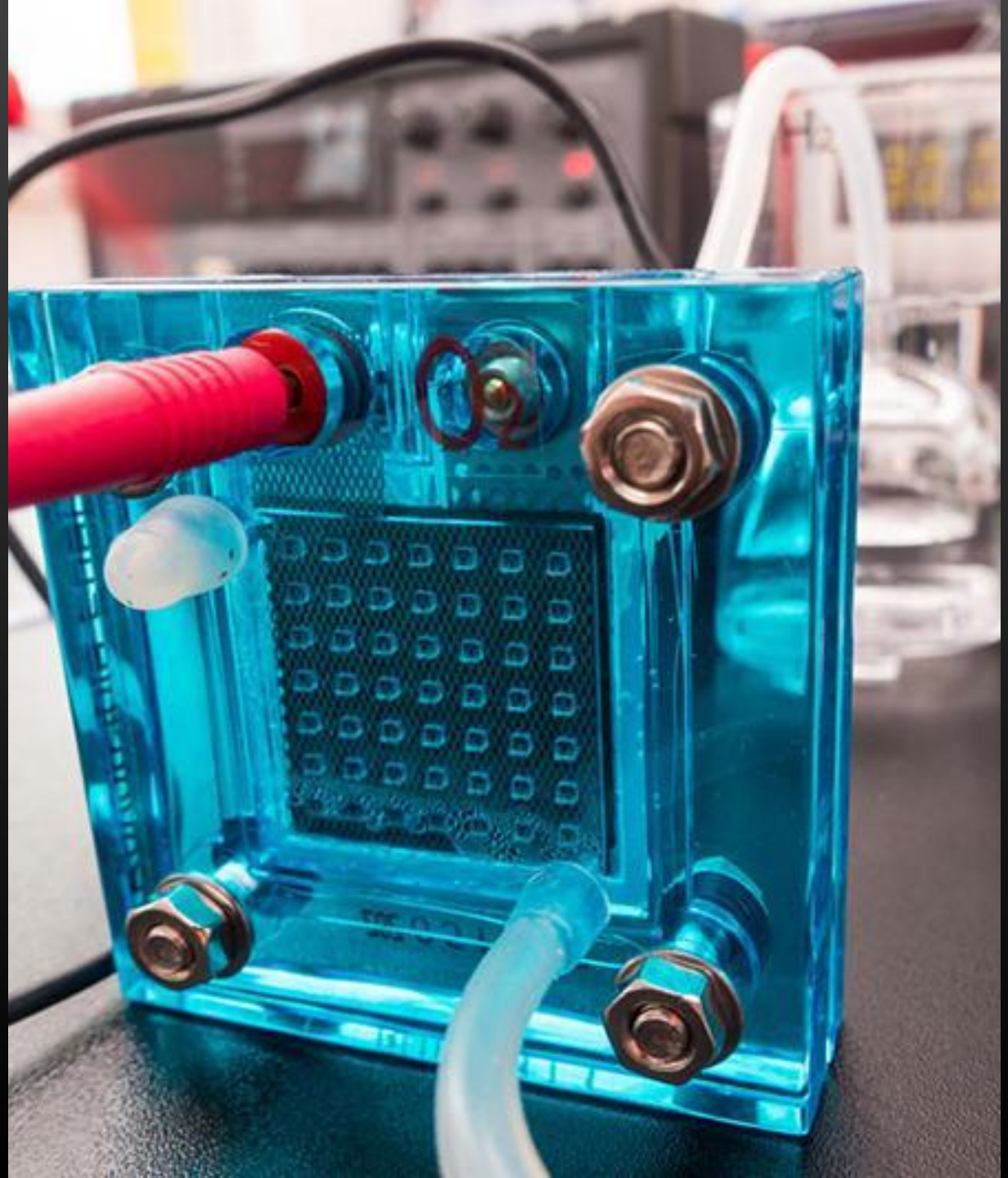
Разработка конструкции микрореакторной установки для получения водорода из водно-спиртовой смеси

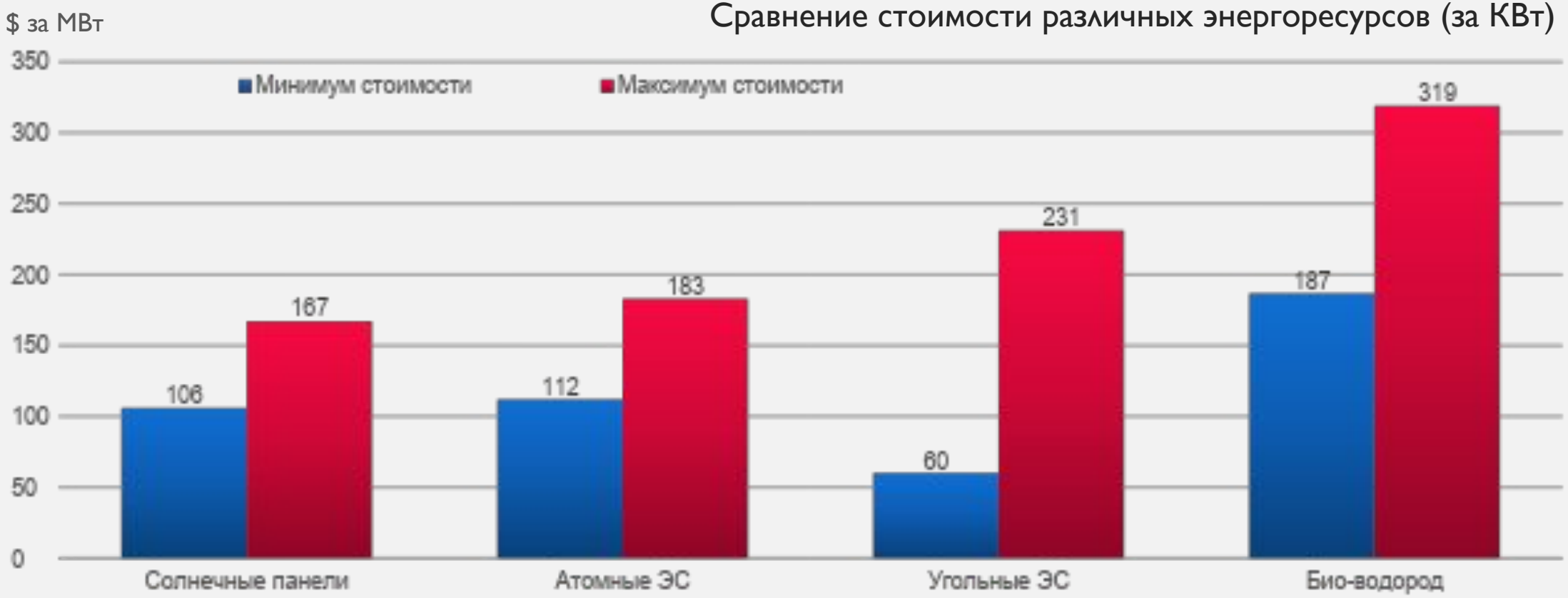
Выполнил:
Студент гр. ХТм-183, **Щербо Никита Сергеевич**
Руководитель:
К.Х.Н., начальник Научно-Исследовательской Части,
Фефелов Василий Федорович



