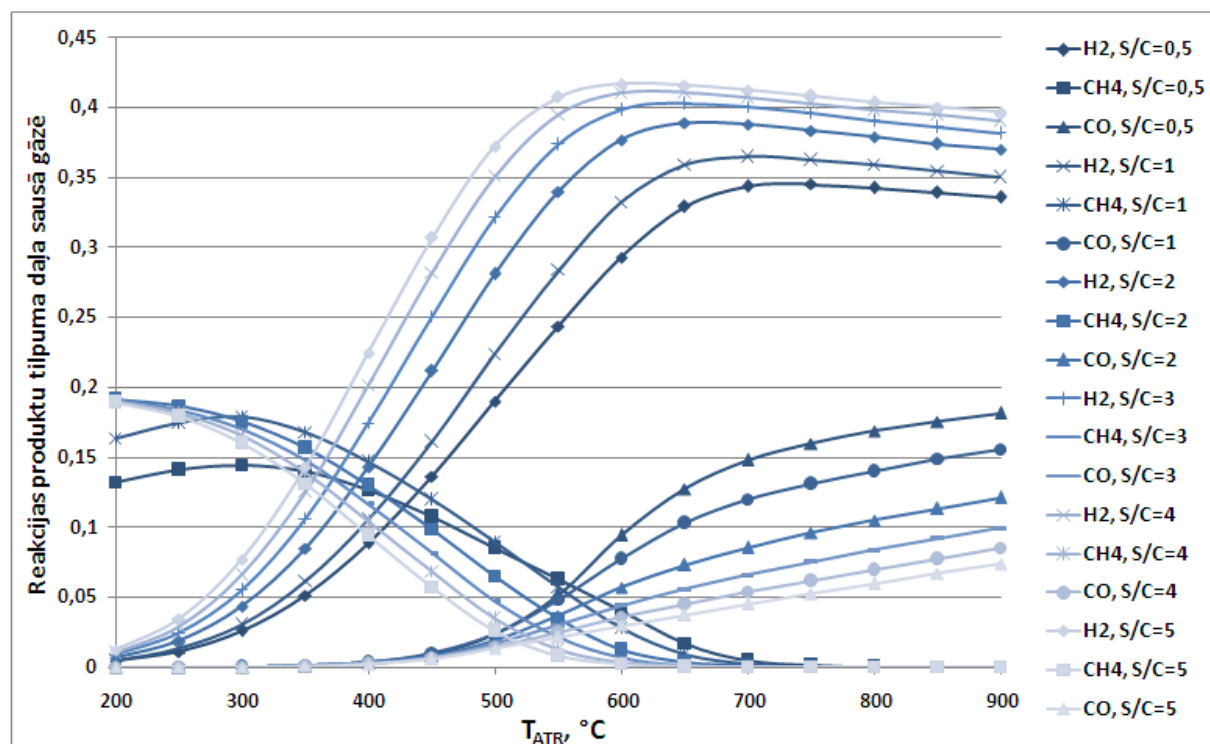
2.2. att. Oglekļa veidošanās zonas atkarībā no  $\lambda$ ,  $T_{ATR}$  un  $S/C$  vērtībām ( $p = 1,3$  bar)

2.2.attēlā attēlotās līknes ir iegūtas pie dažādām  $\lambda$  vērtībām un atdala oglekļa veidošanās zonas no zonām, kurās ogleklis neveidojas. No aprēķinu rezultātiem var secināt, ka  $\lambda$  vērtības pazemināšana sekmē oglekļa veidošanos. Lai izvairītos no oglekļa veidošanās etanola ATR reaktorā, pie  $S/C \leq 1$  ir jāizmanto  $T_{ATR} \geq 600^\circ\text{C}$  un  $\lambda \geq 0,3$ . Izmantojot  $S/C \geq 1$ , pie  $T_{ATR} \geq 500^\circ\text{C}$ ,  $\lambda$  vērtībai jābūt vismaz 0,2. No rezultātiem ir redzams, ka, lai izvairītos no oglekļa veidošanās, pie noteiktas  $\lambda$  vērtības, pazeminot  $T_{ATR}$ , ir jāpalielina  $S/C$  vērtība. Kopumā jāsecina, ka, lai izvairītos no oglekļa veidošanās, ir jāpalielina  $S/C$  vērtība,  $\lambda$  vērtība vai  $T_{ATR}$  vērtība.

## Temperatūras un tvaika-oglekļa attiecības ietekme uz reakcijas produktu sastāvu

Ūdeņraža, oglekļa oksīda un metāna koncentrācija reakcijas produktos tika analizēta teorētiski atkarībā no  $S/C$  un  $T_{ATR}$  faktoru vērtībām. Mainot  $S/C$  vērtību no 0,5 līdz 5, un  $T_{ATR}$

vērtību no 200°C līdz 900°C pie konstantas gaisa patēriņa koeficienta vērtības  $\lambda = 0,3$  (kas ir vidējā vērtība apskatītajā  $\lambda$  vērtību diapazonā) un pie  $p = 1,3$  bar tika iegūts ATR procesa reakcijas produktu sastāvs, kas attēlots 2.3. attēlā.



2.3. att. Reakcijas produktu sastāva izmaiņas atkarībā no  $T_{ATR}$  un  $S/C$  ( $\lambda = 0,3$ ;  $p = 1,3$  bar)

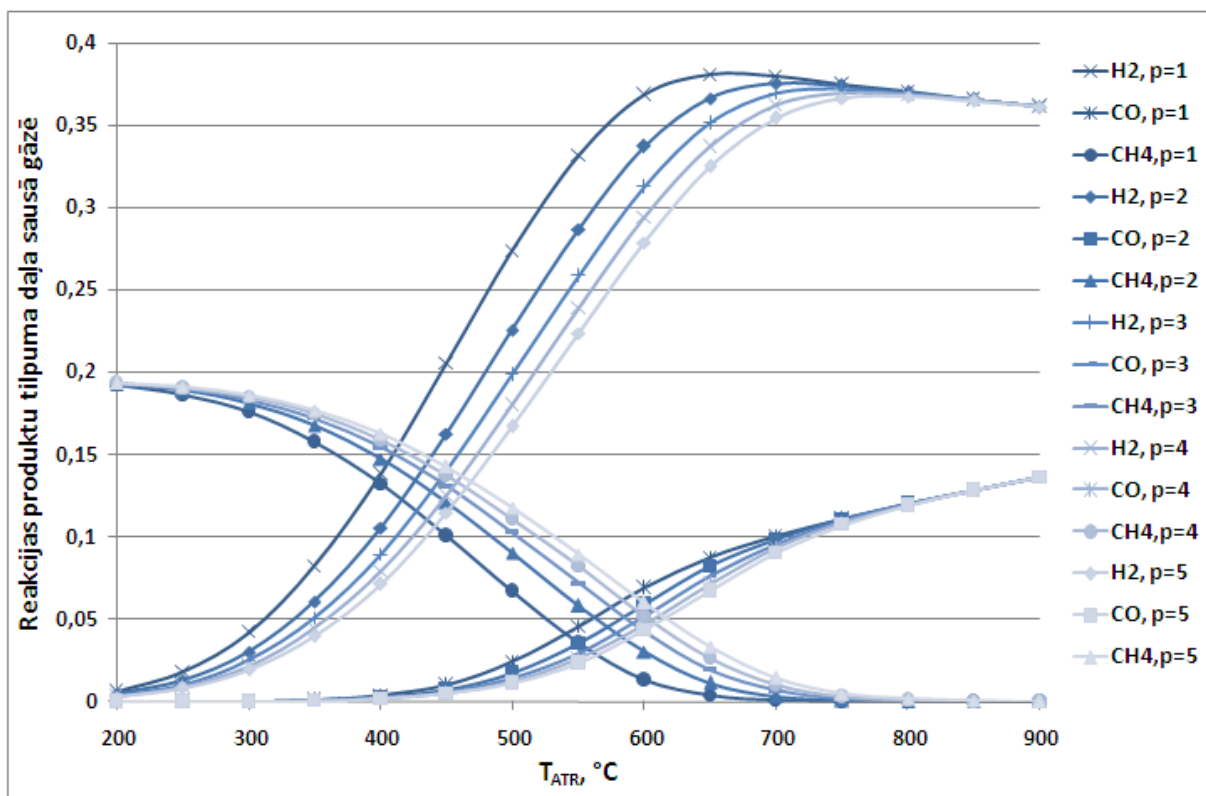
Ķīmiskā līdzsvara aprēķinu rezultāti (sk. 2.3. att.) parāda, ka, pieaugot  $S/C$  vērtībai pie nemainīgas  $T_{ATR}$  vērtības, palielinās  $H_2$  koncentrācija. Rezultāti (sk. 2.3. att.) parāda arī, ka tālāka  $T_{ATR}$  palielināšana virs optimālās vērtības pie noteiktas  $S/C$  vērtības noved pie  $H_2$  koncentrācijas samazināšanās.  $CO$  koncentrācija samazinās, pieaugot  $S/C$  vērtībām pie nemainīgas  $T_{ATR}$ , bet palielinās, pieaugot  $T_{ATR}$  pie noteiktas  $S/C$  vērtības (sk. 2.3. att.).  $CO$  ļoti niecīgos daudzumos veidojas līdz  $T_{ATR} = 400^\circ C$ , taču šajā temperatūru diapazonā ir relatīvi maza  $H_2$  koncentrācija reakcijas produktos un augsta  $CH_4$  koncentrācija. Aprēķinu rezultāti arī parāda, ka  $CH_4$  koncentrācija samazinās, palielinoties  $S/C$  un  $T_{ATR}$  vērtībām, jo pieaugot temperatūrai,  $CH_4$  veidošanās reakciju, kas ir endotermiskas, līdzsvars „pārvietojas” produktu virzienā, t.i. veidojas vairāk  $H_2$ . Tomēr tikai pie  $T_{ATR}$  vērtībām diapazonā no 600°C līdz 750°C un  $S/C$  vērtībām diapazonā no 2 līdz 5 ir novērojama ļoti zema  $CH_4$  koncentrācija. Pie  $T_{ATR}$  vērtībām lielākām par 750°C  $CH_4$  koncentrācija iegūtajā gāzē samazinās līdz nullei.

No aprēķina rezultātiem arī var novērot, ka  $H_2$ ,  $CO$  un  $CH_4$  koncentrāciju relatīvo izmaiņu lielums samazinās, palielinoties  $S/C$  vērtībai. Apskatītajā faktoru vērtību diapazonā lielākā  $H_2$  vērtība ir 0,42 tilpuma daļas sausā gāzē, kas var tikt iegūta pie  $S/C = 5$  un  $T_{ATR} = 600^\circ C$ .

### Spiediena ietekme uz reakcijas produktu sastāvu

Mainot  $p$  vērtību no 1 līdz 5 bar, un  $T_{ATR}$  no 200°C līdz 900°C, pie konstanta  $S/C = 1,5$  un  $\lambda = 0,3$  tika iegūts ATR procesa reakcijas produktu sastāvs, kas attēlots 2.4. attēlā. Aprēķinu rezultātā tika noteikts, ka pie noteiktas  $T_{ATR}$ , pieaugot spiedienam, samazinās  $H_2$  un  $CO$  koncentrācija reakcijas produktos, bet  $CH_4$  koncentrācija pieaug (sk. 2.4. att.).





2.4. att. Reakcijas produktu sastāva izmaiņas atkarībā no  $T_{ATR}$  un  $p$  ( $S/C = 1,5$ ;  $\lambda=0,3$ )

Rezultāti parāda arī to, ka spiedienam ir vērā ņemama ietekme uz reakcijas produktu sastāvu tikai pie  $T_{ATR} \leq 750^{\circ}\text{C}$ , līdz ar ko var secināt, ka spiediens teorētiski maz ietekmē etanola ATR pārveidošanas procesu temperatūru diapazonā virs  $700^{\circ}\text{C}$ , kur dominē ūdeņģaizes aizvietošanas reakcija, kuru spiediena izmaiņas praktiski neietekmē.

