ФЕДІРЧИК ІГОР ІГОРОВИЧ. Назва дисертаційної роботи: "ПЛАЗМОВО-КАТАЛIТИЧНЕ РЕФОРМУВАННЯ «ЗЕЛЕНИХ» ВУГЛЕВОДНIВ"

Київський національний університет імена Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імена Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ФЕДІРЧИК IГОР IГОРОВИЧ

УДК 533.9

ДИСЕРТАЦІЯ

ПЛАЗМОВО-КАТАЛIТИЧНЕ РЕФОРМУВАННЯ

«ЗЕЛЕНИХ» ВУГЛЕВОДНIВ

01.04.08 – фізика плазми

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів

і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Федірчик І.І.

Науковий керівник: Черняк Валерій Якович

доктор фізико-математичних наук,

професор

Київ — 2018

ЗМIСТ

Перелік умовних позначень 23

Вступ 24

Розділ 1. Огляд літератури 34

1.1. «Зелені» вуглеводні та їх склад 34

1.2. Методи переробки «зелених» вуглеводнів без використання

плазми 36

1.3. Реформування вуглеводнів за допомогою плазми 40

Висновки до розділу 1 58

Розділ 2. Схеми експериментальних систем та методи їх

дослідження 59

2.1. Схеми експериментальних досліджень 59

2.1.1. Обертовий ковзний розряд між двома твердими електродами 59

2.1.2. Динамічна плазмово-рідинна система з широкоапертурним

обертовим ковзним розрядом між двома металевими електродами 61

2.1.3. Плазмово-рідинна система зі зворотнім вихровим потоком

повітря та рідким електродом 64

2.1.4. Система на основi коронного розряду 67

2.2. Методи дослідження плазми 68

2.2.1. Оптична емісійна спектроскопія 68

2.2.2. Визначення середньої енергії електронів у плазмi 69

2.2.3. Визначення електронних температур збуджених атомів 69

2.2.4. Визначення коливних та обертових температур молекул 71

2.3. Методи дослідження продуктів реформування 72

2.3.1. Газова хроматографія 72

2.3.2. Мас-спектрометрія 72

2.3.3. Калориметрія 73

21

2.4. Інші методи дослідження 75

2.4.1. Визначення параметрів розряду 75

2.4.2. Визначення ефективності реформування 75

2.4.3. Отримання та обробка зображень 76

Розділ 3. Властивості джерел плазми для систем гібридного

плазмово-каталітичного реформування «зелених» вуглеводнів 77

3.1. Оптичнi дослідження плазми обертових ковзних розрядiв 77

3.1.1. Плазма обертових ковзних розрядiв між твердими

електродами 77

3.1.2. Плазма обертових ковзних розрядiв з рідким електродом 80

3.2. Електрофiзичнi властивості обертових ковзних розрядiв 82

3.2.1. Обертовий ковзний розряд з твердими електродами 82

3.2.2. Обертовий ковзний розряд з рiдким електродом 89

3.3. Вплив води на температуру електронів у плазмi 96

Висновки до розділу 3 99

Розділ 4. Зміна поверхневого натягу рідини пiд впливом плазми 101

Висновки до розділу 4 108

Розділ 5. Гібридне плазмово-каталітичне реформування

«зелених» вуглеводнів у системах з обертовим ковзним розрядом 109

5.1. Реформування частковим окисненням 109

5.2. Вплив плазми на реформування етанолу 110

5.3. Залежність параметрів реформування від потужності розряду 111

5.4. Вплив температури в реакційній камерi на склад продуктів

реформування 114

5.5. Вплив ступеню активації повітря на склад продуктів

реформування 116

5.6. Порівняння ефективності реформування етанолу з аналогічними

системами 118

22

5.7. Гібридне плазмово-каталітичне окисно-парове реформування 120

5.8. Гібридне плазмово-каталітичне реформування рослинної олії 127

5.9. Порівняння продуктів реформування соняшникової олії,

етилового спирту та дизельного палива нафтового походження 128

Висновки до розділу 5 136

Висновки 138

Список використаних джерел 139

Додаток А. Список публікацій за темою дисертації та відомості

про апробацію результатів дисертації 148

23

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВАХ вольт-амперна характеристика