Актуальность

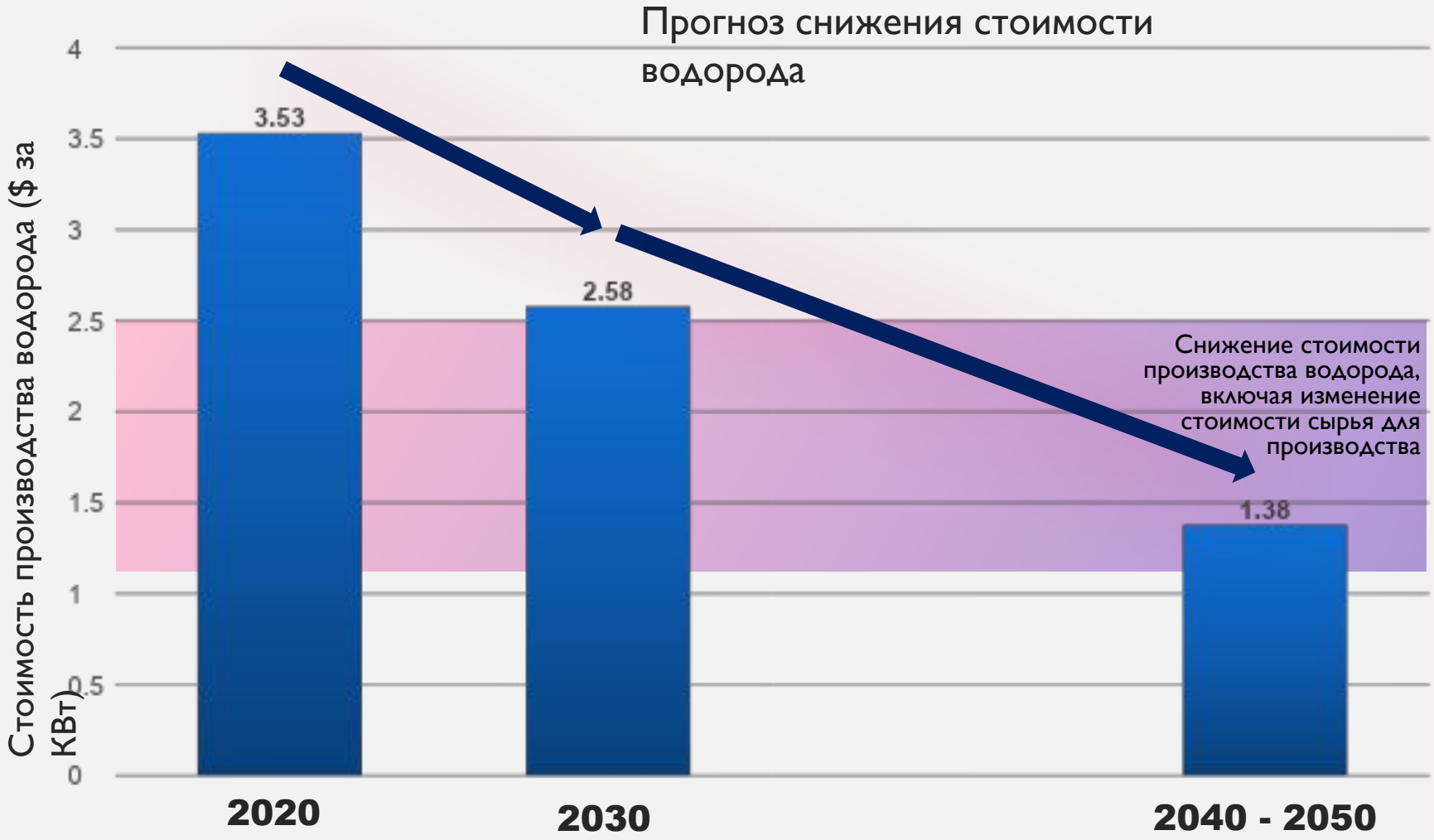
На графиках можно наблюдать, что стоимость электроэнергии, получаемой из био-водородных топливных элементов по данным на 2018 год сопоставимо со стоимостью классических источников энергии, например атомных и ископаемых.