Lai novērtētu, kā  $S/C$  un  $\lambda$  faktoru vērtību palielināšana ietekmē spiediena iespaidu uz reakcijas produktu sastāvu atkarībā no temperatūras reaktorā, promocijas darba ietvaros tika veikti aprēķini, mainot  $T_{ATR}$  vērtību no  $200^{\circ}\text{C}$  līdz  $900^{\circ}\text{C}$  un  $p$  vērtības - no 1 bar līdz 5 bar. Rezultātā tika novērots, ka, palielinot  $S/C$  vērtību no 1,5 līdz 3, spiediena ietekmes raksturs uz reakcijas produktu sastāvu paliek tāds pats kā parādīts 2.4. attēlā, bet  $T_{ATR}$  vērtība, līdz kurai spiediens ietekmē reakcijas produktu sastāvu, samazinās no  $750^{\circ}\text{C}$  līdz  $700^{\circ}\text{C}$ . Palielinot gaisa patēriņa koeficientu no 0,3 līdz 0,5,  $T_{ATR}$  vērtība, līdz kurai spiediens ietekmē reakcijas produktu sastāvu, samazinās no  $750^{\circ}\text{C}$  līdz  $550^{\circ}\text{C}$ , kas liek secināt, ka spiediena ietekme uz reakcijas produktu sastāvu  $T_{ATR}$  vērtību diapazonā no  $600^{\circ}\text{C}$  līdz  $750^{\circ}\text{C}$  ir cieši atkarīga no izmantotajām  $S/C$  un  $\lambda$  vērtībām. Spiediena ietekme uz reakcijas produktu sastāvu ir relatīvi neliela, salīdzinot ar  $S/C$ ,  $T_{ATR}$  un  $\lambda$  vērtību ietekmi, tādēļ  $p$  netiek ietverts kā faktors optimizācijas aprēķinos.

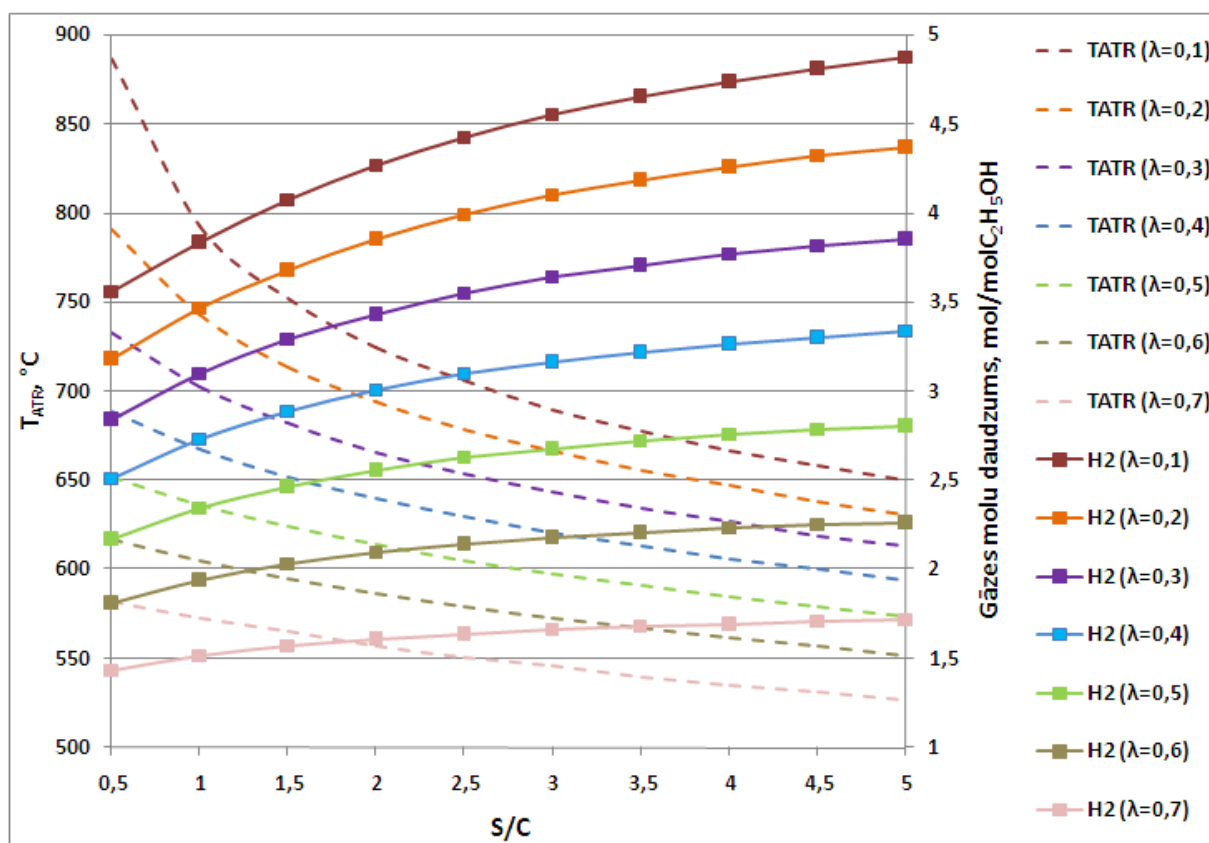
### Ūdeņģa iznākuma optimizācija

Lai noteiktu kāds ir  $\text{H}_2$  iznākuma optimums  $S/C$  vērtību diapazonā no 0,5 līdz 5 un  $\lambda$  vērtību diapazonā no 0,1 līdz 0,7 ir definēta šāda mērķa funkcija:

$$\frac{\dot{n}_{\text{H}_2}(T_{ATR}, S/C, \lambda)}{\dot{n}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \rightarrow \max, \quad (2.1)$$

Aprēķina mērķis ir atbilstoši katrai S/C un  $\lambda$  vērtībai, kas tiek secīgi mainītas augstāk norādītajā vērtību diapazonā, noskaidrot maksimālo ūdeņraža iznākuma vērtību un  $T_{ATR}$  vērtību, pie kuras tā tiek sasniegta.

2.5. attēlā ir parādītas mērķa funkcijas vērtības optimuma punktos (sekundārā y ass) un optimālā  $T_{ATR}$  vērtība (primārā y ass) pie noteiktām S/C un  $\lambda$  vērtībām visā apskatītajā to vērtību diapazonā. Var novērot, ka maksimālās  $H_2$  iznākuma vērtības palielinās un attiecīgās  $T_{ATR}$  vērtības samazinās, ja tiek paaugstināta S/C vērtība un pazemināta  $\lambda$  vērtība. Maksimālā ūdeņraža iznākuma vērtība, kas ir 4,87 mol/mol  $C_2H_5OH$ , aplūkotajā faktoru vērtību diapazonā, tiek sasniegta pie S/C = 5,  $\lambda = 0,1$  un pie  $T_{ATR} = 650^\circ C$ .



2.5. att.  $H_2$  iznākuma vērtības optimumi un attiecīgās  $T_{ATR}$  vērtības atkarībā no  $\lambda$  un S/C vērtībām ( $p = 1,3$  bar)

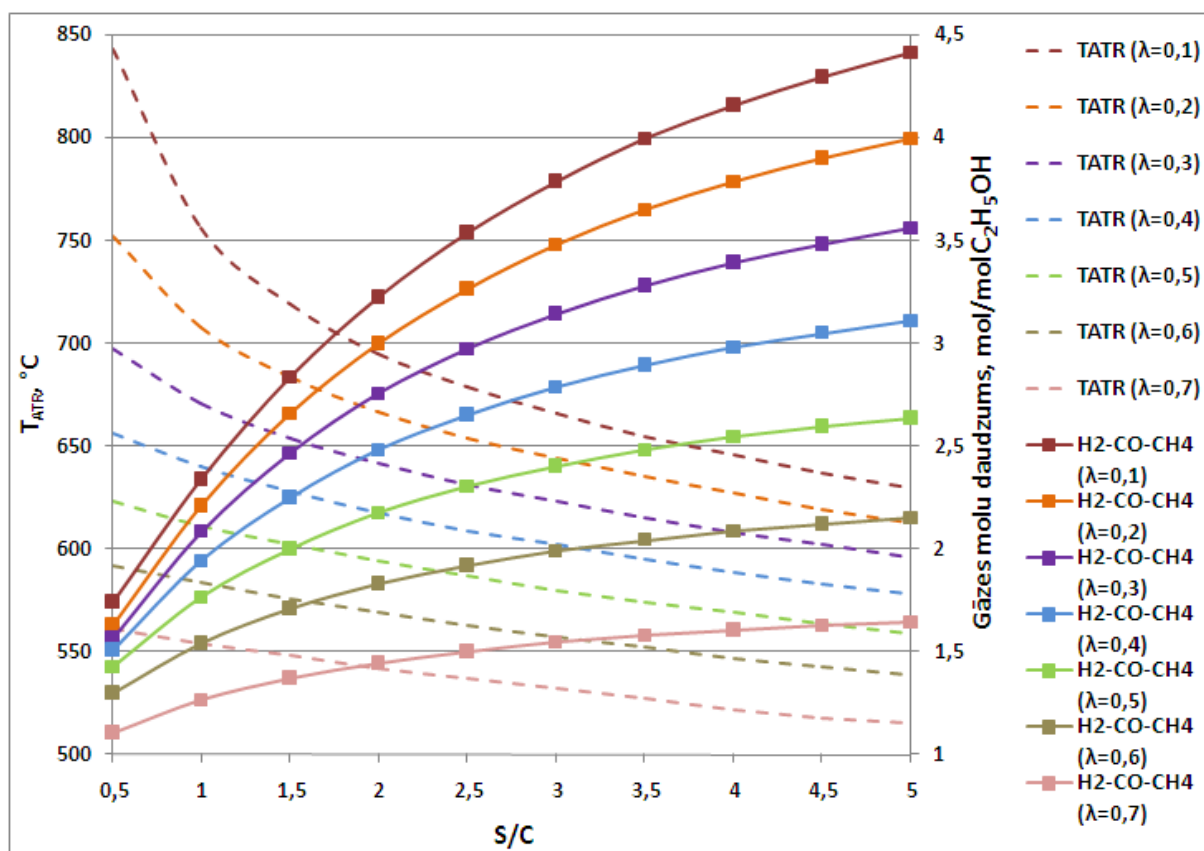
Tā kā līdztekus  $H_2$  iznākuma maksimizācijai ir arī svarīgi minimizēt CO un  $CH_4$  iznākumu reakcijas produktos, iekļaujot šos mērķus optimizācijas mērķa funkcijā, tiek iegūta sekojoša mērķa funkcija:

$$\frac{(\dot{n}H_2 - \dot{n}CO - \dot{n}CH_4)(T_{ATR}, S/C, \lambda)}{\dot{n}C_2H_5OH} \rightarrow \max, \quad (2.2)$$

2.6. attēlā ir parādītas mērķa funkcijas (2.2) maksimālās vērtības (sekundārā y ass) un attiecīgās  $T_{ATR}$  vērtības (primārā y ass) S/C vērtību diapazonā no 0,5 līdz 5 un  $\lambda$  vērtību diapazonā no 0,1 līdz 0,7.

Var novērot, ka līdzīgi kā  $H_2$  iznākuma optimizācijas gadījumā, ( $H_2$ -CO- $CH_4$ ) iznākuma optimuma vērtības palielinās un attiecīgā  $T_{ATR}$  vērtība samazinās, ja tiek paaugstināta S/C vērtība un pazemināta  $\lambda$  vērtība. Optimālās  $T_{ATR}$  vērtības ir zemākas par optimālajām  $T_{ATR}$  vērtībām  $H_2$  iznākuma optimuma punktu gadījumā, jo pie noteiktām S/C un  $\lambda$  vērtībām, paaugstinoties  $T_{ATR}$  vērtībai, palielinās CO koncentrācija reakcijas produktos.

Mērķa funkcijas maksimālā vērtība aplūkotajā faktoru vērtību diapazonā ir 4,41 mol/molC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (no tiem H<sub>2</sub> = 4,86 mol; CO = 0,42 mol; CH<sub>4</sub> = 0,03 mol), kas tiek iegūts pie T<sub>ATR</sub> = 630°C, S/C = 5 un pie λ vērtības = 0,1, kas atbilst minimālajai λ vērtībai aplūkotajā diapazonā.



2.6. att. (H<sub>2</sub>-CO-CH<sub>4</sub>) iznākuma vērtības optimumi un attiecīgās T<sub>ATR</sub> vērtības atkarībā no λ un S/C vērtībām (p = 1,3 bar)

Termodinamiskās analīzes rezultāti parādīja, ka, paaugstinot S/C faktoru vērtības pie nemainīgām T<sub>ATR</sub>, λ un p vērtībām, H<sub>2</sub> koncentrācija reakcijas produktos palielinās, bet CO un CH<sub>4</sub> koncentrācija reakcijas produktos samazinās. Palielinot λ faktora vērtību pie konstantām S/C, T<sub>ATR</sub> un p vērtībām, H<sub>2</sub>, CO un CH<sub>4</sub> koncentrācijas reakcijas produktos samazinās.