РЕ «рідкий» електрод

РК «рідкий» катод

ПРС плазмово-рідинна система

ПКР плазмово-каталітичне реформування

ТК «твердий» катод

24

ВСТУП

Вже близько століття викопні вуглеводні, такі як вугілля, нафта та

природний газ, є основою світової енергетики, а також важливою первинною

сировиною для хімічної промисловості. Зокрема, у 2013 році викопнi

вуглеводнi були сировиною для отримання 81,4 % від усієї виробленої світової

енергії та палива [1]. Окрім цього, виробництво різноманітних цінних хімічних

сполук та полімерів базується на використанні викопних вуглеводнів як

сировини. Однак великi об’єми видобутку та широкий спектр застосувань

вугілля, нафти та газу ведуть до екологічних та економічних ускладнень,

наслідки яких ставатимуть з кожним роком все помітнішими.

Найважливішим для довкілля негативним наслідком використання

великих об'ємів викопних вуглеводнів є підсилення природного парникового

ефекту. Вуглець, який вийшов з природного кругообігу та накопичувався в

земній корі протягом мільйонів років, повертається у природний цикл

кругообігу вуглецю під час спалення вуглеводневих палив у вигляді діоксиду

вуглецю. Діоксид вуглецю та метан, який виділяється в атмосферу під час

видобутку вугілля, нафти та природного газу, входять до головних

антропогенних підсилювачів глобального парникового ефекту [2].

Результатом є швидкi глобальнi зміни довкілля, якi роблять навколишнє

середовище несприятливим для існування людини, викликають порушення

екосистем та навіть вимирання видів, якi не встигають пристосуватися до

різких кліматичних змін [3]. Додатковою проблемою використання викопних

вуглеводнів є швидкість відновлення їхніх покладів. Згідно наукового

консенсусу, формування викопних вуглеводнів триває протягом мільйонів

років, а швидкість їхнього видобутку перевищує швидкість накопичення. За

сучасних темпів видобутку виснаження більшості доступних родовищ нафти

та газу станеться до кінця 21-го століття, а вугілля – до кінця 22-го століття [4].

25

За цього сценарію людству прийдеться перейти на нетрадицiйнi поклади

викопних вуглеводнів, розробка яких значна складніша, дорожча та

небезпечніша. Такий перехід викличе значне зниження темпів видобутку та

підвищення вартості викопних вуглеводнів та унеможливить підтримку темпів

видобутку необхідних для нормального функціонування залежної від

викопних вуглеводнів економіки [5].

Розв’язати розглянуті проблеми можна перевівши енергетику та

промисловість на технології, що відповідають засадам сталого розвитку та

використовують відновлювані ресурси замість викопних вуглеводнів. Такі

ресурси включають «зелені» вуглеводні – вуглеводні біологічного

походження, якi отримують з рослин, водоростей та іншої біомаси, а також з

органічних відходів. Використання «зелених» вуглеводнів менше впливає на

навколишнє середовище, оскільки вони інтегровані у природній кругообіг

вуглецю та не вносять до нього додаткового джерела діоксиду вуглецю.

Діоксид вуглецю, що виділяється в атмосферу пiд час спалення «зелених»

вуглеводнів, поглинається пiд час росту наступного покоління сировини,

відновлення якої відбувається за період від кількох місяців до кількох років.

Повноцінне використання «зелених» вуглеводнів вимагає подолання ряду

ускладнень, які не властиві викопним паливам та пов’язані з реформуванням

(переробкою) «зелених» вуглеводнів у придатну для застосування форму.