Сравнение стоимости различных энергоресурсов (за КВт)

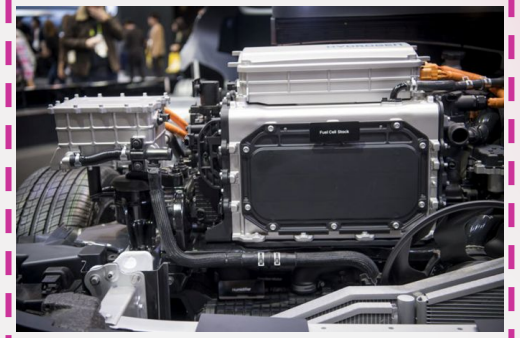


*Приведенная стоимость электроэнергии в США, по оценке **Lazard**

Актуальность



*Оценка проведена IRENA – институтом исследования возобновляемых источников энергии



Топливные ячейки (**fuel cells**) – одни из самых главных, и самых инновационных генераторов энергии из водорода.

Основной потребитель таких элементов – автомобильная промышленность

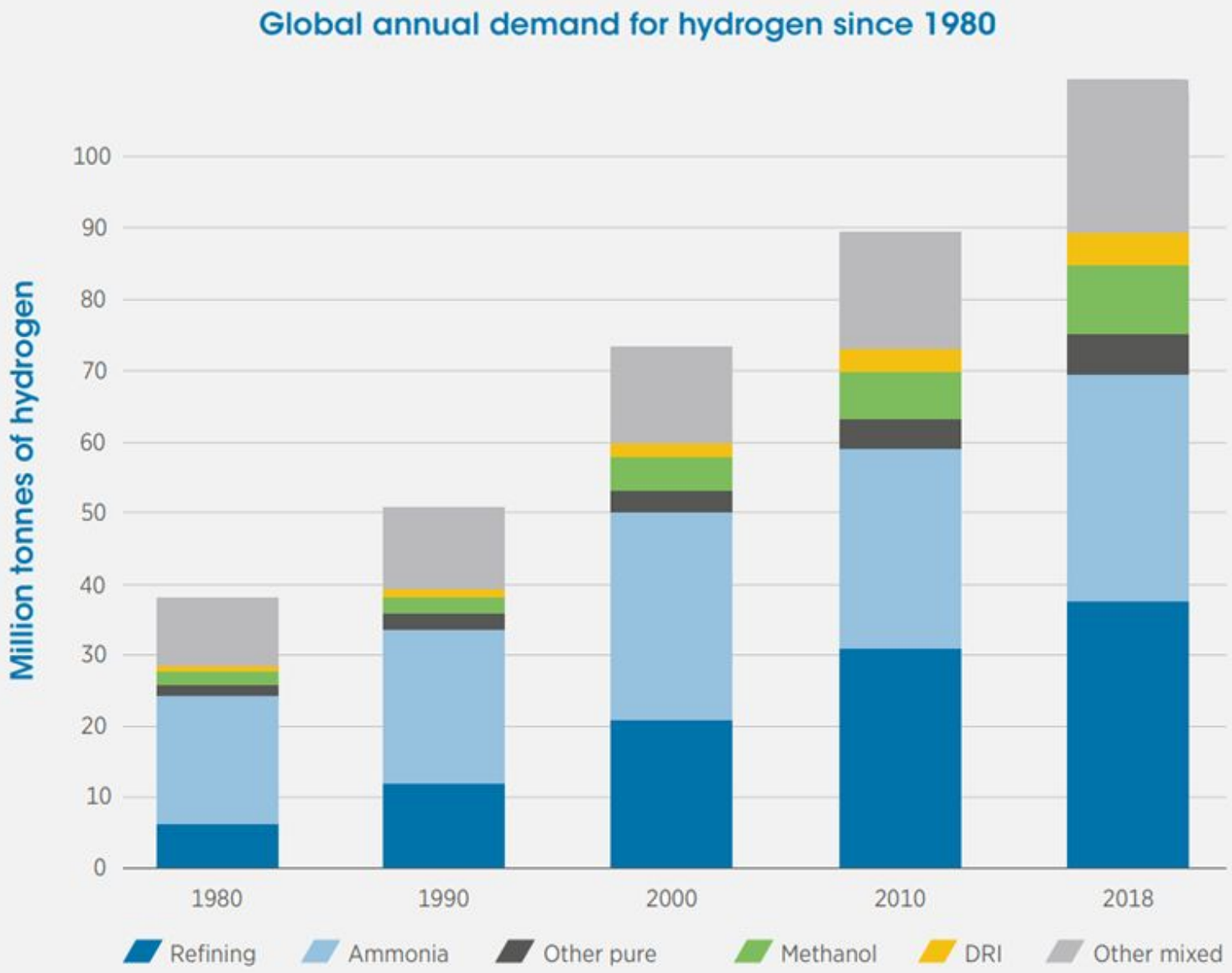
Автомобили на водородных топливных элементах уже выпуст
на рынок Honda, Toyota, Hyundai и ряд китайских компаний. К
2050 году доля автомобилей работающих на водородных ТЭ
прогнозам составит

25%

78%

топ-менеджеров глобальной автомобильной индустрии, опрошенных KPMG в 2017 году, полагают, что такие автомобили станут прорывом в секторе электромобилей, отодвинув на второй план аккумуляторные машины.

Рынок водорода



20 Государств

50 Корпораций

Приняли долгосрочные программы развития водородных технологий, поддержанных льготами, финансированием из бюджетов разных уровней и международной технологической кооперацией.

В лидерах – **Япония**, поставившая целью строительство «общества, основанного на водороде»

Проблемы производства и их решение

H_2

Активность

За счет того что реакционный объем установки очень мал и изолирован не возникает опасности крупных аварий

Дороговизна

Производство водорода на микрореакторных элементах значительно удешевлется за счет высокой эффективности процесса.

