

Gdańsk, 21.04.2023

**mgr Robert Miotk**

doktorant zatrudniony w Ośrodku Techniki Plazmowej i Laserowej

Instytutu Maszyn Przepływowych im. R. Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk w Gdańsku

## **BADANIA PRODUKCJI WODORU Z SUBSTANCJI CIEKŁYCH W PLAZMIE WYŁADOWANIA MIKROFALOWEGO**

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Promotor:                      prof. dr hab. inż. Jerzy Mizeraczyk

Promotor pomocniczy:      dr hab. inż. Mariusz Jasiński, prof. Instytutu

Gdańsk, 2023

Przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej są badania metody produkcji wodoru w plazmie wyładowania mikrofalowego z substancji ciekłych zawierających atomy wodoru w swoim składzie chemicznym (ciekły nośnik wodoru). Motywacją podjęcia tego tematu było zapotrzebowanie i poszukiwanie na całym świecie efektywnej i taniej metody produkcji wodoru.

Celem niniejszej pracy było zebranie na drodze doświadczalnej wyników pozwalających określić efektywność obróbki wybranych ciekłych nośników wodoru za pomocą plazmy mikrofalowej pod kątem produkcji wodoru. Efektywność produkcji wodoru jest pojęciem ogólnym, które charakteryzujemy za pomocą następujących parametrów: szybkość produkcji wodoru (wyrażona w  $\text{g}(\text{H}_2)/\text{h}$ ), objętościowy udział procentowy wodoru w strumieniu gazu roboczego po obróbce plazmowej (wyrażony w %), wydajność energetyczna produkcji wodoru (wyrażona w  $\text{g}(\text{H}_2)/\text{kWh}$ ), stopień konwersji nośnika wodoru (wyrażony w %) oraz selektywność konwersji nośnika wodoru w wodór (wyrażony w %). W pracy wybranymi substancjami ciekłymi były etanol, izopropanol i nafta. Te ciekłe nośniki wodoru stanowią atrakcyjne źródło wodoru, ponieważ posiadają dużą liczbę atomów wodoru w swoich cząsteczkach. Inne ich zalety to niski koszt oraz powszechna dostępność. Uzyskane wyniki badań miały potwierdzić lub nie tezę niniejszej pracy doktorskiej, którą sformułowano w następujący sposób: optymalizacja warunków generacji plazmy mikrofalowej poprzez odpowiedni dobór geometrii urządzenia plazmowego, częstotliwości i mocy mikrofal oraz składników i parametrów gazu roboczego (tj. mieszaniny gazu nośnego i ciekłego nośnika wodoru w postaci pary) prowadzi do efektywnej produkcji wodoru z wybranych ciekłych nośników wodoru.

W badaniach zastosowano dwa mikrofalowe źródła plazmy (MŻP) typu bez dyszowego o strukturze cylindrycznej zasilane falowodowo mikrofalami o częstotliwości 2,45 GHz i 915 MHz. Oba źródła (MŻP 2,45 GHz i MŻP 915 MHz) pozwalały na uzyskanie plazmy mikrofalowej pod ciśnieniem atmosferycznym. Do określenia objętościowego składu gazu roboczego po obróbce plazmowej posłużono się metodą chromatografii gazowej i spektrometrii w podczerwieni IR. Zastosowane metody pozwoliły na wyznaczenie parametrów efektywności produkcji wodoru.

Przed rozpoczęciem badań produkcji wodoru przeprowadzono optymalizację charakterystyki elektrodynamicznej stosowanych MŻP. Charakterystyką elektrodynamiczną nazywamy zależność  $P_R/P_I(l_s)$ , gdzie  $P_R$  jest mocą fali mikrofalowej odbitej w torze falowodowym,  $P_I$  jest mocą fali mikrofalowej doprowadzanej do MŻP, a  $l_s$  jest odległością między położeniem zwieraka falowodowego a MŻP. Zależność  $P_R/P_I(l_s)$  jest wskaźnikiem