Головною проблемою використання «зелених» вуглеводнів є різноманітність

їхнього хімічного складу. Традиційні методи органічної та нафтохімії

розраховані на реформування нафти та природного газу за допомогою

термічного нагріву реагентів (термохімічний підхід) та використання

неорганічних каталізаторів. Термохімічний підхід не відповідає вимогам

зеленої хімії та є неефективним для реформування «зелених» вуглеводнів,

оскільки для нього властиві великі втрати енергії та низька селективність

хімічних процесів. Втрати у системах такого типу виникають за рахунок

26

витрат енергії на нагрів реактора та всієї реакційної суміші. Нагрів реагентів

зменшує селективність хімічних процесів, оскільки загальне зростання

температури у реакторі пришвидшує не лише цільові реакції, а й реакції

внаслідок яких утворюються небажані побічні продукти. Традиційні

каталізатори дозволяють зменшити температури реформування «зелених»

вуглеводнів, однак вони є чутливими до складу та чистоти сировини. Окрім

цього, використання каталізаторів для реформування вуглеводнів вимагає

створення складних, громіздких та дорогих систем.

Серед досліджень та розробок новітніх методів переробки «зелених»

вуглеводнів багато робіт присвячено плазмохімічним технологіям за участю

низькотемпературної плазми [6]–[13]. Зацікавленість до використання плазми

виникає завдяки її високій густині енергії та здатності генерувати хімічно

активні частинки, такі як iони, електрони, радикали та збуджені атоми і

молекули. Наслідком цих властивостей плазми є два шляхи її застосування для

реформування вуглеводнів – використання рівноважної плазми та

використання нерівноважної плазми. Традиційні шляхи використання плазми

для реформування вуглеводневої сировини аналогічні за своєю суттю

термохімічним. Вони використовують ізотермічну плазму дугових

плазмотронів для нагрівання суміші реагентів та забезпечують перебіг

хімічних процесів у рівноважних умовах за високої температури. Такий підхід

наштовхується на ті ж невирішені проблеми, що і традиційні термохімічні

підходи, а саме високе споживання електричної енергії та низьку

селективність хімічних перетворень. Низька селективність процесу є

неприпустимою з точки зору «зеленої» хімії, оскільки вона порушує її базові

принципи ефективного використання сировини, відсутності відходів та

уникання використання токсичних та небезпечних речовин під час хімічного

перетворення [14].

27

Інший шлях використання плазми для реформування вуглеводнів полягає

у застосуванні нерівноважної плазми. Для нерівноважної плазми характерні

високі енергії електронів та присутність молекул зі збудженими коливними

рівнями у той час як температура важких компонент плазми залишається

порівняно низькою. Відомо, що навіть за низьких температур важкої

компоненти плазми хімічні реакції за участю молекул зі збудженими

коливними рівнями мають швидкість, сумірну зі швидкістю реакцій

незбуджених молекул за значно вищих температур [15]. Причиною цього є

зменшення енергії активації хімічних реакцій за участю молекул зі

збудженими коливними рівнями [16]. Як наслідок, збуджені частинки в плазмі

виконують роль каталізатора хімічних реакцій. Таким чином використання

нерівноважної плазми з низькою температурою важких частинок дозволяє

проводити необхідні хімічні реакції за знижених температур завдяки енергії

молекул зі збудженими коливними рівнями, уникаючи при цьому додаткового

вкладу енергії у нагрів реагентів та реактора. Додатковими перевагами таких

процесів, важливими з точки зору концепцій зеленої хімії та сталого розвитку,

є висока селективність та зменшення виходу побічних продуктів та відходів

внаслідок поєднання низької температури та нерівноважних умов процесу.

Потрібно зауважити, що згідно попередніх досліджень [17] екзотермічні

реакції, які проходять під час реформування вуглеводнів, впливають на

параметри плазми та зменшують її нерівноважність. Внаслідок цього пряма

подача всіх реагентів необхідних для реформування вуглеводневої сировини у

джерело нерівноважної плазми під час реформування не веде до значного

покращення характеристик реформування у порівнянні з термохімічними

методами [18]. Підходом, який дозволив ефективно використати нерівноважну

плазму для активації хімічних процесів під час реформування вуглеводнів, є

гібридне плазмово-каталітичне реформування. Під час гібридного плазмовокаталітичного реформування стимуляція перебігу реакцій реформування

28

вуглеводнів відбувається за допомогою активації допоміжних реагентів, таких

як окисник чи вода, нерівноважною плазмою за межами хімічного реактора, в

якому проходить власне процес реформування. Цей підхід дозволив з високою

ефективністю провести реформування деяких «зелених» вуглеводнів [13],

однак досі він не був детально досліджений.