Сложность хранения

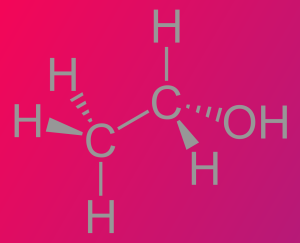
За счет производства водорода в микроустановках непосредственно по месту потребления, не возникает необходимости его длительного хранения

Сложность транспортировки

Производство водорода вблизи мест его целевого использования позволяет избежать необходимости транспортировки на дальние расстояния

Микрореактор

Почему именно этанол?



Этанол (C_2H_5OH) – один из наиболее перспективных видов сырья для получения водорода каталитическими способами

Простота получения

Этанол является легкодоступным сырьем вследствие того, что его можно получать широкоизвестными и общедоступными методами практически из любого органического сырья

Экологическая чистота

Этанол – экологически чистое сырье, поэтому даже в случае аварии или утечки не возникнет значительных экологических последствий

Отсутствие вредных побочных веществ

Все реакции синтеза водорода из этанола не предполагают выброса в атмосферу тяжелых экологических загрязнителей. Основными продуктами всех реакция являются водород, вода и углекислый газ

Цель
Разработать методологию синтеза водорода из этанола

Задачи

1. Провести обзор технологий синтеза водорода из этанола и выбрать целевую реакцию
2. Подобрать катализатор процесса
3. Разработать схему установки
4. Определить конструкционное оформление микрореактора
5. Разработать САУ ходом реакции
6. Разработать первичные модели

Существующие технологии

Некаталитические малоэффективные технологии

Пиролиз

- Высочайшая селективность
- Высочайшая температура ~1600
- Крайне энергозатратна

Фотохимическое разложение

- Минимум энергозатрат
- Низкая скорость реакции

Электролиз

- Высочайшая селективность
- Крайне энергозатратна

Биосинтез

- Минимум энергозатрат
- Малоизучена
- Низкая селективность

Каталитические эффективные технологии

Паровой риформинг

$$C_2H_2OH + 3H_2O \xrightarrow{\text{Ni, } 200-800\ ^\circ C} 2CO_2 + 6H_2$$

- Высочайшая селективность
- Простота контроля
- Высокая температура
- Экзотермическая

Автотермический риформинг

$$C_2H_2OH + 3H_2O \xrightarrow{\text{Ni, } 200-800\ ^\circ C} 2CO_2 + 6H_2$$

$$+$$

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$$

- Автотермическая
- Простота контроля
- Высокая селективность

Парциальное окисление

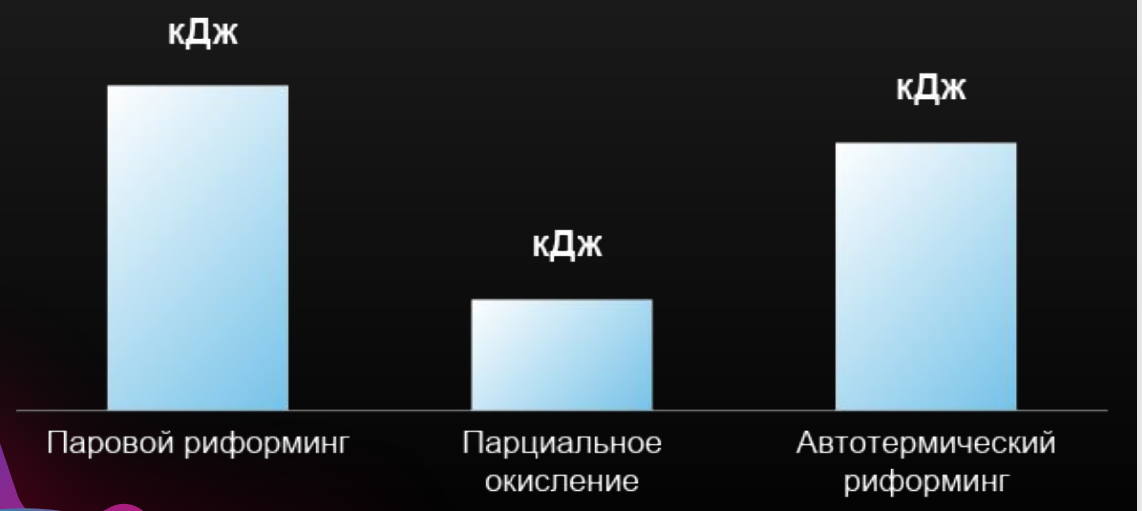
$$C_2H_5OH + 1.5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2H_2O$$

- Низкая температура
- Эндотермическая
- Низкая селективность

Выбор технологии

Выбирая наиболее предпочтительную каталитическую реакцию для проведения ее в микрореакторе рассмотрим энергоэффективность каждой реакции в пересчете на 1 моль этанола

1 моль C_2H_5OH → n моль H_2 → m кДж в РЕМ



Катализатор

Оптимальный состав катализатора **$10Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$**, в присутствие которого достигаются следующие показатели:

- 100% Конверсия этанола
- 300° С Температура в зоне реакции
- 60% Селективность по водороду