### Procesa lietderības koeficienta optimizācija

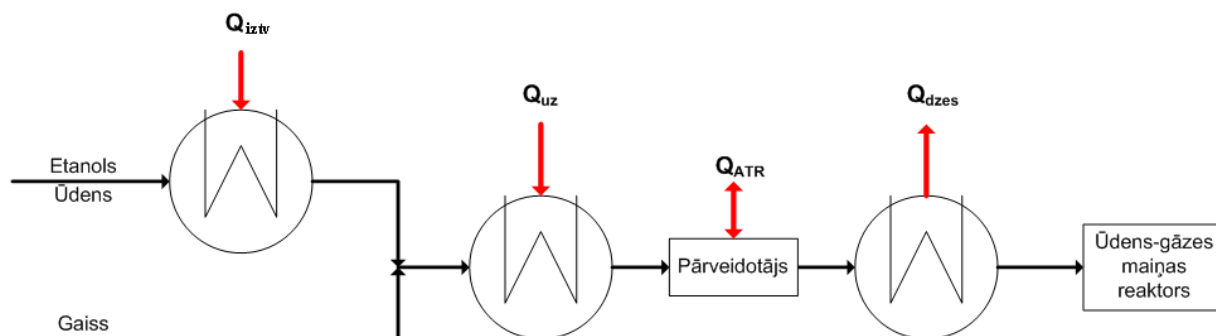
Ievērojot to, ka pārveidošanas procesa siltuma patēriņam ir nozīmīga loma ATR etanola pārveidošanas iekārtu sistēmu projektēšanā un ir zināms, ka S/C vērtības palielināšana sekmē ūdeņraža koncentrācijas palielināšanos, bet tajā pat laikā arī palielina siltuma daudzumu, kuru nepieciešams pievadīt ATR procesam, ir svarīgi optimizācijā iekļaut arī sistēmai nepieciešamā siltuma daudzuma vērtības.

ATR procesa siltuma patēriņš tika aprēķināts pēc (2.3) formulas un siltuma bilances aprēķina shēma ir parādīta 2.7. attēlā.

$$Q = Q_{iziv} + Q_{uz} + Q_{ATR} - Q_{dzes}, \quad (2.3)$$

kur Q – etanola ATR procesam nepieciešamais siltuma daudzums, kJ;

$Q_{iztv}$  – siltuma daudzums, kas nepieciešams etanola un ūdens uzsildīšanai no apkārtējās vides temperatūras līdz vārīšanās temperatūrai un iztvaikošanai, kJ;  
 $Q_{uz}$  – siltuma daudzums, kas nepieciešams etanola un ūdens tvaiku pārkarsēšanai no vārīšanās temperatūras līdz ATR temperatūrai  $T_{ATR}$  un siltuma daudzums, kas nepieciešams gaisa uzsildīšanai no apkārtējās vides temperatūras līdz  $T_{ATR}$ , kJ;  
 $Q_{ATR}$  – siltuma daudzums, kas rodas ATR reakciju rezultātā vai ir jāpievada ATR reaktoram, līdz ar ko  $Q_{ATR}$  var būt gan ar plus, gan ar mīnus zīmi, kJ;  
 $Q_{dzes}$  – siltuma daudzums, kas jānovada, dzesējot reakcijas produktus līdz nepieciešamajai temperatūrai, kJ.



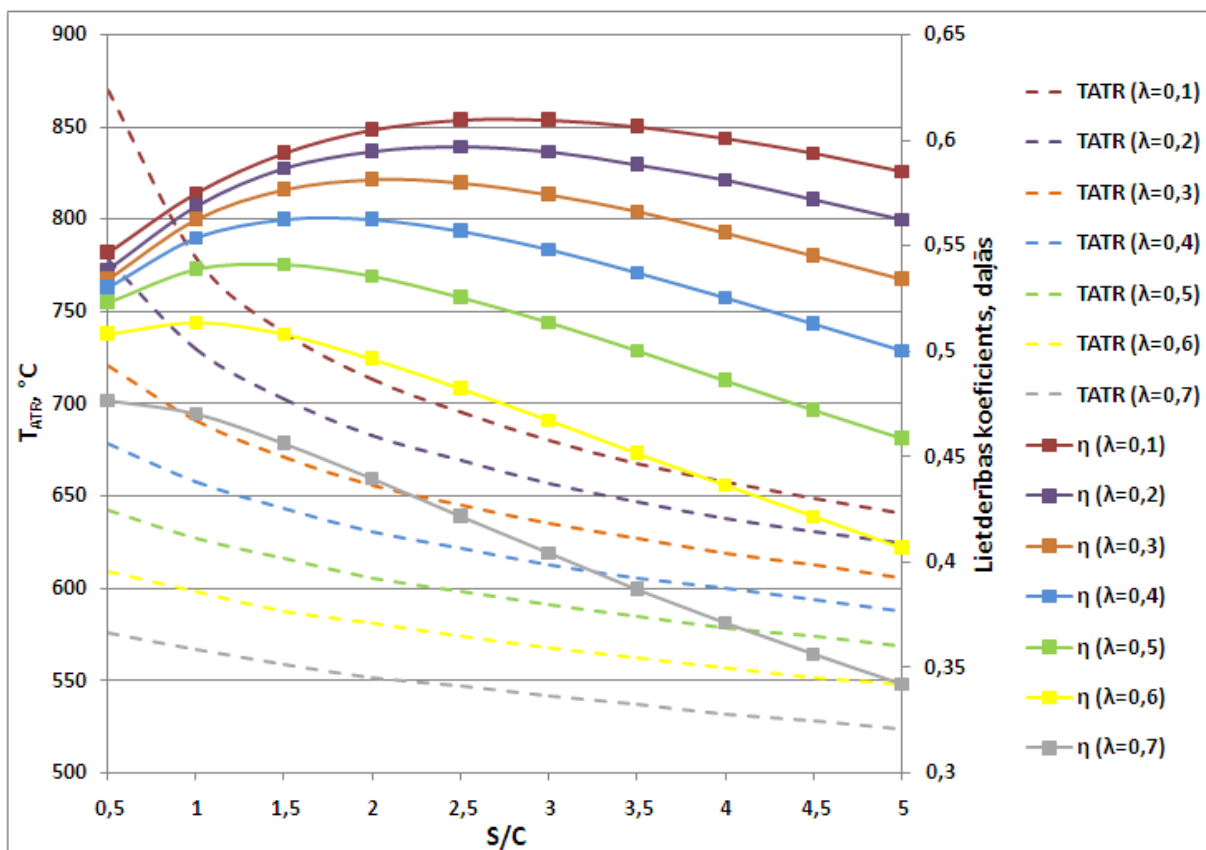
2.7. att. Etanola ATR siltuma bilances aprēķina shēma

Viens no svarīgākajiem pārveidošanas procesa darbības parametriem ir iegūtās ūdeņraža un pievadītās kopējās siltuma enerģijas attiecība, tādēļ optimizācijai tika izveidota šāda lietderības koeficienta  $\eta$  mērķa funkcija:

$$\eta = \frac{\dot{n}H_2(T_{ATR}, S/C, \lambda) \cdot Q_{z H_2}^d}{\dot{n}C_2H_5OH \cdot Q_{z C_2H_5OH}^d + Q(T_{ATR}, S/C, \lambda)} \rightarrow \max, \quad (2.4)$$

2.8. attēlā ir parādītas lietderības koeficienta optimumu vērtības (sekundārā y ass) un attiecīgās  $T_{ATR}$  vērtības (primārā y ass) atkarībā no  $S/C$  un  $\lambda$  vērtībām visā to apskatītajā diapazonā. Var novērot, ka maksimālā lietderības koeficienta vērtība pie nemainīgas  $S/C$  vērtības palielinās, samazinot  $\lambda$  vērtību. Lietderības koeficienta vērtību ietekmē arī  $S/C$  faktora vērtības, un pie noteiktas  $\lambda$  vērtības var noteikt optimālo  $S/C$  vērtību, pie kuras tiek iegūta maksimālā lietderības koeficienta vērtība. Samazinot  $\lambda$  vērtības, optimālā  $S/C$  vērtība palielinās. No 2.8. attēla var secināt, ka, jo mazākas  $S/C$  vērtības, jo mazāka  $\lambda$  vērtības ietekme uz  $\eta$ . Optimālās  $T_{ATR}$  vērtības, palielinot  $S/C$  un  $\lambda$  vērtības, samazinās.

Visaugstāko lietderības koeficientu aplūkotajā faktoru vērtību diapazonā  $\eta = 0,61$  var iegūt, izmantojot sekojošus faktoru vērtību diapazonus:  $\lambda = 0,1$ ,  $S/C = 2,5 - 3$ ,  $T_{ATR} = 680 - 695^\circ\text{C}$ . Pie šādiem nosacījumiem var iegūt  $4,5 \text{ molH}_2/\text{molC}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CO} = 0,78 \text{ mol/molC}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4 = 0,03 \text{ mol/molC}_2\text{H}_5\text{OH}$  un nepieciešamā pievadītā siltuma daudzums sistēmai  $Q$  ir  $464 \text{ kJ/molC}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

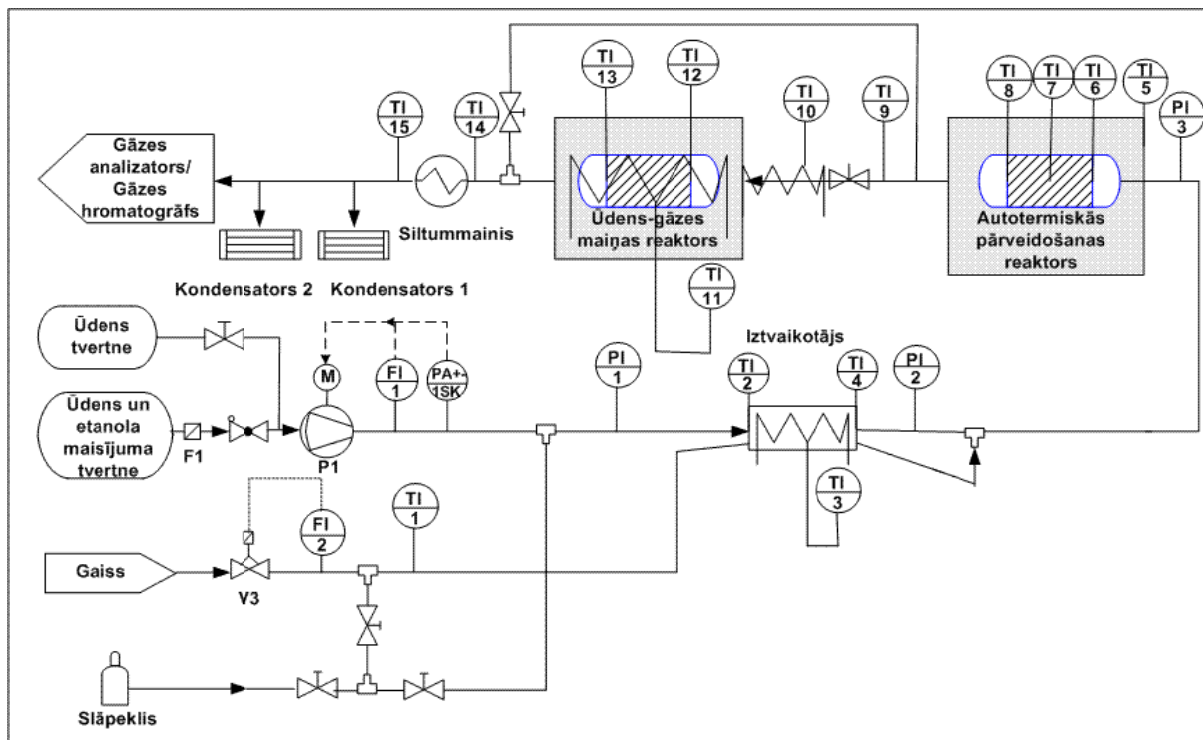


2.8. att. Lietderības koeficienta vērtību optimumi un attiecīgās  $T_{ATR}$  vērtības atkarībā no  $\lambda$  un  $S/C$  ( $p = 1,3$  bar)

$S/C$  vērtības, kas ir lielāka par trīs izmantošana nav pamatota, jo  $S/C$  vērtības palielināšana palielina procesam nepieciešamo siltuma un ūdens daudzumu, bet  $S/C$  faktora vērtību samazināšana zem 1,5, atkarībā no izmantotajām  $\lambda$  un  $T_{ATR}$  vērtībām, var veicināt oglekļa veidošanos ATR katalizatorā. Veicot aprēķinus ķīmiskā līdzsvara apstākļiem, tika noteikts, ka  $T_{ATR}$  vērtību diapazons, kurā teorētiski varētu iegūt maksimālo  $H_2$  koncentrāciju un minimālās  $CO$  un  $CH_4$  koncentrācijas ir  $650^\circ C - 750^\circ C$  (sk. 2.3. att.), un līdz ar to šādu temperatūru diapazonu būtu nepieciešams aplūkot eksperimentālajos etanola ATR pētījumos. Savukārt, ievērojot  $S/C$  ietekmi uz lietderības koeficientu, optimālā  $S/C$  vērtība varētu atrasties diapazonā no 0,5 līdz 2,5. Ievērojot iepriekš norādīto  $S/C$  un  $T_{ATR}$  vērtību diapazonus, kā arī procesa optimālo vērtību atkarību no gaisa patēriņa koeficienta un nepieciešamību izslēgt oglekļa veidošanos, var secināt, ka eksperimentālo izpēti ir lietderīgi veikt  $\lambda$  vērtību diapazonā no aptuveni 0,2 līdz 0,4.