У зв'язку з цим дослідження гібридного плазмово-каталітичного

реформування «зелених» вуглеводнів та створення ефективних генераторів

нерівноважної плазми високого тиску для реалізації даного підходу до

реформування вуглеводневої сировини є актуальною задачею.

Актуальність теми. Актуальність теми дисертації обумовлена

необхідністю дослідження систем для гібридного плазмово-каталітичного

реформування вуглеводнів у синтез-газ. У плазмохімії залишаються

невирішеними проблеми використання плазмових систем такого типу для

каталізу хімічних реакцій та проблема поєднання плазми з традиційними

хімічними технологіями.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Представлені в дисертаційній роботi результати отримано на кафедрi фізичної

електроніки факультету радіофізики, електроніки та комп’ютерних систем

Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Проведені

дослідження є складовими виконання наступних науково-дослідних тем:

11БФ052-02 «Фундаментальнi процеси в лабораторній та космічній плазмi»,

№ державної реєстрації 0111U006169, 01.2011 – 12.2015; 12БП052-01

«Розробка генераторів нерівноважної плазми в гетерофазних середовищах для

енергетичних i екологічних технологій», № державної реєстрації

0112U003548, 01.2012 – 12.2014; 15БП052-02 «Розробка динамічних

плазмово-рідинних систем з метою підвищення ефективності використання

природних ресурсів», № державної реєстрації 0115U000261,

03.2015 – 12.2015; 16БФ052-02 «Фізичні процеси в розрядній та комплексній

29

плазмі для технологічних застосувань», № державної реєстрації 0116U002531,

03.2016 – 12.2018.

Мета i завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є

дослідження фізико-хімічних процесів у гібридних плазмово-каталітичних

системах на основi обертових ковзних розрядів та вивчення особливостей

гібридного плазмово-каталітичного реформування рідкої вуглеводневої

сировини в синтез-газ.

Досягнення цієї мети вимагало вирішення декількох основних завдань:

- створити системи для гібридного плазмово-каталітичного реформування

«зелених» вуглеводнів у синтез-газ на основi обертових ковзних розрядiв;

- визначити компонентний склад активних частинок у розрядi та факелi;

- визначити компонентний склад продуктів гібридного плазмовокаталітичного реформування вуглеводнів;

- визначити ефективність застосування гібридного плазмово-каталітичного

реформування вуглеводнів для отримання синтез-газу;

- провести порівняння гібридного плазмово-каталітичного реформування з

іншими підходами до плазмово-каталітичного реформування.

Об’єкт дослідження – плазма в системах для гібридного плазмовокаталітичного реформування вуглеводнів на основi обертових ковзних

розрядiв з твердими та з рiдким електродами.

Предмет дослідження – роль плазми обертових ковзних розрядів у

процесах гібридного плазмово-каталітичного реформування вуглеводнів.

Методи дослідження.

Плазма. Компонентний склад плазми визначено зі спектрів

випромінювання плазми, якi одержано за допомогою оптичної емісійної

спектроскопії. Електронні температури збуджених атомів у плазмі визначено

за методом відносних інтенсивностей. Коливнi та обертовi температури

збуджених молекул визначено за допомогою порівняння спектрів

30

випромінювання, якi виміряно пiд час експериментів, зі спектрами якi

змодельовано за допомогою програмного забезпечення. Середню енергію

електронів плазми визначено моделюванням за допомогою програмного

забезпечення.

Газофазнi речовини. Дослідження складу речовин у газовій фазi, якi

отримано на виході з системи, здійснено за допомогою газової хроматографії

та мас-спектрометрії.

Інше. Для візуального дослідження процесу горіння розряду використано

відеокамери. Вольт-ампернi характеристики розрядiв визначено за допомогою

осцилографів та приладів для вимірювання струму і напруги.

