

WYDZIAŁ CHEMICZNY POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Laboratorium „LABORATORIUM Z TECHNOLOGII CHEMICZNEJ”

Instrukcja do ćwiczenia pt.

PROCES WYTWARZANIA WODORU

Prowadzący: dr inż. Bogdan Ulejczyk

WSTĘP

Wodór jest uważany za czysty nośnik energii, paliwo przyszłości. Obecnie wodór jest stosowany w ogniach paliwowych oraz silnikach o spalaniu wewnętrznym. Przemysłowo wodór wytwarza się za w procesie konwersji alkanów pochodzących z gazu ziemnego i ropy naftowej. Uzyskanie wodoru taką metodą wiąże się z powstaniem dużej ilości dwutlenku węgla, którego emisja powinna być ograniczana. Dlatego rozwijane są metody otrzymywania wodoru z innych surowców, np. wody, biomasy.

Wodór z wody otrzymuje się w procesie elektrolizy.

Wodór bezpośrednio z biomasy otrzymuje się w procesie rozkładu biomasy przez niektóre szczepy bakterii heterotroficznych, albo w procesie fotofermentacji w obecności niektórych szczepów bakterii purpurowych.

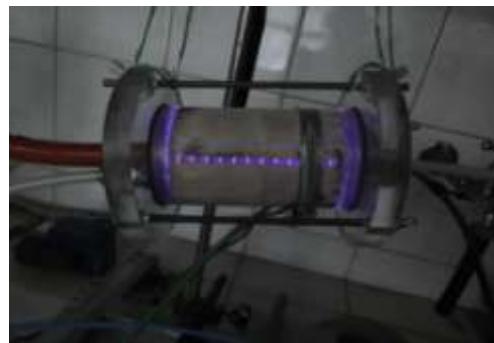
Opracowywane są także procesy przetwarzania biomasy w etanol (bioetanol), a następnie przetwarzania bioetanolu w wodór. Procesy wytwarzania wodoru z etanolu to np. reforming parowy albo reforming parowo-tlenowy. Obydwa te procesy prowadzone są w obecności katalizatora i w podwyższonej temperaturze, od $\sim 400^{\circ}\text{C}$. Ponadto stosowany jest nadmiar wody by zmniejszyć selektywność przemiany etanolu w sadzę, która dezaktywuje katalizator.

Podejmowane są badania nad zastosowaniem plazmy nierównowagowej do wytwarzania wodoru z mieszaniny etanolu i wody.

W ćwiczeniu zastosowana będzie plazma nierównowagowa wytwarzana w wyładowaniu barierowym lub iskrowym (Rys. 1,2).



Rys. 1. Wyładowanie iskrowe



Rys. 2. Wyładowanie barierowe

PLAZMA

Plazmę (czwarty stan skupienia materii) można zdefiniować jako przewodzący gaz, który zawiera tyle dodatnio i ujemnie naładowanych cząstek, że decydują one o jego właściwościach, jednak wypadkowy ładunek jest równy zero. Każda substancja w odpowiednio wysokiej temperaturze może przejść w stan plazmy w wyniku jonizacji.

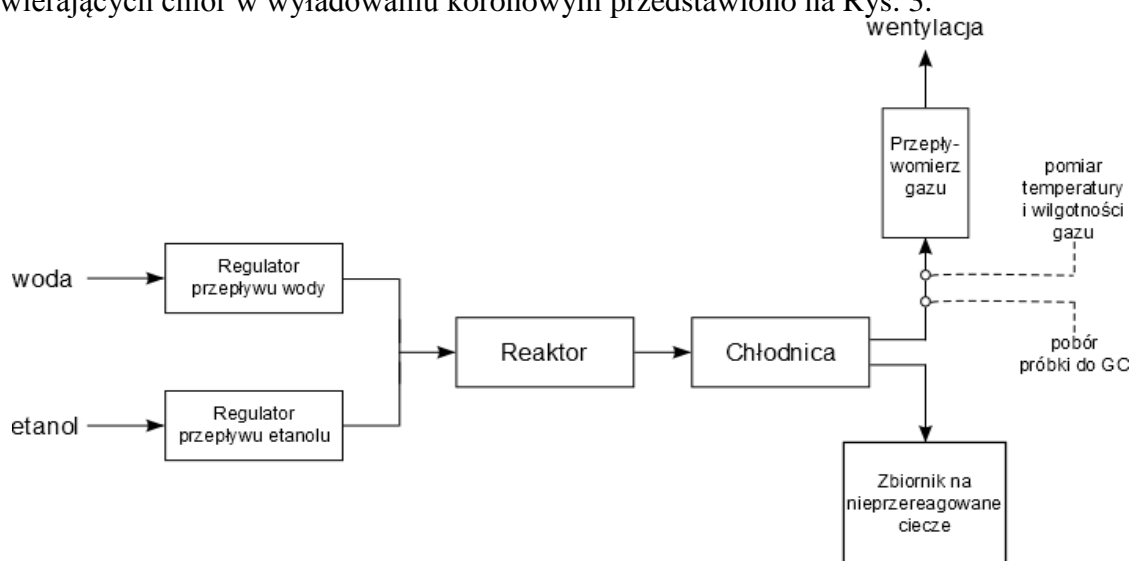
Wyróżnić można plazmę równowagową i nierównowagową. Plazma równowagowa, to taka, która znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, określenie to jest stosowane również do układów, które warunek równowagi spełniają w przybliżeniu. Plazma, która nie spełnia warunku równowagi, jest to tzw. plazma nierównowagowa. Jej istotną cechą jest to, że średnia energia poszczególnych rodzajów cząstek nie jest jednakowa. W takim układzie średnia energia elektronów może być wielokrotnie większa od średniej energii pozostałych składników. W plazmie nierównowagowej możliwe jest prowadzenie reakcji chemicznych, których praktycznie nie można było by prowadzić w innych warunkach.