### 3. Etanola autotermiskā pārveidošanas procesa eksperimentālā izpēte, datu ieguve un analīze

Eksperimentālo datu ieguvei tika izmantota bioetanola autotermiskās pārveidošanas testa iekārta, kuras detalizēta shēma parādīta 3.1. attēlā. Vienā tvertnē atradās ūdens, kas tika izmantots kā siltumnesējs sistēmas uzsilšanas un dzesēšanas laikā, bet otra tvertne atbilstoši nepieciešamajai  $S/C$  attiecībai tika papildīta ar bioetanola-ūdens maisījumu, kas tika izmantots autotermiskās pārveidošanas procesa laikā kā kurināmais.



3.1. att. Eksperimentālās iekārtu sistēmas shēma

Kurināmā maisījums vai ūdens ar sūkņa (P1) palīdzību tika iesūknēts elektriski uzsildāmā iztvaikotājā. Ar spiediena devējiem (PI/1) un (PI/2), kas bija uzstādīti pirms un pēc iztvaikotāja, tika kontrolētas spiediena izmaiņas, kas savukārt liecināja par sūkņa darbību, kā arī par autotermiskās pārveidošanas reaktorā un ūdens-gāzes maiņas reaktorā notiekošo procesu stabilitāti un spiediena zudumiem. Spiediena izmaiņu novērošanai autotermiskās pārveidošanas reaktorā reaģentu ieplūšanas vietā papildus tika uzstādīts manometrs (PI/3). Iztvaikotājā iztvaicēts etanola-ūdens maisījums pirms ievades autotermiskās pārveidošanas reaktorā tika sajaukts ar gaisu, kura padeves daudzums tika regulēts ar gaisa plūsmas regulatora (V3) palīdzību. Gaisa vadam atrodies saskarē ar iztvaikotāju, gaisa plūsma tika uzsildīta, izmantojot iztvaikotāja siltumu. Siltuma zudumu mazināšanai apkārtējā vidē iztvaikotājs, autotermiskās pārveidošanas reaktors un ūdens-gāzes maiņas reaktors tika izolēti ar siltumizolācijas materiālu. Bioetanola-ūdens maisījumam sajaucoties ar gaisu autotermiskās pārveidošanas reaktorā, notika oksidēšanas process, kura rezultātā radās pārveidotā gāze un izdalījās siltums. Izejošā karstā gāze, kuras temperatūra bija apmēram 700°C, varēja plūst vai nu uz ūdens-gāzes maiņas reaktoru un tad uz siltummaini vai uzreiz uz siltummaini, kur tā tika atdzesēta līdz aptuveni 20°C.

Ūdens tvaika un sausās gāzes atdalīšanai izejošajā gāzē, kas bija nepieciešams, jo tālāk gāze tika ievadīta gāzes analizatorā un gāzes hromatogrāfā, kuri ir ļoti jutīgi pret ūdens klātbūtni gāzē, tika izmantoti divi kondensatori. Sistēmas uzsilšanai un atdzesēšanai tika izmantoti slāpeklis un ūdens, tādēļ starp ūdens un bioetanola-ūdens maisījuma tvertnēm tika uzstādīts ventilis un kurināmā padeves vadā aiz sūkņa un pie gaisa vada tika pieslēgta slāpekļa pievade. Procesā tika izmantots slāpeklis, jo tas ir inerts pret procesiem, kas notika eksperimentālajā sistēmā un inerts pret vielām, kas tika izmantotas sistēmā. Eksperimenta laikā vairākās vietās eksperimentālajā sistēmā tika kontrolētas temperatūras izmaiņas un temperatūras mērīšanas vietas ir redzamas 3.1. attēlā.

## Eksperimentu rezultāti

Pārveidotās gāzes sastāva, kas iegūts eksperimentu laikā salīdzinājums ar to, kas iegūts, izmantojot ķīmiskā līdzsvara aprēķinu rezultātus pie dažādām S/C un  $\lambda$  vērtībām, ir

attēlots 3.1. tabulā. Izmantojot eksperimentu rezultātus, katrai S/C vērtībai diapazonā no 0,5 līdz 2,5 un katrai eksperimentālo datu kopai, kas iegūta vienā eksperimenta posmā (dienā) tika aprēķinātas vidējās  $\lambda$  un  $T_{ATRiz}$  vērtības, un tās tika salīdzinātas ar vērtībām, kas tika aprēķinātas, izmantojot ķīmiskā līdzsvara aprēķinu modeli (sk. 2.1. att.).

3.1. tabula

Eksperimentāli iegūto un ar ķīmiskā līdzsvara aprēķinu modeli noteikto gāzes sastāva vērtību salīdzinājums

	S/C=0,5; $\lambda=0,24$ ; $T_{ATRiz}=702^{\circ}\text{C}$ ; $p=1,20$ bar		S/C=1; $\lambda=0,27$ ; $T_{ATRiz}=697^{\circ}\text{C}$ ; $p=1,25$ bar		S/C=1,5; $\lambda=0,34$ ; $T_{ATRiz}=699^{\circ}\text{C}$ ; $p=1,27$ bar		S/C=2; $\lambda=0,29$ ; $T_{ATRiz}=695^{\circ}\text{C}$ ; $p=1,26$ bar		S/C=2,5; $\lambda=0,30$ ; $T_{ATRiz}=700^{\circ}\text{C}$ ; $p=1,15$ bar	
	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.	Eksp.	Teor.
$\text{H}_{2\text{ATR}}$	36,26	38,59	38,54	39,16	36,42	34,87	37,62	39,34	35,57	39,60
$\text{CO}_{\text{ATR}}$	16,75	17,08	13,08	12,93	8,80	9,08	7,93	8,57	8,39	7,48
$\text{CO}_{2\text{ATR}}$	8,01	8,03	10,98	11,03	12,13	13,18	14,39	14,14	13,92	14,95
$\text{CH}_{4\text{ATR}}$	0,49	0,78	0,26	0,37	0,32	0,10	0,13	0,10	0,18	0,05
$\text{N}_{2\text{ATR}}$	39,35	35,51	38,19	36,52	37,81	42,77	38,63	37,85	42,59	37,93

Kā var novērot no 3.1.tabulas, eksperimentu laikā pie visām S/C vērtībām, izņemot S/C = 1,5, sasniegtās ūdeņraža koncentrācijas vērtības bija zemākas par vērtībām, kas iegūtas ķīmiskā līdzsvara aprēķinu rezultātā.  $\text{CO}_{\text{ATR}}$  un  $\text{CO}_{2\text{ATR}}$  eksperimentālās un teorētiskās vērtības atšķiras mazāk, nekā tas tika novērots  $\text{H}_{2\text{ATR}}$  vērtību gadījumā. Rezultāti norāda uz to, ka pārveidošanas procesa reakcijas sasniedz ķīmisko līdzsvaru vai ir tuvu tam, un līdz ar to procesa izpētē ir pamatoti izmantot termodinamisko analīzi, kā arī uz to, ka eksperimentālos datus ir pamatoti izmantot regresijas vienādojumu izveidei.

#### 4. Eksperimentālo datu apstrāde un regresijas analīze

Nodaļas mērķis ir, izmantojot iegūtos eksperimentālos datus, analizēt neatkarīgo mainīgo - etanola ATR procesa faktoru ietekmi uz pārveidošanas procesā iegūtās gāzes sastāvu, izveidot regresijas vienādojumus, kas apraksta  $\text{H}_2$ , CO un  $\text{CH}_4$  koncentrāciju pārveidotajā gāzē un procesa faktoru sakarības funkcionālo formu, un ļauj veikt minēto vielu veidošanās analīzi. Regresijas vienādojumi tika lietoti, lai atrastu optimālās etanola ATR procesa faktoru vērtības, pie kurām var iegūt maksimālo ūdeņraža koncentrāciju.

##### Regresijas vienādojumu izveide

Lai regresijas analīzē ņemtu vērā visas iespējamās faktoru ietekmes uz atkarīgajiem mainīgajiem, ieskaitot arī faktoru mijiedarbības efektus, eksperimentālo datu sakarību noteikšanai un regresijas modeļa izveidei visu trīs atkarīgo mainīgo, t.i.  $\text{H}_{2\text{ATR}}$ ,  $\text{CO}_{\text{ATR}}$  un  $\text{CH}_{4\text{ATR}}$  gadījumā tika izmantots otrās pakāpes polinoms, kuru vispārīgā formā var attēlot ar vienādojumu (4.1) [13]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^n \beta_j X_j + \sum_{j=1}^n \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{j<l}^n \beta_{ij} X_i X_j, \quad (4.1)$$

kur  $Y$  - ar regresijas modeli iegūtais pazīmes  $\bar{Y}$  novērtējums;



- $\beta_0$  - regresijas funkcijas koeficients, brīvais loceklis;
- $\beta_j$  - lineārās sakarības regresijas funkcijas koeficients;
- $\beta_{jj}$  - koeficients pirms locekļiem otrajā pakāpē;
- $\beta_{ij}$  - koeficients pirms mijiedarbības locekļiem;
- $X_i X_j$  - neatkarīgie mainīgie.

Darbā regresijas modeļu izveidei tika izmantota pakāpeniskās izslēgšanas metode, izmantojot pilnās polinomu formas. Datu apstrāde tika veikta ar datu statistiskās apstrādes programmu „StatgraphicsPlus” [35].

$H_{2ATR} = f(x_i)$ , regresijas faktoru vērtību diapazons norādīts 4.1. tabulā. Regresijas modeļa koeficientu apkopojums, kas ietver tikai statistiski nozīmīgos locekļus atkarīgajam mainīgajam  $H_{2ATR}$  ir parādīts 4.2. tabulā.

4.1. tabula

$H_{2ATR}$  regresijas faktoru vērtību diapazons

Faktori	Vērtību diapazons
S/C	0,5-2,5
$\lambda$	0,20-0,34
p, bar	0,13-0,40
$T_{ATRie}$ , °C	231-360
$T_{ATR}$ , °C	641-782
$GHSV_{ATR}$ , h <sup>-1</sup>	14 830-33 341

4.2. tabula

Ūdeņraža koncentrācijas ( $H_{2ATR}$ ) regresijas modeļa koeficientu vērtības (modelis izveidots no 146 datu punktiem; P-vērtības < 0,01 visiem faktoriem)

Regresijas modeļa loceklis	Koeficients	Koeficienta standartkļūda	t-testa faktiskā vērtība ( $t_{tab} = 2,61$ )
Brīvais loceklis	-72,43	8,18	-8,85
$GHSV_{ATR} \times T_{ATRie}$	$-3,92 \times 10^{-6}$	$5,47 \times 10^{-7}$	-7,18
$GHSV_{ATR} \times T_{ATR}$	$1,99 \times 10^{-6}$	$2,34 \times 10^{-7}$	8,47
$\lambda^2$	-124,33	13,37	-9,30
$\lambda \times S/C$	23,85	3,30	7,24
P	22,20	3,84	5,77
$p \times GHSV_{ATR}$	$-8,53 \times 10^{-4}$	$1,46 \times 10^{-4}$	-5,86
$S/C^2$	-1,86	0,26	-7,12
$T_{ATRie}$	0,85	0,06	13,27
$T_{ATRie}^2$	$-9,31 \times 10^{-4}$	$7,43 \times 10^{-5}$	-12,53
$T_{ATRie} \times T_{ATR}$	$-2,87 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-5}$	-10,32

Lai pārbaudītu izveidotā regresijas modeļa atbilstību eksperimentāliem datiem, tika veikta dispersijas analīze, kuras rezultāti attēloti ANOVA tabulā, ietverot arī pārējos statistiskos rādītājus, kas parādīti 4.3. tabulā. Faktiskā F vērtība (4.3. tab.) tika salīdzināta ar kritisko F vērtību pie nozīmības līmeņa 0,01. Ņemot vērā, ka iegūtais F kritērijs ir ievērojami lielāks par kritisko F vērtību (sk. 4.3. tab.), var secināt, ka iegūtais modelis labi apraksta eksperimentālos datus ar 99% ticamības varbūtību. Koriģētā  $R^2$  vērtība 90,7% (sk. 4.3. tab.) rāda, ka tikai 9,3% no atkarīgā mainīgā izmaiņām netiek aprakstīti ar izveidoto modeli. Modeļa atbilstība eksperimentāliem datiem tika pārbaudīta arī grafiski (4.1. att.), kur katra