Наукова новизна одержаних результатiв. Основними науковими

результатами, що виносяться на захист, є такi:

1. Вперше виявлено ефект негативного впливу хімічних процесів на

нерівноважність плазми, який полягає в тому, що хімічні процеси ведуть

до зменшення заселеності збуджених коливних енергетичних рівнів

молекул, а енергія під час екзотермічних хімічних процесів переважно

йде на нагрівання, а не на збудження коливних рівнів молекул. На цій

основі розроблено систему гібридного плазмово-каталітичного

реформування для використання у гібридних плазмово-каталітичних

технологіях для енергетики на відновлюваній сировині, в якій ефект

негативного впливу хімічних процесів на нерівноважність плазми

пригнічений.

2. Виявлено можливість впливу на середню енергію електронів у плазмi

динамічних плазмово-рідинних систем. Зокрема, середня енергія

електронів у плазмi зростає зi збільшенням вмісту води в плазмотвiрному

газi.

3. Показано, що поверхневий натяг дiелектричних рiдин зменшується на

їхній межі з плазмою. Це веде до зростання швидкості випаровування

31

таких рiдин у плазмово-рідинних системах та до збільшення швидкості

парового реформування при використанні водних розчинів реагентів.

4. Вперше показано, що зі збільшенням потужності, вкладеної в джерело

плазми, ефективність гібридного плазмово-каталiтичного реформування

вуглеводнiв лінійно зростає, а вiдношення хiмiчної енергiї продуктiв

реформування до електричної енергiї, вкладеної в джерело плазми

нелінійно спадає.

5. Показано, що гібридне плазмово-каталiтичне реформування вуглеводнiв

дозволяє ефективно отримувати синтез-газ як з етанолу так i з рослинних

олiй. Показано, що запропонованi плазмово-хiмiчнi реактори для такого

реформування належать за ефективністю реформування та енергетичним

виходом водню до найкращих існуючих систем.

Практичне значення одержаних результатiв. Показано можливiсть

ефективного використання системи на основi обертового ковзного розряду для

гібридного плазмово-каталiтичного реформування етанолу та соняшникової

олiї в синтез-газ.

Показано можливiсть ефективного регулювання споживання електричної

енергiї необхiдної для генерацiї плазми у системi для гібридного плазмовокаталiтичного реформування вуглеводнiв зi збереженням високої

ефективностi реформування вуглеводнiв.

Показано наявнiсть впливу плазми на поверхневий натяг вуглеводнiв пiд

час їхнього реформування у плазмово-каталiтичних системах на основi

обертових ковзних розрядiв.

Достовiрнiсть отриманих результатiв. Достовiрнiсть отриманих

результатiв забезпечено завдяки використанню сучасних експериментальних

методiв та дiагностичних методик, узгодженням вимiряних даних з

результатами числового моделювання. Усi отриманi результати представленi

науковiй спiльнотi та отримали позитивнi вiдгуки.

32

Особистий внесок здобувача. Здобувач брав безпосередню участь у

пiдготовцi та проведеннi усiх експериментальних дослiджень, результати яких

покладено в основу дисертацiї; здiйснював обробку, порiвняльний аналiз та

iнтерпретацiю одержаних експериментальних даних; проводив спiвставлення

експериментальних даних з результатами чисельного моделювання.

Дисертанту належить значний внесок у пiдготовцi доповiдей та написаннi

наукових статей, якi опублiковано за темою дисертацiї.

Апробацiя результатiв дисертацiї. Результати дисертацiйного

дослiдження доповiдалися на наукових конференцiях рiзного рiвня:

- ХII, XIII, XIV, XV and XVI International Young Scientists’ Conference on

Applied Physics (Kyiv, Ukraine, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016);

- International Conference on Plasma Physics and controlled Fusion (ICPPCF2012, ICPPCF-2014, ICPPCF-2016) (Alushta, Ukraine, 2012; Kharkiv,

Ukraine, 2014, 2016);

- XX, XXI, XII, XXIII та XIV Щорiчна наукова конференцiя Iнституту

ядерних дослiджень НАН України (Київ, Україна, 2013, 2014, 2015, 2016,

2017);

- XI Мiжнародна наукова мiждисциплiнарна конференцiя студентiв,

аспiрантiв та молодих вчених «Шевченкiвська весна» (Київ, Україна,

2013);