efektywności absorpcji energii fali mikrofalowej przez plazmę generowaną w MŻP. Optymalizacja charakterystyki elektrodynamicznej MŻP polega na ustaleniu minimum zależności  $P_R/P_I(l_s)$ . Minimum zależności  $P_R/P_I(l_s)$  zachodzi dla takiego położenia zwieraka falowodowego, w którym następuje najefektywniejsza absorbcja mocy  $P_I$  przez generowaną plazmę. Eksperymentalny pomiar charakterystyk elektrodynamicznych MŻP pozwolił na wyznaczenie minimum zależności  $P_R/P_I(l_s)$ . Wyniki eksperymentalnej optymalizacji zostały potwierdzone poprzez symulacje komputerowe rozkładu pola elektromagnetycznego wewnątrz MŻP. Dla optymalnego położenia zwieraka falowodowego, wyznaczonego w wyniku eksperymentu, wyliczone pole elektromagnetyczne osiąga maksimum w miejscu generacji plazmy mikrofalowej, co zapewnia optymalne warunki do jej generowania. Przeprowadzone symulacje pozwoliły na oszacowanie koncentracji  $n_e$  oraz częstości zderzeń  $v$  elektronów w rozpatrywanych przypadkach generowanego wyładowania mikrofalowego.

Następnie, przeprowadzono eksperymentalną optymalizację metody wprowadzania par ciekłych nośników wodoru do wnętrza MŻP. Testom poddano dwa sposoby wprowadzania par: sposób wirowy oraz sposób osiowy. Jako przykład do testów zastosowano etanol, którego pary były wytwarzane za pomocą indukcyjnej wytwornicy pary o wydajności do 2,4 kg/h par etanolu. Celem optymalizacji było uzyskanie stabilnego wyładowania mikrofalowego przy maksymalnej ilości wprowadzanych par etanolu do obszaru wyładowania mikrofalowego. Przeprowadzone prace wskazały, że wprowadzanie osiowe par nośnika wodoru spełnia założony cel. Natomiast w sposobie wirowym po przekroczeniu ilości 0,8 kg/h wprowadzanych par etanolu następowało intensywne odkładanie się osadu węglowego wewnątrz MŻP. W dłuższej perspektywie czasu efekt ten skutkował niestabilnością pracy urządzenia, ostatecznie doprowadzając do zaniku wyładowania mikrofalowego.

W tych zoptymalizowanych warunkach, przy osiowym wprowadzaniu par etanolu, wykonano badania produkcji wodoru metodą rozkładu termicznego, suchego reformingu i reformingu parowego w MŻP 2,45 GHz i MŻP 915 MHz. Największą efektywność produkcji wodoru na stanowisku z MŻP 2,45 GHz uzyskano stosując metodę parowego reformingu etanolu. W tej metodzie osiągnięto wartości szybkości i wydajności energetycznej produkcji wodoru wynoszące odpowiednio 62,5 g(H<sub>2</sub>)/h i 21,4 g(H<sub>2</sub>)/kWh. Natomiast w przypadku stanowiska z MŻP 915 MHz najwyższą wartość wydajności energetycznej produkcji wodoru uzyskano, stosując również metodę parowego reformingu etanolu (26,9 g(H<sub>2</sub>)/kWh), podczas gdy najwyższą wartość szybkości produkcji wodoru otrzymano,

stosując metodę suchego reformingu etanolu w MŹP 915 MHz, tj. 116,2 g(H<sub>2</sub>)/h. Uzyskane wyniki wskazały, że produkcja wodoru jest bardziej efektywna w MŹP 915 MHz niż w MŹP 2,45 GHz. Z tego względu dalsze badania efektywności produkcji wodoru z substancji ciekłych prowadzono tylko na stanowisku eksperymentalnym z MŹP 915 MHz.