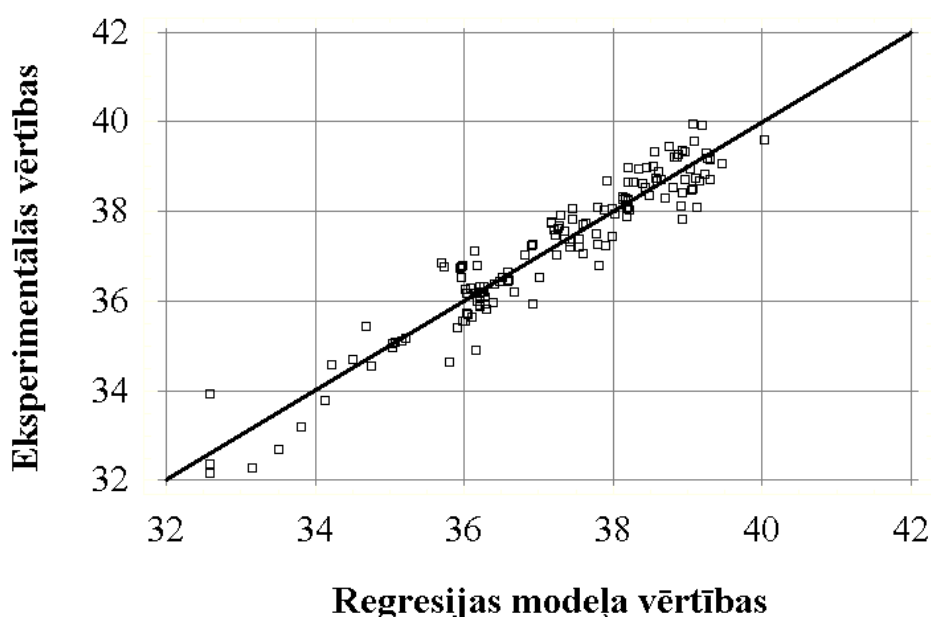
$H_{2ATR}$  eksperimentāli iegūtā vērtība tika vizuāli salīdzināta ar  $H_{2ATR}$  vērtību, kas aprēķināta ar modeļa palīdzību. Kā redzams 4.1. attēlā, ir vērojama pietiekami laba atbilstība starp abām kopām. Tas nozīmē, ka izveidotais modelis ir lietojams  $H_{2ATR}$  koncentrācijas aprēķiniem, kā arī tās izmaiņu prognozēm.

4.3. tabula

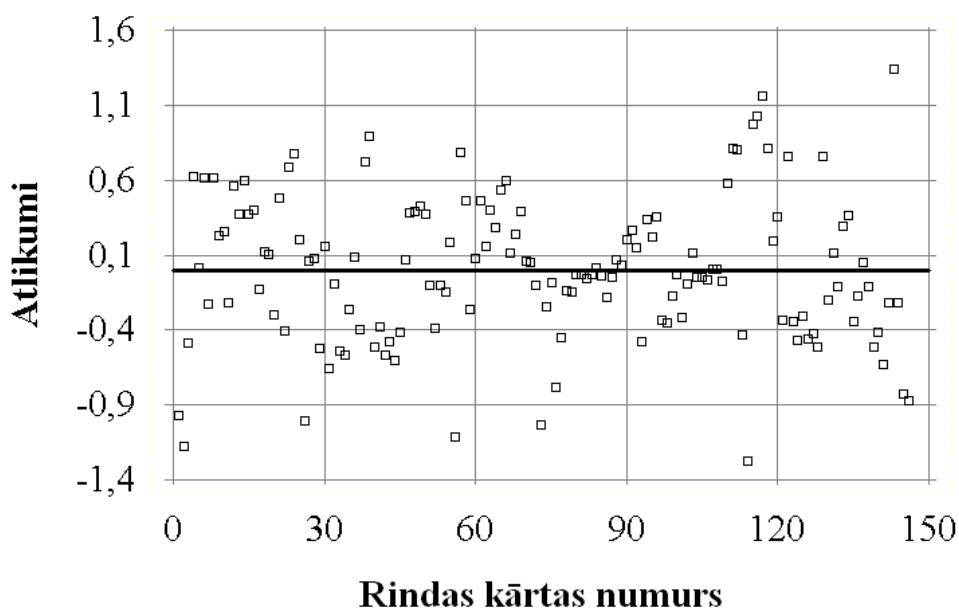
ANOVA un pārējo statistisko rādītāju kopsavilkums  $H_{2ATR} = f(x_i)$  regresijas vienādojumam

	Noviržu kvadrātu summa	Brīvības pakāpju skaits	Dispersija	Faktiskā F vērtība	Kritiskā F vērtība (P=0,01)	Koriģētais $R^2$ , %	DW
Modelis	358,54	10	35,85	141,89	2,46	90,7	1,44
Atlikumi	34,11	135	0,25				
Kopā	392,65	145					

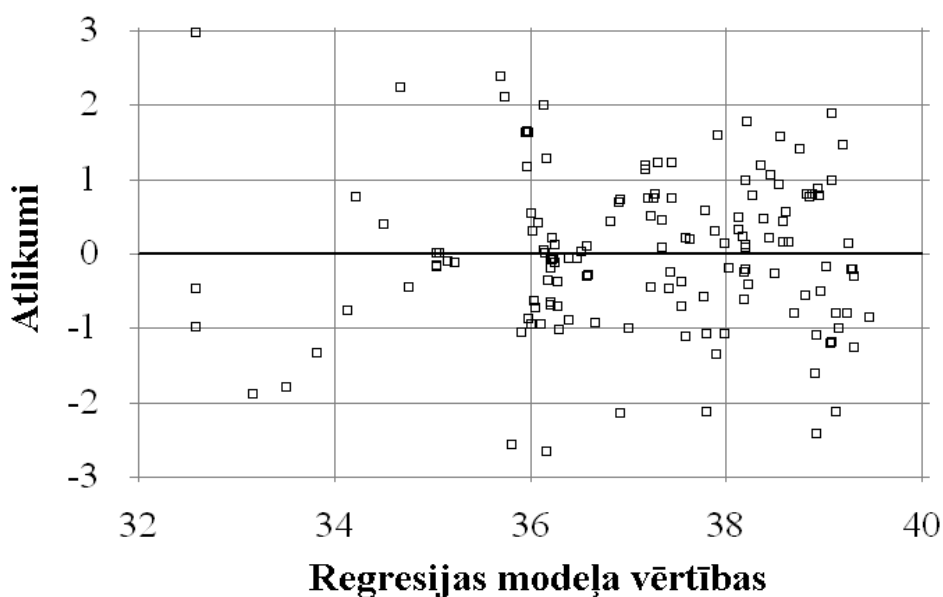
Atlikumu autokorelācija esamība tika pārbaudīta, izmantojot DW kritēriju. DW kritērija vērtība modelim ir lielāka par 1,4 (sk. 4.3. tab.), kas parāda, ka atlikumu sadalījumā nav novērojama nopietna autokorelācija. Autokorelācijas iespējamība tika pārbaudīta arī grafiski (4.2. att.). Attēls parāda atlikumu sadalījumu atbilstoši rindas kārtas numuram datu kopā (mērījumi ir sakārtoti hronoloģiskā secībā), kur var vizuāli novērot, ka tas varētu atbilst normālā sadalījuma likumam, kā arī nav novērojama autokorelācija un heteroskedativitāte. Attēlojot modeļa atlikumus atbilstoši ar regresijas modeli aprēķinātām ūdeņraža koncentrācijas vērtībām (4.3. att.), tika noteikts, ka nav novērojama heteroskedativitāte. Heteroskedativitāte netika novērota, attēlojot arī modeļa atlikumus atbilstoši regresijas modelī esošajiem faktoriem.



4.1. att. Eksperimentāli iegūto un ar modeļa palīdzību aprēķināto ūdeņraža koncentrācijas vērtību salīdzinājums (koriģētais  $R^2 = 90,7\%$ )



4.2. att. Ūdeņraža koncentrācijas regresijas modeļa atlikumu sadalījums atbilstoši rindas kārtas numuram datu kopā (mērījumi ir sakārtoti hronoloģiskā secībā)



4.3. att. Ūdeņraža koncentrācijas regresijas modeļa atlikumu sadalījums atbilstoši regresijas modeļa vērtībām

$CO_{ATR} = f(x_i)$  regresijas modelis tika veidots, izmantojot pakāpeniskās izslēgšanas metodi, kā tas tika veikts arī  $H_{2ATR} = f(x_i)$  regresijas vienādojuma veidošanas gadījumā.  $CO_{ATR} = f(x_i)$  regresijas faktoru vērtību diapazons norādīts 4.4. tabulā. Regresijas modeļa koeficientu apkopojums, kas ietver tikai statistiski nozīmīgos locekļus atkarīgajam mainīgajam  $CO_{ATR}$  ir parādīts 4.5. tabulā.

4.4. tabula

$CO_{ATR}$  regresijas faktoru vērtību diapazons

Faktori	Vērtību diapazons
S/C	0,5-2,5

$\lambda$	0,24-0,34
p, bar	0,13-0,40
$T_{ATRie}$ , °C	253-360
$T_{ATR}$ , °C	706-782
$GHSV_{ATR}$ , h <sup>-1</sup>	14 830-33 341

4.5. tabula

Oglekļa oksīda koncentrācijas ( $CO_{ATR}$ ) regresijas modeļa parametru novērtējums (modelis izveidots no 144 datu punktiem; P-vērtības < 0,01 visiem faktoriem)

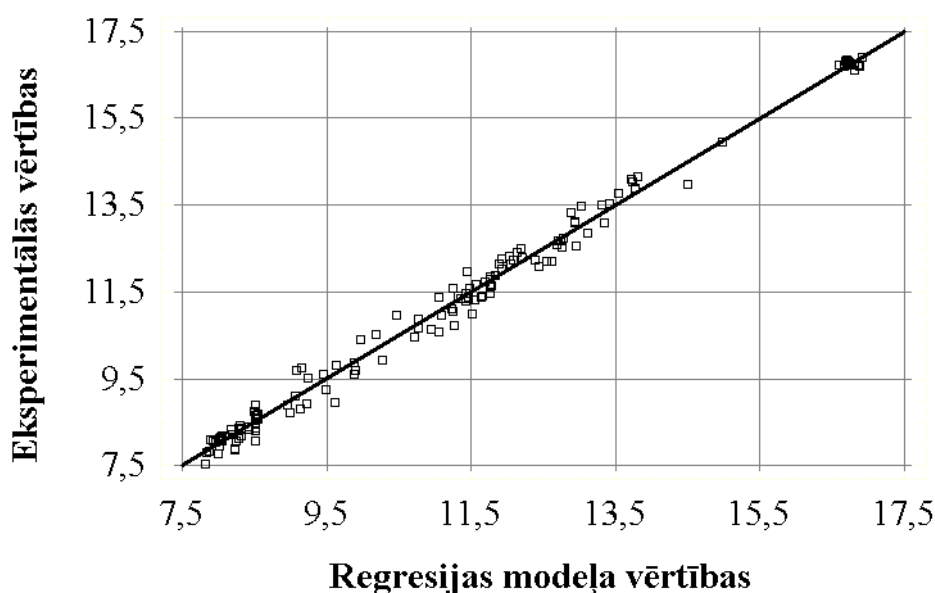
Regresijas modeļa loceklis	Koeficients	Koeficienta standartklūda	t-testa faktiskā vērtība ( $t_{tab}=2,62$ )
Brīvais loceklis	158,85	10,15	15,65
$GHSV_{ATR}^2$	$-1,36 \times 10^{-8}$	$2,80 \times 10^{-9}$	-4,85
$GHSV_{ATR} \times T_{ATRie}$	$1,47 \times 10^{-6}$	$3,84 \times 10^{-7}$	3,82
$GHSV_{ATR} \times T_{ATR}$	$-2,63 \times 10^{-6}$	$3,11 \times 10^{-7}$	-8,43
$\lambda$	-779,62	69,77	-11,17
$\lambda \times GHSV_{ATR}$	0,009	$6,47 \times 10^{-4}$	13,67
$\lambda \times S/C$	19,90	7,32	2,72
$\lambda \times T_{ATRie}$	0,30	0,07	4,19
$\lambda \times T_{ATR}$	0,65	0,07	9,58
p	-260,96	30,52	-8,55
$p \times GHSV_{ATR}$	0,001	$1,55 \times 10^{-4}$	9,43
$p \times T_{ATR}$	0,27	0,04	6,62
S/C	-11,94	1,72	-6,93
$S/C^2$	2,13	0,26	8,10
$S/C \times p$	15,76	1,46	10,80
$S/C \times GHSV_{ATR}$	$-3,58 \times 10^{-4}$	$3,22 \times 10^{-5}$	-11,15
$T_{ATRie}^2$	$7,05 \times 10^{-4}$	$6,37 \times 10^{-5}$	11,06
$T_{ATRie} \times T_{ATR}$	$6,74 \times 10^{-4}$	$5,44 \times 10^{-5}$	-12,39

Modeļa atbilstība tika pārbaudīta, izmantojot faktisko F vērtību, un, ņemot vērā, ka iegūtais F kritērijs ir ievērojami lielāks par kritisko F vērtību, var secināt, ka iegūtais modelis ir adekvāts un apraksta eksperimentālos datus ar 99% ticamības varbūtību (sk. 4.6. tab.). Koriģētā  $R^2$  vērtība 99,1% rāda (sk. 4.6. tab.), ka mazāk par 1% no atkarīgā mainīgā izmaiņām netiek aprakstīti ar izveidoto modeli. Modeļa atbilstība eksperimentāliem datiem tika pārbaudīta arī grafiski (4.4. att.), kur ir vērojama pietiekami laba atbilstība starp abām kopām. Tas nozīmē, ka izveidotais modelis ir lietojams  $CO_{ATR}$  koncentrācijas aprēķiniem, kā arī tā izmaiņu prognozēm.