- International Conference of Young Scientists and Post-Graduates (IEP2013,

IEP-2015) (Uzhhorod, Ukraine, 2013, 2015);

- XX, XXI and XXII Symposium on Physics of Switching Arc (Nove Mesto na

Morave, Czech Republic, 2013, 2015,2017);

- 5th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS 2013)

(Munich, Germany, 2013);

- Українська конференцiя з фiзики плазми та керованого термоядерного

синтезу (2013, 2015) (Київ, Україна, 2013, 2015);

33

- IX, XI and XII International Conference «Electronics and Applied Physics»

(Kyiv, Ukraine, 2013, 2015, 2016);

- XII and XIII International Scientific-Practical Conference of Students and

Young Scientists «Shevchenkivska Vesna» (Kyiv, Ukraine, 2014, 2015);

- 6th and 7th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern

Problems» (PLLMP 2014, PLLMP 2016) (Kyiv, Ukraine, 2014, 2016);

- VII Международный симпозиум по теоретической и прикладной

плазмохимии (Плёс, Россия, 2014);

- 14th and 15th International Symposium on High Pressure Low Temperature

Plasma Chemistry (HAKONE XIV, HAKONE XV) (Zinnowitz, Germany,

2014; Brno, Czech Republic, 2016);

- VIII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT8) (Minsk, Belarus, 2015);

- 6th and 7th Central European Symposium on Plasma Chemistry (CESPC-6)

(Bressanone, Italy, 2015; Sveti Martin na Muri, Croatia, 2017);

- I and II International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF2015,

YSF-2016) (Dnipropetrovsk, Ukraine, 2015; Kharkiv, Ukraine, 2016);

- 27th Symposium on Plasma Physics and Technology (SPPT-2016) (Prague,

Czech Republic, 2016).

Публiкацiї. На основi матерiалiв дисертацiї опублiковано 13 статей та 25

публiкацiй у працях конференцiй.

Структура дисертацiї. Дисертацiя складається зi вступу, п’яти роздiлiв,

загальних висновкiв, списку цитованої лiтератури у кiлькостi 70 найменувань.

Загальний обсяг дисертацiйної роботи становить 157 сторiнок, з яких 115

складають основний текст дисертації, в тому числi 54 рисунки та 9 таблиць.

ВИСНОВКИ

Впершевиявленоефектнегативноговпливухімічнихпроцесівна

нерівноважністьплазмиякийполягаєвтомущохімічніпроцесиведутьдо

зменшеннязаселеностізбудженихколивнихенергетичнихрівнівмолекула

енергіяпідчасекзотермічниххімічнихпроцесівпереважнойденанагрівання

аненазбудженняколивнихрівнівмолекулНаційосновірозробленосистему

гібридногоплазмовокаталітичногореформуваннядлявикористанняу

гібриднихплазмовокаталітичнихтехнологіяхдляенергетикина

відновлюванійсировинівякійефектнегативноговпливухімічнихпроцесів

нанерівноважністьплазмипригнічений

Виявленоможливістьвпливунасереднюенергюелектронвуплазм

динамчнихплазмовординнихсистемЗокремасередняенергяелектронву

плазмзростаєззбльшеннямвмстуводивплазмотврномугаз

Показанощоповерхневийнатягделектричнихрдинзменшуєтьсяна

їхніймежзплазмоюЦеведедозростанняшвидкоствипаровуваннятаких

рдинуплазмовординнихсистемахтадозбільшенняшвидкостіпарового

реформуванняпривикористанніводнихрозчинівреагентів

Впершепоказанощозізбільшеннямпотужностівкладеноївджерело

плазмиефективністьгібридногоплазмовокаталтичногореформування

вуглеводнвлінійнозростаєавдношенняхмчноїенергїпродуктв

реформуваннядоелектричноїенергївкладеноївджерелоплазминелінійно

спадає

Показанощогібриднеплазмовокаталтичнереформуваннявуглеводнв

дозволяєефективноотримуватисинтезгазякзетанолутакзрослиннихолй

Показанощозапропонованплазмовохмчнреакторидлятакого

реформуванняналежатьзаефективністюреформуваннятаенергетичним

виходомводнюдонайкращихіснуючихсистем