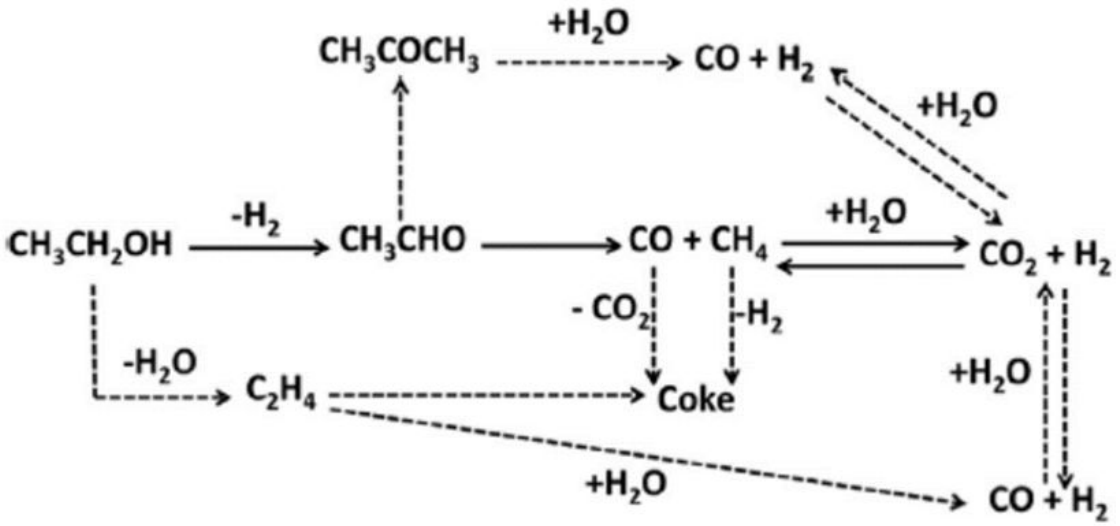
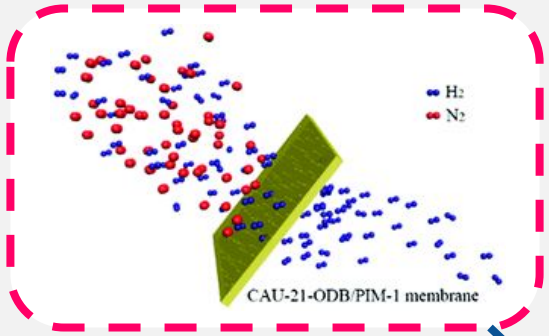
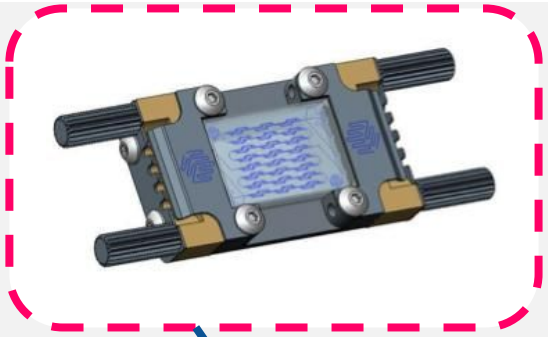


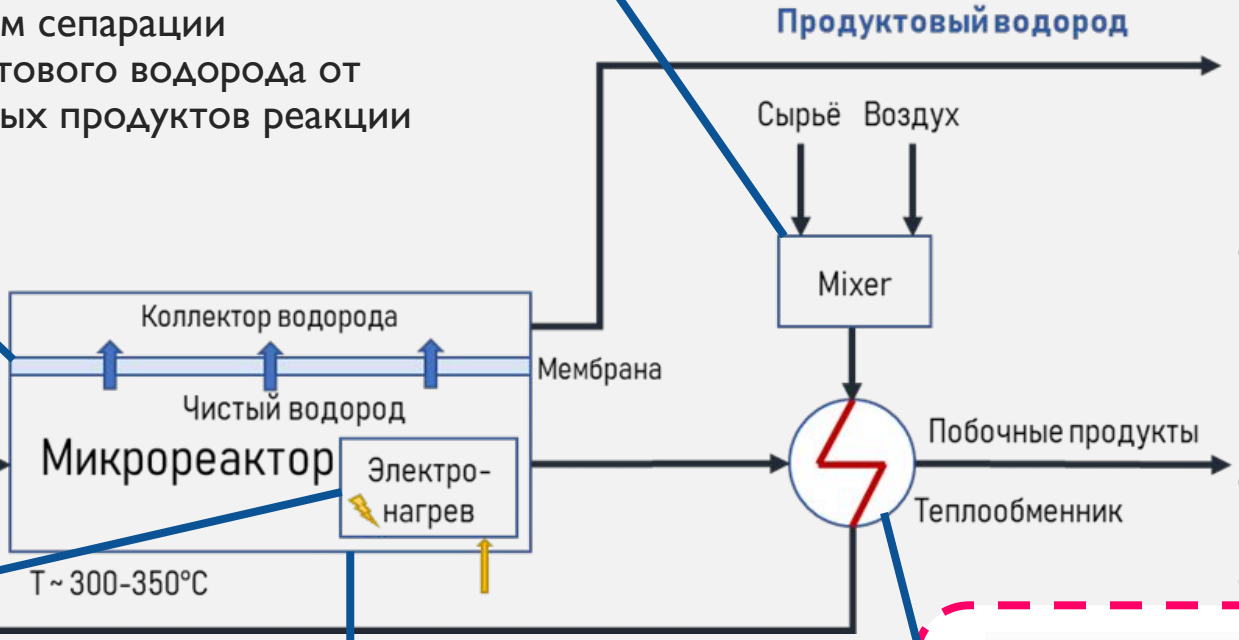
Схема установки



Водород-селективная мембрана является наиболее оптимальным методом сепарации продуктового водорода от побочных продуктов реакции



Микросмеситель является главным звеном управления. Контроль температуры в зоне реакции осуществляется за счет управления количеством воздуха, подаваемого в микрореактор.