4.6. tabula

ANOVA un pārējo statistisko rādītāju kopsavilkums  $CO_{ATR} = f(x_i)$  regresijas vienādojumam

	Noviržu kvadrātu summa	Brīvības pakāpju skaits	Dispersija	Faktiskā F vērtība	Kritiskā F vērtība (P=0,01)	Koriģētais $R^2$ , %	DW
Modelis	1045,39	17	61,49	942,35	2,11	99,1	1,68
Atlikumi	8,22	126	0,07				
Kopā	1053,61	143					



4.4. att. Eksperimentāli iegūto un ar modeļa palīdzību aprēķināto oglekļa oksīda koncentrācijas vērtību salīdzinājums (koriģētais  $R^2 = 99,1\%$ )

$CH_{4ATR} = f(x_i)$  regresijas faktoru vērtību diapazons norādīts 4.7. tabulā. Regresijas modeļa koeficientu apkopojums, kas ietver tikai statistiski nozīmīgos locekļus atkarīgajam mainīgajam  $CH_{4ATR}$  ir parādīts 4.8. tabulā.

4.7. tabula

$CH_{4ATR}$  regresijas faktoru vērtību diapazons

Faktori	Vērtību diapazons
S/C	0,5-2,5
$\lambda$	0,20-0,32
p, bar	0,13-0,40
$T_{ATRie}$ , °C	231-360
$T_{ATR}$ , °C	641-782
$GHSV_{ATR}$ , h <sup>-1</sup>	14 830-33 341

4.8. tabula

Metāna koncentrācijas ( $CH_{4ATR}$ ) regresijas modeļa parametru novērtējums (modelis izveidots no 135 datu punktiem; P-vērtības < 0,01 visiem faktoriem)

Regresijas modeļa loceklis	Koeficients	Koeficienta standartklūda	t-testa faktiskā vērtība ( $t_{tab}=2,62$ )
Brīvais loceklis	29,33	2,88	10,18
$GHSV_{ATR}^2$	$-1,74 \times 10^{-9}$	$3,00 \times 10^{-10}$	-5,80
$\lambda$	69,29	12,50	5,55
$\lambda \times GHSV_{ATR}$	$3,75 \times 10^{-4}$	$5,21 \times 10^{-5}$	7,21
$\lambda \times T_{ATR}$	-0,10	0,02	-6,00
p	-34,70	5,67	-6,12
p x $GHSV_{ATR}$	$1,08 \times 10^{-4}$	$2,29 \times 10^{-5}$	4,70
p x $T_{ATR}$	0,04	0,007	5,48
S/C	-3,56	0,76	-4,66
$S/C^2$	0,17	0,03	6,43

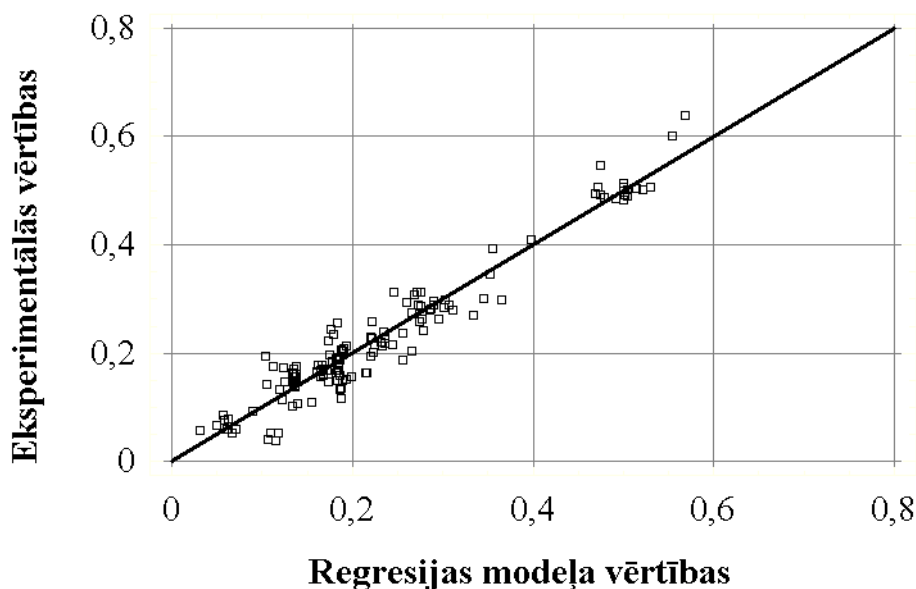
S/C x p	1,40	0,23	6,07
S/C x GHSV <sub>ATR</sub>	-2,82x10 <sup>-5</sup>	4,00x10 <sup>-6</sup>	-7,03
S/C x T <sub>ATR</sub>	0,004	9,40x10 <sup>-4</sup>	4,63
T <sub>ATRie</sub>	-0,15	0,01	-10,05
T <sub>ATRie</sub> <sup>2</sup>	7,81x10 <sup>-5</sup>	7,27x10 <sup>-6</sup>	10,74
T <sub>ATRie</sub> x T <sub>ATR</sub>	1,36x10 <sup>-4</sup>	2,01x10 <sup>-5</sup>	6,77
T <sub>ATR</sub>	-0,03	0,004	-6,96

Faktiskā F vērtība (4.9. tab.) tika salīdzināta ar kritisko F vērtību pie nozīmības līmeņa 0,01. Ņemot vērā, ka iegūtais F kritērijs ir lielāks par kritisko F vērtību, var secināt, ka iegūtais modelis labi apraksta eksperimentālos datus ar 99% ticamības varbūtību (sk. 4.9. tab.). Koriģētā R<sup>2</sup> vērtība 92,5% rāda (sk. 4.9. tab.), ka mazāk par 8% no atkarīgā mainīgā izmaiņām netiek aprakstīti ar izveidoto modeli. Modeļa atbilstība eksperimentāliem datiem tika pārbaudīta arī grafiski (4.5. att.), kur ir vērojama laba atbilstība starp abām kopām. Tas nozīmē, ka izveidotais modelis ir lietojams CH<sub>4</sub>ATR koncentrācijas aprēķiniem, kā arī tā izmaiņu prognozēm.

4.9. tabula

ANOVA un pārējo statistisko rādītāju kopsavilkums CH<sub>4</sub>ATR = f(x<sub>i</sub>) regresijas vienādojumam

	Noviržu kvadrātu summa	Brīvības pakāpju skaits	Dispersija	Faktiskā F vērtība	Kritiskā F vērtība (P=0,01)	Koriģētais R <sup>2</sup> , %	DW
Modelis	2,09	16	0,13	104,69	2,16	92,5	1,44
Atlikumi	0,15	118	0,001				
Kopā	2,24	134					



4.5. att. Eksperimentāli iegūto un ar modeļa palīdzību aprēķināto metāna koncentrācijas vērtību salīdzinājums (koriģētais R<sup>2</sup> = 92,5%)

DW kritērija vērtība oglekļa oksīda un metāna koncentrācijas modeļiem ir lielāka par 1,4 (sk. 4.6. tab., 4.9. tab.), kas parāda, ka atlikumu sadalījumos nav novērojama nopietna autokorelācija un tas tika pārbaudīts arī grafiski. Attēlojot modeļu atlikumus atbilstoši ar regresijas modeļiem aprēķinātām gāzes koncentrācijas vērtībām, tika noteikts, ka nav

novērojama heteroskedativitāte. Heteroskedativitāte netika novērota, attēlojot arī modeļu atlikumus atbilstoši regresijas modelī esošo faktoru vērtībām.

## Skausta regresija

No regresijas modeļu analīzes tika novērots, ka faktoru ietekme uz neatkarīgajiem mainīgajiem atsevišķos gadījumos nesakrīt ar teorētiskajiem ķīmiskā līdzsvara aprēķiniem, kas skaidrojama ar iespējamo multikolinearitāti starp faktoriem, kas varēja rasties eksperimentu veikšanas gaitā. Multikolinearitātes novēršanai, neizslēdzot korelējošus faktorus, darbā tika lietota skausta (angl. *ridge*) regresija. Lai noteiktu, cik lielā mērā multikolinearitāte ietekmē regresijas modeļu koeficientu noteikšanu ar mazāko kvadrātu metodi, tika aprēķinātas šo koeficientu dispersijas pieauguma koeficientu (VIF) vērtības. VIF mēra kombinēto atkarības efektu starp regresijas modeļa locekļiem un atkarīgā mainīgā izmaiņu. VIF vērtības, kas ir augstākas par 10, nemazina iegūto regresijas modeļu vērtību un piemērotību atkarīgo mainīgo aprēķinos, taču var ievērojami apgrūtināt optimizāciju.

Skausta regresijas parametrs (4.11. tab.) skausta regresijas veikšanai tika izvēlēts ar apsvērumu, lai neviena no regresijas vienādojuma koeficientu VIF vērtībām nepārsniegtu vērtību 10. 4.10. tabula rāda ūdeņraža koncentrācijas skausta regresijas vienādojuma locekļu koeficientus un attiecīgās VIF vērtības. Regresijas faktoru vērtību diapazons norādīts 4.1. tabulā.

4.10. tabula

Ūdeņraža koncentrācijas ( $H_{2ATR}$ ) skausta regresijas locekļu koeficienti (modelis izveidots no 146 datu punktiem)

Regresijas modeļa loceklis	Koeficients	VIF
Brīvais loceklis	36,32	
$GHSV_{ATR} \times T_{ATRie}$	$2,80 \times 10^{-7}$	5,4
$GHSV_{ATR} \times T_{ATR}$	$1,13 \times 10^{-7}$	3,1
$\lambda^2$	-58,74	2,9
$\lambda \times S/C$	6,09	5,8
P	15,09	5,0
$p \times GHSV_{ATR}$	$-2,51 \times 10^{-4}$	9,4
$S/C^2$	-0,18	4,6
$T_{ATRie}$	0,02	2,2
$T_{ATRie}^2$	$-4,92 \times 10^{-5}$	4,7
$T_{ATRie} \times T_{ATR}$	$-2,00 \times 10^{-5}$	9,3

Salīdzinot ar skausta regresijas palīdzību iegūtos regresijas locekļu koeficientus (sk. 4.10.tab.) un sākotnējo regresijas vienādojumu (sk. 4.2. tab.), var secināt, ka katra faktora ietekmes uz atkarīgo mainīgo tendenci, izmantojot skausta regresiju, neietekmē citu regresijas locekļu vērtības, kā tas tika novērots sākotnējā regresijas vienādojumā (sk. 4.2. tab.). Pārbaudot kā faktoru izmaiņas ietekmē atkarīgā mainīgā izmaiņas tika konstatēta šo izmaiņu tendenču atbilstība teorētiskajiem aprēķiniem.