Hipotetyczny mechanizm zjawisk zachodzących w plazmie nierównowagowej można w ogólnej formie przedstawić następująco. Wyładowanie iskrowe składa się z wielu krótkotrwałych strimerów, zaś wyładowanie barierowe składa się z wielu krótkotrwałych

mikrowyładowań. W czasie trwania strimeru lub mikrowyładowania wytwarzane są wysokoenergetyczne elektrony. Zderzenia wysokoenergetycznych elektronów z cząsteczkami gazu obecnego w reaktorze powodują rozerwanie wiązań chemicznych. W ten sposób wytwarzane są aktywne molekuly np. jony, atomy wzbudzone i rodniki. Po wygaśnięciu strimeru lub mikrowyładowania stężenie elektronów zmniejsza się o kilka rzędów wielkości i reakcje z ich udziałem przestają mieć znaczenie. Natomiast czas trwania wzbudzonych molekuł wynosi od kilku nanosekund do kilkunastu milisekund. Przez ten czas zachodzą reakcje chemiczne z ich udziałem. Wraz z zanikiem aktywnych molekuł stabilizuje się zawartość produktów końcowych reakcji zainicjowanych w strimerze lub mikrowyładowaniu.

APARATURA

Schemat aparatury i układu elektrycznego do prowadzenia badań rozkładu związków zawierających chlor w wylądowaniu koronowym przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Schemat aparatury

W procesie stosowane będą woda destylowana i 96 % etanol. Strumienie etanolu i wody dozowane będą do reaktora przez masowe regulatory przepływu. W reaktorze nastąpi zmiana fazy z ciekłej na gazową i zachodzą reakcje wody i etanolu. Powstała mieszanina gazów kierowana będzie do chłodnicy, w której nastąpi skroplenie nieprzereagowanych substratów. Pozostałe gazy kierowane będą do przepływomierza. Przed wejściem do przepływomierza mierzona będzie temperatura strumienia gazów i pobierana próbka do analizy chromatograficznej wykonywanej chromatografem gazowym HP 6890 z detektorem termokonduktometrycznym (TCD) i kolumną pakowaną (ShinCarbon ST, wypełnienie 100/120).

Analiza chromatograficzna umożliwia zmierzenie stężeń: H_2 , CO , CH_4 i CO_2 .

Wyniki z analizy chromatograficznej i pomiaru natężenia przepływu gazu umożliwią obliczenie strumieni molowych produktów po reakcji i wydajności przemiany etanolu w wodór.

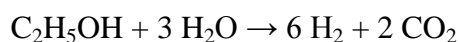
$$n = \frac{W_y[H_2]}{6 * W_e[EtOH]} * 100$$

gdzie:

n – wydajność przemiany etanolu w wodór [%]

$W_y[H_2]$ – strumień wodoru na wyjściu z reaktora [mmol/h]
 $W_e[EtOH]$ – strumień etanolu na wejściu do reaktora [mmol/h]

Definicja wydajności wytwarzania wodoru z etanol wynika ze stechiometrii najbardziej pożądaney reakcji, w której z 1 mola etanolu może powstać maksymalnie 6 moli wodoru. Wszystkie inne reakcje które mogą zachodzić obniżają ilość powstającego wodoru.



Parametry elektryczne (częstotliwość, napięcie, natężenie prądu) rejestrowane będą oscyloskopem Tektronix TDS 3032. Na ich podstawie obliczana będzie moc wyładowania:

$$P = f \cdot \int_0^t U(t) \cdot I(t) dt$$

gdzie:

P – moc wyładowania, [W]

f – częstotliwość powtarzania impulsów wyładowania, [Hz]

$U(t)$ – napięcie, [V]

$I(t)$ – natężenie prądu, [A]

t – czas trwania impulsu wyładowania, [s]

SZCZEGÓŁOWY CEL ĆWICZENIA

Badania prowadzone w ramach ćwiczenia są elementem prac badawczych prowadzonych w Katedrze Technologii Chemicznej nad opracowaniem technologii wytwarzania wodoru. Celem ćwiczenia jest wyznaczenie:

- wydajności przemiany etanolu w wodór w zależności od mocy,
- wydajności przemiany etanolu w wodór w zależności od natężenia przepływu reagentów,
- wydajności przemiany etanolu w wodór w zależności od stosunku wody do etanolu,
- określenie strumieni innych produktów powstających w procesie wytwarzania wodoru z etanolu.

SPOSÓB OPRACOWANIA I ANALIZA WYNIKÓW

- Na podstawie uzyskanych wyników analizy chromatograficznej i natężenia przepływu produktów gazowych obliczyć strumienie produktów.
- Obliczyć wydajność przemiany etanolu w wodór.
- Wykonać wykresy zależności wydajności przemiany etanolu w wodór od średniej mocy wyładowania, natężenie przepływu reagentów, stosunku wody do etanolu.

OMÓWIENIE ZASAD BHP I PRZECIWOŻAROWYCH

- Wszystkie czynności związane z montażem aparatury należy prowadzić po wyłączeniu napięcia zasilającego i przepływu reagentów.
- Szczególną ostrożność zachować pobierając gazy do analizy.
- Wszelkie usterki pracy reaktora i układu elektrycznego zgłosić prowadzącemu.
- Badania należy prowadzić pod sprawnym wyciągiem.
- W razie niebezpieczeństwa natychmiast wyłączyć zasilanie układu elektrycznego.