Миканитовый нагреватель обладает достаточно высокой удельной мощностью и точностью для контроля поля температур

Микротеплообменник позволит использовать тепло, отходящее из системы вместе с продуктами реакции для предварительного нагрева сырья в целях обеспечения максимальной энергоэффективности процесса

Микрореактор является ключевым звеном системы. Его конструкционное исполнении будет показано далее

Первичные математические модели

MPC-контроллер

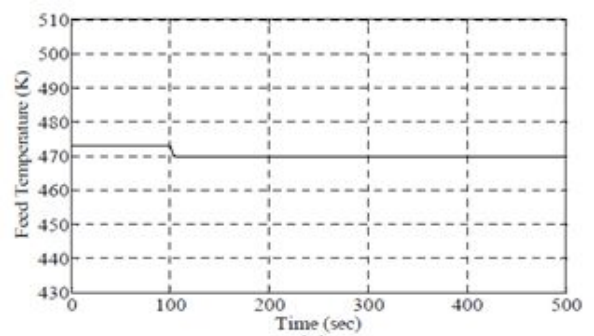
Математическая модель

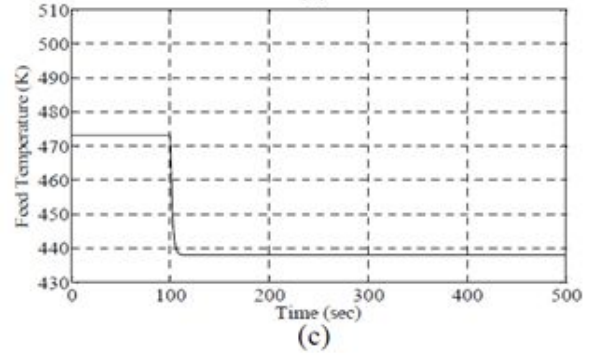
Термодинамическая модель

$$\frac{dT_{feed}(t)}{dt} = \frac{F}{V_{feed}} \left(T_{feed,0} - T_{feed} \right) + \frac{\Delta H_{feed}}{\rho_{feed} C_{p,feed}} \frac{dF_{feed}(t)}{dt}$$

$$= \frac{F}{V_{feed}} \left(T_{feed,0} - T_{feed} \right) + \frac{\Delta H_{feed}}{\rho_{feed} C_{p,feed}} \frac{dF_{feed}(t)}{dt}$$

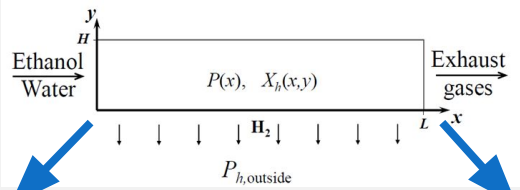
$$- \frac{U_{feed} A_{feed}}{\rho_{feed} C_{p,feed} V_{feed}} \left(T_{feed} - T_{feed} \right) - \frac{U_{feed} A_{feed}}{\rho_{feed} C_{p,feed} V_{feed}} \left(T_{feed} - T_{feed}(t) \right)$$

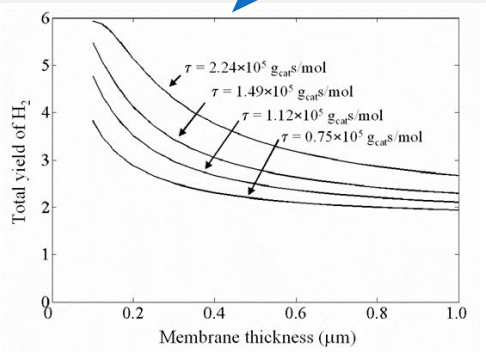




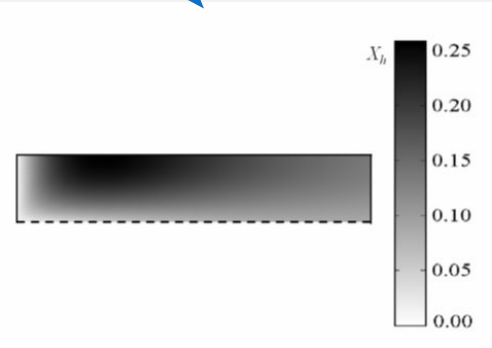
Динамика теплового баланса

Модель ВС-





Толщина мембраны



Профиль мембраны

Кинетика реакции, мат. баланс

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$$

Мат. баланс

$$F_{feed} = F_{exhaust}$$

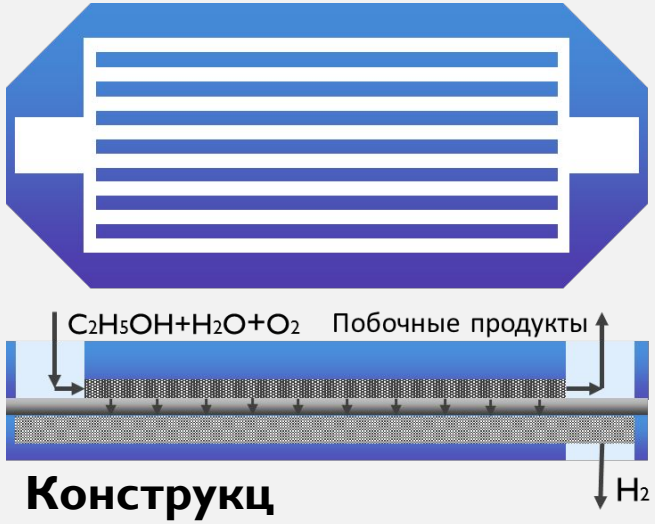
$$F_3 = \frac{F_3 F}{V_{feed} \left(\rho_{feed} \right)^2} \left(\rho_{feed} - \rho_{exhaust} \right) - \frac{F_{feed} \rho_{feed}}{F_3}$$

$$F_3 = \frac{F_4}{\left(\rho_{feed} \right)^{2.5} \left(\rho_{feed} \right)^2 \xi \sqrt{\rho_{feed}}} \left(\rho_{feed} - \rho_{exhaust} \right) - \frac{F_{feed} \rho_{feed}^3 \rho_{feed}^2}{F_4}$$

$$F_3 = \frac{F_5}{\left(\rho_{feed} \right)^{3.5} \left(\rho_{feed} \right)^2 \xi \sqrt{\rho_{feed}}} \left(\rho_{feed} - \rho_{exhaust} \right)^2 - \frac{F_{feed} \rho_{feed}^4 \rho_{feed}^2}{F_5}$$