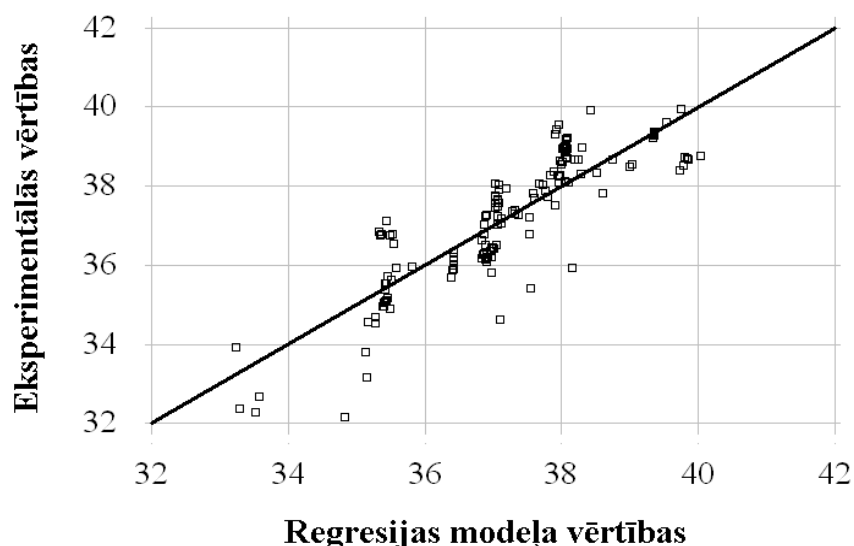
Koriģētā  $R^2$  vērtība 69,7% rāda (4.11. tab.), ka aptuveni 30% no atkarīgā mainīgā izmaiņām netiek aprakstīti ar izveidoto modeli. Modeļa atbilstība eksperimentāliem datiem tika pārbaudīta arī grafiski (4.6. att.), kur ir vērojama pietiekami laba atbilstība starp abām kopām, lai izveidoto modeli lietotu  $H_{2ATR}$  koncentrācijas aprēķiniem, kā arī tā izmaiņu prognozēm. Skausta regresija samazina  $R^2$  vērtību, jo apzināti tiek ieviesta kļūda, kas ir skausta parametrs, bet tas tiek darīts, lai mazinātu multikolinearitātes ietekmi uz faktoru

koeficientu vērtībām, kas ir svarīgāk, lai iegūtu optimizācijai lietojamu regresijas vienādojumu.

4.11. tabula

Statistisko rādītāju kopsavilkums  $H_{2ATR} = f(x_i)$  skausta regresijas vienādojumam

	Skausta regresijas parametrs	Vidējā absolūtā kļūda	Novērojuma standartkļūda	Koriģētais $R^2$ , %	DW
Modelis	0,016	0,65	0,86	69,7	0,79



4.6. att. Eksperimentāli iegūto un ar skausta regresijas modeļa palīdzību aprēķināto ūdeņraža koncentrācijas vērtību salīdzinājums (koriģētais  $R^2 = 69,7\%$ )

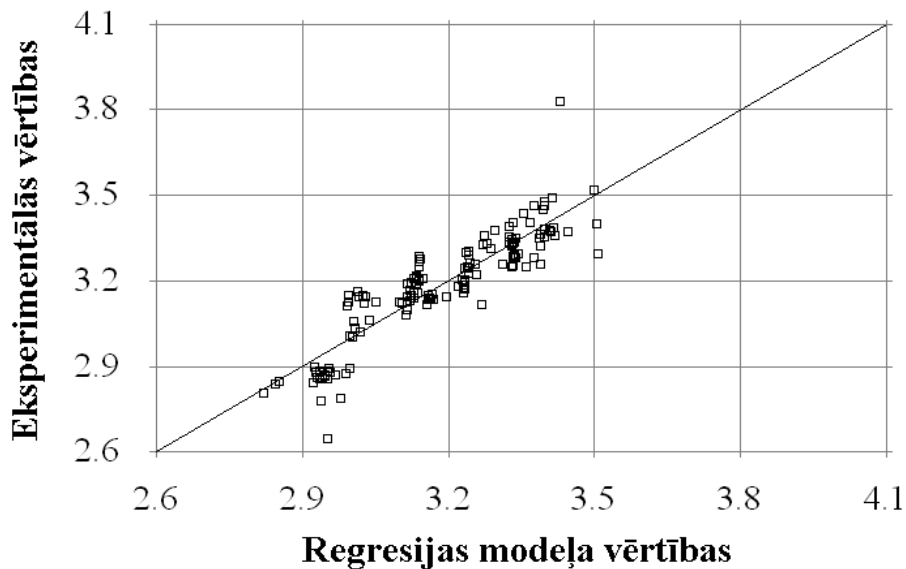
Līdzīgi ar skausta regresijas analīzi tika iegūts regresijas modelis, kas nosaka sakarību starp ūdeņraža iznākuma vērtību  $H_2'_{ATR}$  (2.1) kā atkarīgo mainīgo un sekojošiem faktoriem:  $GHSV_{ATR}$ ,  $\lambda$ ,  $S/C$ ,  $p$ ,  $T_{ATR}$ ,  $T_{ATRie}$ . Ūdeņraža iznākuma vērtības katram eksperimenta rezultātam tika aprēķinātas, izmantojot atomu bilances aprēķinus. 4.12. tabula parāda ūdeņraža iznākuma regresijas vienādojuma locekļu koeficientus un attiecīgās VIF vērtības. Regresijas faktoru vērtību diapazons norādīts 4.1. tabulā.

4.12. tabula

Ūdeņraža iznākuma skausta regresijas locekļu koeficienti (modelis izveidots no 146 datu punktiem)

Regresijas modeļa loceklis	Koeficients	VIF
Brīvais loceklis	3,06	
$GHSV_{ATR}$	$1,39 \times 10^{-10}$	2,3
$GHSV_{ATR}^2$	$-7,23 \times 10^{-11}$	3,5
$GHSV_{ATR} \times T_{ATR}$	$-1,14 \times 10^{-10}$	2,1
$\lambda$	1,66	3,1
$\lambda^2$	-8,84	3,7
$\lambda \times S/C$	-0,79	6,0
$\lambda \times T_{ATR}$	$7,33 \times 10^{-4}$	1,3
$p$	0,87	4,5

$p^2$	-0,70	6,9
$p \times T_{ATRie}$	0,004	6,8
$p \times GHSV_{ATR}$	$-1,91 \times 10^{-6}$	5,8
$S/C^2$	-0,02	4,5
$T_{ATRie}^2$	$-6,03 \times 10^{-6}$	1,6
$T_{ATRie} \times T_{ATR}$	$-1,38 \times 10^{-6}$	1,4



4.7. att. Eksperimentāli iegūto un ar skausta regresijas modeļa palīdzību aprēķināto ūdeņraža iznākuma vērtību salīdzinājums (koriģētais  $R^2 = 76,1\%$ )

4.13. tabula

Statistisko rādītāju kopsavilkums  $H_2'_{ATR} = f(x_i)$  skausta regresijas vienādojumam

	Skausta regresijas parametrs	Vidējā absolūtā kļūda	Novērojuma standartkļūda	Koriģētais $R^2$ , %	DW
Modelis	0,015	0,062	0,088	76,1	0,83

Koriģētā  $R^2$  vērtība 76,1% rāda (4.13. tab.), ka modelis atbilst eksperimentāliem datiem, kas tika pārbaudīts arī grafiski (4.7. att.). Kā redzams attēlā (4.7. att.), ir vērojama pietiekami laba korelācija starp abām kopām. Tas nozīmē, ka izveidotais modelis ir lietojams ūdeņraža iznākuma aprēķiniem, kā arī tā izmaiņu prognozēm.

### Autotermiskā pārveidošanas procesa optimizācija

Optimizējot autotermiskās pārveidošanas reaktora darbību, par mērķi tika uzstādīta iegūtā ūdeņraža koncentrācijas maksimizācija (4.2). Optimizācijas mērķa sasniegšanai tika izmantota iegūtā skausta regresija (4.10. tab.). Skausta regresijas faktoru vērtību diapazons parādīts 4.1. tabulā.

Optimizācijas mērķa funkciju var definēt sekojoši:

$$\left. \begin{aligned} H_{2ATR}(x_i) &\rightarrow \max \\ d_i &\leq x_i \leq D_i \\ i &= 1, n \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

kur  $x_i$  – mērķa uzdevuma faktori;



- minimālā faktora vērtība;
- maksimālā faktora vērtība.

Lai aprēķinātu šo uzdevumu, tika lietota Lagranža nenoteikto koeficientu metode, kuras pamatā ir nosacījuma mērķa funkciju pārveidošana beznosacījuma mērķa funkcijā. Optimizācijas aprēķins tika veikts, izmantojot „MS Excel Solver” rīku, kas bija pilnībā piemērots šī uzdevuma risinājumam.

Optimizācijas rezultātā, tika noteikti optimālie bioetanolā ATR procesa faktori, pie kuriem apskatītajā faktoru vērtību diapazonā var tikt iegūta maksimālā ūdeņraža koncentrācija. Iegūto optimālo faktoru vērtību salīdzinājums ar vērtībām, kas iegūtas, izmantojot teorētiskus ķīmiskā līdzsvara aprēķinus, ir parādīts 4.14. tabulā. Ķīmiskā līdzsvara aprēķinos, izmantojot iegūtās optimālās S/C,  $\lambda$  un p vērtības, tika noteikta  $T_{ATR}$  vērtība, pie kuras var tikt iegūta maksimālā ūdeņraža koncentrācija.

Maksimālā ūdeņraža koncentrācijas vērtība 42% un ūdeņraža iznākuma vērtība 3,8 mol/mol  $C_2H_5OH$  tiek iegūtas pie  $S/C = 2,5$ ;  $\lambda = 0,20$ ;  $p = 0,4$  bar,  $T_{ATRie} = 231^\circ C$ ,  $T_{ATR} = 641^\circ C$ ,  $GHSV_{ATR} = 33341 h^{-1}$ . Maksimālā ūdeņraža koncentrācijas vērtība tiek sasniegta pie minimālās  $\lambda$  vērtības apskatītajā  $\lambda$  vērtību diapazonā, kas ir sagaidāms arī no ķīmiskā līdzsvara aprēķinu rezultātiem (sk. 2.5. att.). S/C palielināšana saskaņā ar ķīmiskā līdzsvara aprēķiniem veicina ūdeņraža koncentrācijas palielināšanos (sk. 2.3. att.), un tādēļ eksperimentāli apstiprinās tas, ka iegūtā optimālā S/C vērtība ir vienāda ar maksimālo S/C vērtību apskatītajā S/C diapazonā. Optimālā p vērtība, kura atbilst augstākajai p vērtībai apskatītajā šī faktora vērtību diapazonā, ir pretrunā ar ķīmiskā līdzsvara aprēķinu rezultātiem, kur tika noteikts, ka maksimālai ūdeņraža koncentrācijas sasniegšanai nepieciešams uzturēt pēc iespējas zemākās spiediena vērtības. Cēlonis šādas nesakritības ieguvei varētu būt p un S/C saistība, jo eksperimentā lielākas p vērtības atbilda lielākām S/C vērtībām, kuru pieaugums savukārt rada arī ūdeņraža koncentrācijas pieaugumu. Analizējot iegūtas optimālās faktoru vērtības, var secināt, ka apskatītajā faktoru vērtību diapazonā, optimālajām faktoru vērtībām atbilst minimālā  $T_{ATRie}$  vērtība, minimālā  $T_{ATR}$  un maksimālā p vērtības. Optimālā  $T_{ATR}$  vērtība ir zemākā apskatītajā vērtību diapazonā, kas arī saskan ar citiem pētījumiem [30, 10] un ķīmiskā līdzsvara aprēķinu rezultātiem (sk. 2.5. att.). Optimālā  $T_{ATRie}$  vērtība, kas atbilst minimālai vērtībai apskatītajā diapazonā, ir pamatota ar to, ka zemākai  $T_{ATRie}$  vērtībai atbilst mazāka  $T_{ATR}$  vērtība. Ūdeņraža koncentrācijas vērtības, kas iegūtas ar ķīmiskā līdzsvara aprēķinu rezultātiem, ir augstākas nekā eksperimentāli iegūtā optimuma punkta vērtība, kas ir sagaidāms.

4.14. tabula

Teorētiski un eksperimentāli noteikto optimumu salīdzinājums

Avots	$H_2'_{ATR}$ mol/mol $C_2H_5OH$	$H_{2ATR}$ , %	$\eta_{ATR}$ , %	Optimālo bioetanolā ATR procesa faktoru vērtības					
				S/C	$\lambda$	p	$T_{ATRie}$	$T_{ATR}$	$GHSV_{ATR}$
Optimizācija, izmantojot skausta regresijas modeļus	3,8	42,24	74	2,5	0,20	0,4	231	641	33341
Ķīmiskā līdzsvara aprēķini, maksimizējot ūdeņraža koncentrāciju	3,98	48,33	77	2,5	0,20	0,4	-	684*	-

\* - izotermiskā režīma temperatūra ATR reaktorā.

Izmantojot iegūto lietderības koeficienta vērtību 74%, kas aprēķināta kā iegūtā ūdeņraža siltumenerģijas un pievadītās etanola siltumenerģijas attiecība, var secināt, ka tā ir tuvu teorētiski noteiktajai lietderības koeficienta vērtībai (sk. 4.14. tab.).