Dalszym etapem badań produkcji wodoru były testy z izopropanolem i naftą. Pomimo stosowania osiowego sposobu wprowadzania par izopropanolu i nafty metoda rozkładu termicznego i reformingu parowego skutkowała intensywnym wytrącaniem się osadu węglowego wewnątrz MŹP. Z tego powodu nie kontynuowano badań produkcji wodoru wyżej wymienionymi metodami. Badania efektywności produkcji wodoru z izopropanolu i nafty przeprowadzono tylko metodą suchego reformingu. Uzyskane najwyższe wartości szybkości i wydajności energetycznej produkcji wodoru w procesie suchego reformingu izopropanolu wyniosły odpowiednio 93 g(H<sub>2</sub>)/h i 18,5 g(H<sub>2</sub>)/kWh. W przypadku nafty szybkość i wydajność energetyczna produkcji wodoru wynosiły odpowiednio 39,1 g(H<sub>2</sub>)/h i 7,4 g(H<sub>2</sub>)/kWh.

Równolegle z badaniami produkcji wodoru za pomocą techniki emisyjnej spektroskopii optycznej (ang. *Optical Emission Spectroscopy* - OES) rejestrowano widma emisyjne wyładowania mikrofalowego. Technika OES umożliwia zidentyfikowanie wzbudzonych atomów, molekuł i jonów w generowanej plazmie. Badania OES pozwoliły na wyznaczenie temperatury oscylacyjnej  $T_{osc}$  i rotacyjnej  $T_{rot}$  rejestrowanych molekuł i jonów molekuł w plazmie mikrofalowej. Analiza wyników diagnostycznych OES pozwoliła m.in. na stwierdzenie, że wprowadzenie par nośników wodoru w obszar plazmy skutkuje obniżeniem temperatur  $T_{osc}$  i  $T_{rot}$  cząsteczek plazmy, natomiast zwiększenie mocy absorbowanej przez generowaną plazmę powoduje wzrost temperatur  $T_{osc}$  i  $T_{rot}$ , który z kolei wpływa pozytywnie na kinetykę procesu konwersji par etanolu w wodór.

W prowadzonych badaniach stopień konwersji etanolu, izopropanolu i nafty przekraczał wartość 99%. Najwyższą wartość wydajności energetycznej produkcji wodoru uzyskano stosując metodę parowego reformingu etanolu w MŹP 915 MHz, tj. 26,9 g(H<sub>2</sub>)/kWh. Uzyskana w pracy wydajność energetyczna produkcji wodoru musi zostać poprawiona, aby móc spełnić tzw. cel na lata 2030, wynoszący wg przez Amerykański Departament Energii (ang. *U. S. Department of Energy* - DOE) 60 g(H<sub>2</sub>)/kWh. Należy zauważyć jednak, że przemysł przechodzi proces ciągłego rozwoju i zmian, a rekomendacja DOE nie jest jedynym wyznacznikiem decydującym o akceptacji metody produkcji wodoru. Wraz z ewolucją przemysłu pojawiają się również inne kryteria, takie jak: wydobywanie surowców, produkcja i przetwarzanie, transport, użytkowanie i sprzedaż detaliczna oraz usuwanie odpadów, które

mogą poważnie wpłynąć na ostateczne wdrożenie metody. Powoduje to, że wydajność energetyczna produkcji wodoru dla różnych technologii często nie jest jedynym parametrem decydującym o konkurencyjności metody, który należy brać pod uwagę. Metoda o gorszych parametrach efektywności produkcji wodoru może być konkurencyjna i warta wdrożenia, gdy inne kryteria przeważają.

Z porównania powyższych parametrów energetycznych parowego reformingu etanolu z rezultatami badań produkcji wodoru innymi metodami wynika, że parametry energetyczne metody produkcji wodoru z par etanolu mają wartości, pozwalające na stwierdzenie, że proponowana metoda jest na tyle efektywna, że może znaleźć zastosowanie do rozproszonej produkcji wodoru. A zatem można stwierdzić, że wyniki przeprowadzonych badań spełniły założony cel rozprawy oraz potwierdziły słuszność postawionej w rozprawie tezy.