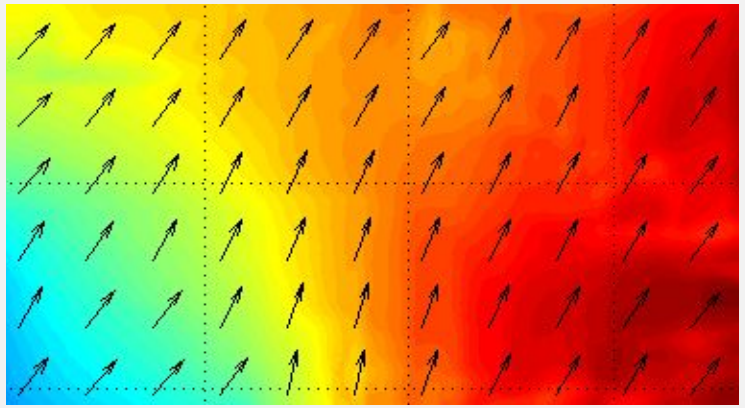
Распределение компонентов

Конструкция микрореактора



Конструкция

Условия процесса



Гидродинамика

$$\frac{\text{[illegible]}}{\text{[illegible]}} \geq 0.000032$$

$$\text{[illegible]} = 0.000003$$

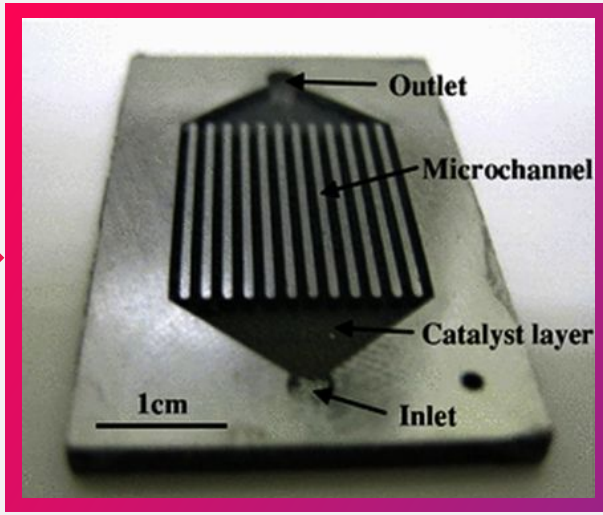
$$\frac{\text{[illegible]}}{\text{[illegible]}} = 0.75 \sim 1$$

l – длина каналов

S – площадь сечения

n – количество каналов

Расчет

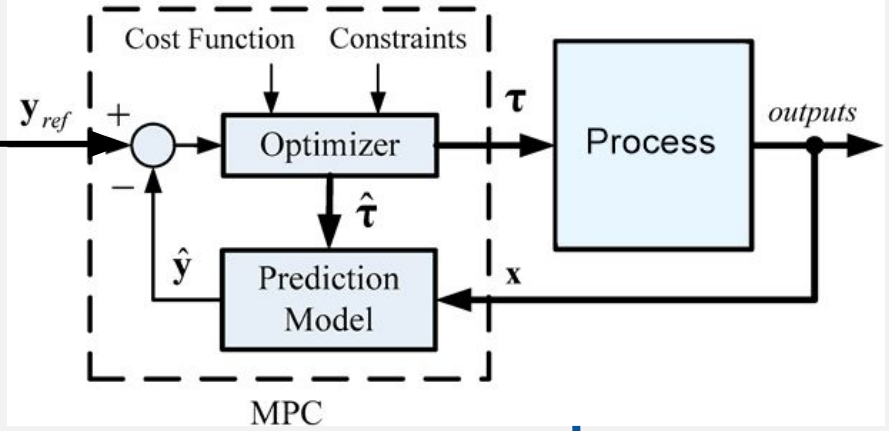


Результат

11 цилиндрических каналов с площадью поперечного сечения равной **27** мм^2, и длиной канала равной **100** мм. Таким образом мы получим оптимальный микрореактор, длина которого будет составлять около **10** см, а ширина, с учетом перегородок между каналами – **60-70** мм.

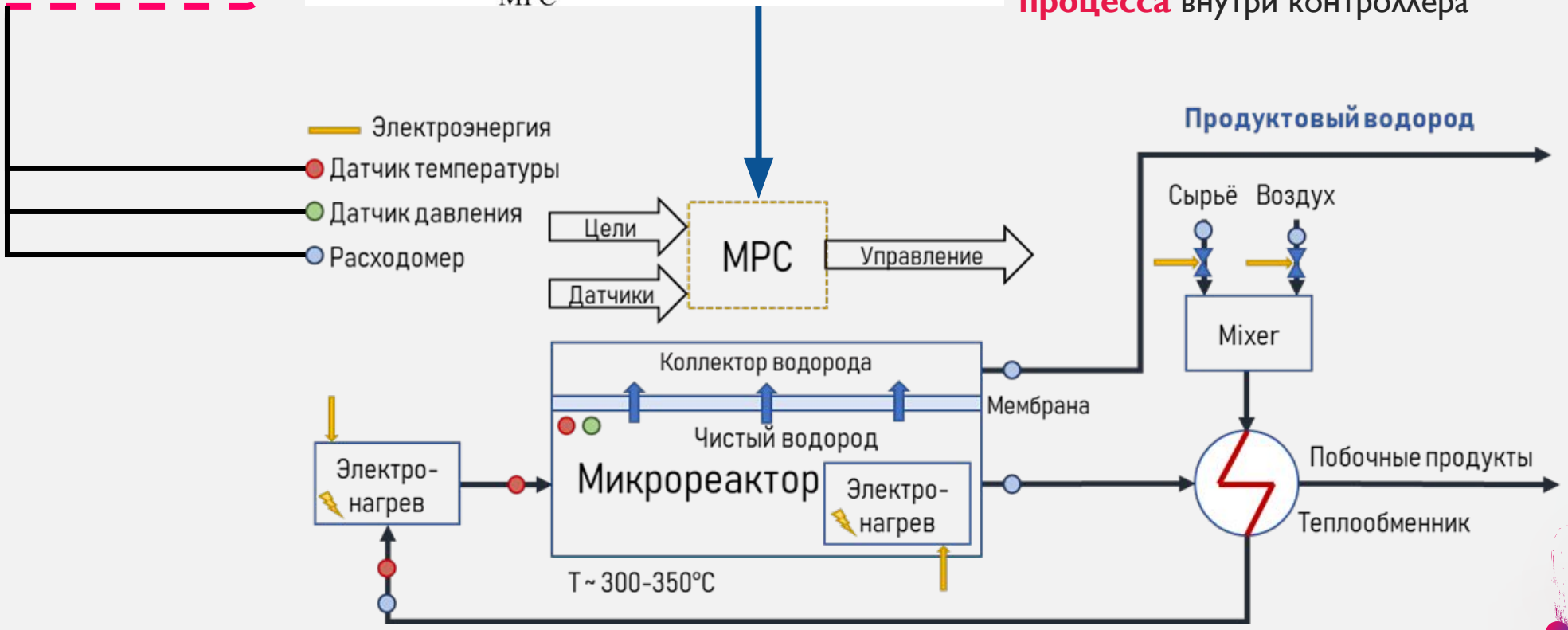
Система автоматического управления установкой