## Secinājumi

1. Izmantojot izveidoto etanola ATR termodinamiskās analīzes modeli, tika noteikta sekojoša būtiskāko etanola ATR procesa faktoru ietekme uz pārveidotās gāzes sastāvu un procesam nepieciešamā siltuma daudzumu:
  - paaugstinot S/C faktora vērtības pie konstantām  $T_{ATR}$ ,  $\lambda$  un  $p$  vērtībām,  $H_2$  koncentrācija reakcijas produktos palielinās, bet  $CO$  un  $CH_4$  koncentrācija reakcijas produktos samazinās. Paaugstinoties S/C faktora vērtībai, etanola ATR procesam nepieciešamais siltuma daudzums palielinās.
  - palielinot  $\lambda$  faktora vērtību pie konstantām S/C,  $T_{ATR}$  un  $p$  vērtībām,  $H_2$ ,  $CO$  un  $CH_4$  koncentrācijas reakcijas produktos samazinās. Paaugstinoties  $\lambda$  faktora vērtībai, etanola ATR procesam nepieciešamā siltuma daudzums samazinās.
  - paaugstinot spiediena vērtību, ūdeņraža koncentrācija un metāna koncentrācija samazinās, bet oglekļa oksīda koncentrācija palielinās. Lai etanola ATR procesā spiediena vērtības neietekmētu reakcijas produktu sastāvu, ir nepieciešams izmantot augstas S/C faktora vērtības un augstas  $\lambda$  faktora vērtības. Palielinot S/C vai  $\lambda$  faktoru vērtības, samazinās  $T_{ATR}$  vērtība, līdz kurai tiek novērota spiediena ietekme uz reakcijas produktu sastāvu.
  - paaugstinot  $T_{ATR}$  pie konstantām S/C,  $p$  un  $\lambda$  vērtībām,  $H_2$  koncentrācija iesākumā palielinās, bet sasniedzot maksimumu, samazinās. Palielinot  $T_{ATR}$  vērtības,  $CO$  koncentrācija palielinās.  $CH_4$  koncentrācija pie zemām  $T_{ATR}$  vērtībām ir tuvu maksimālai, un, paaugstinoties  $T_{ATR}$  vērtībām,  $CH_4$  koncentrācija samazinās. Paaugstinoties  $T_{ATR}$  vērtībai, etanola ATR procesam nepieciešamais siltuma daudzums palielinās.
2. No ķīmiskā līdzsvara aprēķiniem izriet, ka oglekļa veidošanos sekmē  $\lambda$ , S/C un  $T_{ATR}$  vērtības pazemināšana. Lai izvairītos no oglekļa veidošanās, pie noteiktas  $\lambda$  vērtības, pazeminot  $T_{ATR}$ , ir jāpalielina S/C vērtība. Lai izvairītos no oglekļa veidošanās etanola ATR reaktorā, pie S/C vērtības mazākas par 1 ir jāizmanto  $T_{ATR}$  vērtības virs  $600^\circ C$  un  $\lambda$  vērtības lielākas par 0,3. Izmantojot S/C lielāku par 1, pie  $T_{ATR}$  vērtības lielākas par  $500^\circ C$ ,  $\lambda$  vērtībai jābūt vismaz 0,2.
3. Teorētiski maksimālā ūdeņraža iznākuma vērtība, kas ir  $4,87 \text{ mol/molC}_2\text{H}_5\text{OH}$ , tika iegūta pie  $S/C = 5$ ,  $\lambda = 0,1$ ,  $T_{ATR} = 650^\circ C$ .
4. Teorētiski iegūtā maksimālā lietderības koeficienta vērtība, kas vienāda ar 0,61, var tikt iegūta pie  $S/C = 2,5 - 3$ ,  $T_{ATR} = 685 - 690^\circ C$ ,  $\lambda = 0,1$ . Pie šādiem nosacījumiem var tikt iegūts  $H_2 = 4,41 - 4,55 \text{ mol/molC}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $CO = 0,74 - 0,86 \text{ mol/molC}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $CH_4 = 0,02 - 0,04 \text{ mol/molC}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Samazinot  $\lambda$  vērtības, maksimālā teorētiskā lietderības koeficienta vērtība pie konstantas S/C vērtības palielinās. Optimālās  $T_{ATR}$  vērtības, pie kurām var tikt sasniegta maksimālā lietderības koeficienta vērtība, samazinās, palielinoties S/C un  $\lambda$  vērtībām.
5. Balstoties uz bioetanola ATR sistēmas eksperimentāliem pētījumiem, tika izveidoti regresijas modeļi, kas parāda sakarību starp  $H_2$ ,  $CO$  un  $CH_4$  koncentrācijām un būtiskajiem ATR procesa faktoriem. Analizējot regresijas modeļus, tika noteikts, ka teorētiski noteiktās mijiedarbības starp atkarīgajiem un neatkarīgajiem mainīgajiem apstiprinās arī eksperimentāli. Iegūtos ūdeņraža koncentrācijas, oglekļa oksīda

koncentrācijas un metāna koncentrācijas regresijas vienādojumus var izmantot atkarīgo mainīgo vērtību noteikšanai atbilstoši regresijas vienādojumā iekļauto faktoru vērtībām analizētajā faktoru vērtību diapazonā.

6. Izmantojot regresijas vienādojumus, tika noteiktas optimālās faktoru vērtības, pie kurām var tikt iegūtas maksimālās ūdeņraža koncentrācijas un iznākuma vērtības, kas ir attiecīgi 42% un 3,8 mol/mol  $C_2H_5OH$ . Optimālās faktoru vērtības ir sekojošas:  $S/C = 2,5$ ;  $\lambda = 0,20$ ;  $p = 0,4$ ,  $T_{ATRie} = 231^\circ C$ ;  $T_{ATR} = 641^\circ C$ ;  $GHSV_{ATR} = 33341 \text{ h}^{-1}$ . Eksperimentāli iegūtie optimuma punkti labi atbilst rezultātam, kas izriet no teorētiskās analīzes.

## Izmantotās literatūras saraksts

1. Ahmed S., Krumpelt M. *Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells*// *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2001. - Nr.26. - 291.-301. p.
2. Aicher T., Full J., Schaadt A. *A portable fuel cell processor for hydrogen production from ethanol in a 250 W fuel cell system*// *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2009. - Nr.34. - 8006.-8015. p.
3. Berg C., Licht F.O. *World Fuel Ethanol Analysis and Outlook*. 2003 / *Internets*. - <http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g30819b40j.pdf>.
4. Cacciola G., Antonucci V., Freni S. *Technology up do date and new strategies on fuel cells*// *Journal of Power Sources*. - 2001. - Nr.100. - 67.-79. p.
5. Das S.K., Reis A., Berry K.J. *Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton Exchange membrane fuel cell*// *Journal of Power Sources*. - 2009. - Nr.193. - 691.-698. p.
6. Du G., Yang Y., Qiu W., Lim S., Pfefferle L., Haller G.L. *Statistical design and modeling of the process of methane partial oxidation using V-MCM-41 catalysts and the prediction of the formaldehyde production*// *Applied Catalysis A: General*. - 2006. - Nr.313. - 1.-13. p.
7. Ersoz A., Olgun H., Ozdogan S., Gungor C., Akgun F., Tiris M. *Autothermal reforming as a hydrocarbon fuel processing option for PEM fuel cell*// *Journal of Power Sources*. - 2003. - Nr.118. - 384.-392. p.
8. Ferreira-Aparicio P., Benito M.J. *New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers*// *Catalysis Reviews*. - 2005. - Nr.47. - 491.-588. p.
9. *Fraunhofer Saules Enerģijas Sistēmu institūts / Internets*. - <http://www.ise.fhg.de/>
10. Hagh B.F. *Stoichiometric analysis of autothermal fuel processing*// *Journal of Power Sources*. - 2004. - Nr.130. - 85.-94. p.
11. Hübner P. *Reformierung von Kohlewasserstoffen zur Wasserstoffzeugung für Brennstoffzellen*. - *Diploma paper: Vācija, Fraunhofer ISE, 2003*.
12. Istadi, Amin N.A.S. *Optimization of process parameters and catalyst compositions in carbon dioxide oxidative coupling of methane over CaO-MnO/CeO<sub>2</sub> catalyst using response surface methodology*// *Fuel Processing Technology*. - 2006. - Nr.87. - 449.-459. p.
13. Istadi. *Catalytic conversion of methane and carbon dioxide in conventional fixed bed and dielectric barrier discharge plasma reactors*. - *Doctoral thesis: Malāzija, Universiti Teknologi Malaysia, 2006*. - 314 p.
14. Joensen F., Rostrup-Nielsen J.R. *Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells*// *Journal of Power Sources*. - 2002. - Nr.105. - 195.-201. p.
15. Krumpelt M., Krause T.R., Carter J.D., Kopasz J.P., Ahmed S. *Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications*// *Catalysis Today*. - 2002. - Nr.77. - 3.-16. p.
16. Kurzweil P. *Brennstoffzellen-technik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. - *Wiesbaden: Friedr.Vieweg&Sohn Verlag/GWV Fachverlage GmbH, 2003*. - 236 p.
17. *Ķīmiskā līdzsvara aprēķinu programma / Internets*. - <http://www.chemstations.net/>, Chemstations, Inc., Houston, TX, USA
18. Larentis A.L., de Resende N.S., Salim V.M.M., Pinto J.C., *Modeling and optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas*// *Applied Catalysis A: General*. - 2001. - Nr.215. - 211.-224. p.
19. Larminie J., Dicks A. *Fuel Cell Systems Explained*. - *West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 2000*. - 164 p.

20. Markova D., Bažbauers G. *Bio-ethanol powered microreformer for PEM-fuel cell with up to 300 W output capacity// Scientific proceedings of Riga Technical University, Energy and Electrical Engineering.* - 2006. Nr.17. - 144.-149. p.
21. Melamu R., von Blottniz H. *A comparison of environmental benefits of transport and electricity applications of carbohydrate derived ethanol and hydrogen// International Journal of Hydrogen Energy.* - 2009. Nr.32. - 1126.-1134. p.
22. Montgomery D.C., Peck E.A., Vining G.G. *Introduction to Linear Regression Analysis. 4th edition.* - Wiley Interscience, 2006. - 640 p.
23. Myers R.H., Montgomery D.C. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. 2nd edition.* - Wiley Interscience, 2002. - 793 p.
24. Naidja A., Krishna C.R., Butcher T., Mahajan D. *Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems// Progress in Energy and Combustion Science.* - 2003. - Nr.29. - 155.-191. p.
25. Nilsson M., Karatzas X., Lindström B., Petterson L.J. *Assessing the adaptability of varying supply of an autothermal reformer// Chemical Engineering Journal.* - 2008. - Nr.142. - 309.-17. p.
26. Osipovs L. *Ķīmijas tehnoloģijas pamatprocesi un aparāti.* - Izdevniecība „Zvaigzne”, Rīga, 1991. -680 lpp.
27. Önsan E. *Catalytic Processes for Clean Hydrogen Production from Hydrocarbons// Turkish Journal of Chemistry.* 2007. - Nr.31. - 531.-550. p.
28. Pearlman J.B., Bhargav A., Shields E.B., Jackson G.S., Hearn P.L. *Modeling efficiency and water balance in PEM fuel cell systems with liquid fuel processing and hydrogen membranes// Journal of Power Sources.* - 2008. - Nr.185. - 1056.-1065. p.
29. Qi A., Peppley B., Karan K. *Integrated fuel procesors for fuel cell application: A review// Fuel Processing Technology.* - 2007. - Nr.88. - 3.-22. p.
30. Rabenstein G., Hacker V. *Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis// Journal of Power Sources.* - 2008. - Nr.185. - 1293.-1304. p.
31. Rioche C., Kulkami S., Meunier F.C., Breen J.P., Burch R. *Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis of bio-oil on supported noble metal catalysts// Applied catalysis B: Environmental.* - 2005. - Nr.61. - 130.-139. p.
32. Semelsberger T.A., Brown L.F., Borup R.L., Inbody M.A. *Equilibrium products from autothermal processes for generating hydrogen-rich fuel-cell feeds// International Journal of Hydrogen Energy.* - 2004. - Nr.29. - 1047.-1064. p.
33. Siegel C. *Untersuchung eines Katalysatorssystem auf die Reformiereigenschaften von flüssigen Kohlewasserstoffen mittels Autothermer Reformierung. Diplomdarbs: Vācija, Fraunhofer ISE, 2000. – 73 s.*
34. Song C. *Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells. Challenges, and opportunities fro sustainable development in the 21st century// Catalysis Today.* - 2002. - Nr.77. - 17.-49. p.
35. *Statgraphics Plus programma. Copyright © 1994-1996 by Statistical Graphics Corp.*
36. Weisser H.-M. *Untersuchung eines Mikro-Dampfreformers mit integrierter Shift-Reaktion und Methanisierung.* - Diplomdarbs: Vācija, Fraunhofer ISE, 2006. - 79 s.
37. Wueffen C. *Construction and research of the autothermal micro-reformer.* - Diploma paper: Vācija, Fraunhofer ISE, 2006. – 78 p.
38. Xuan J., Leung K.H., Leung D.Y.C., Ni M. *A review of biomass-derived fuel procesors for fuel cell systems// Renewable and Sustainable Energy Reviews.* - 2009. - Nr.13. - 1301-1313. p.