Данные для модели в виде сигналов с трех основных типов датчиков подаются в ПЛК, который, после цифро-аналоговых преобразований подает их в модель внутри контроллера



Управление с прогнозирующими моделями — один из современных методов теории управления, использующийся в основном в управлении производственными процессами.

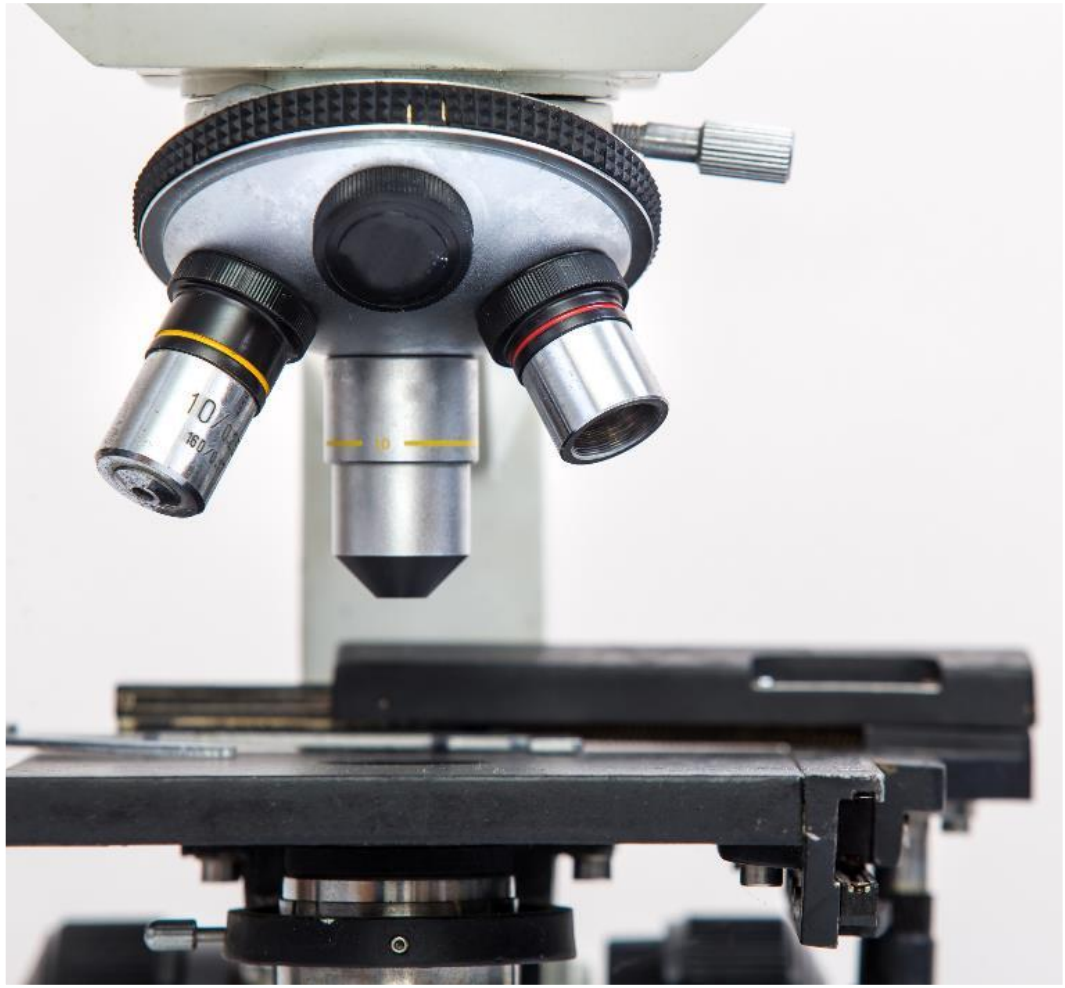
Объектом управления в данном случае являются **динамические модели процесса** внутри контроллера



Заключение

На основании проделанной работы можно сделать несколько выводов:

- Технология **АТР водно-спиртовой смеси** является высокоэффективным и перспективным способом получения чистого водорода из био-сырья, для дальнейшего использования его в топливных элементах как источника дешевой и экологически чистой энергии.
- **Микрореакторы** являются перспективной технологией химического синтеза веществ с высокой степенью чистоты.
- Технология автоматического управления на базе совместного использования **MPC-контроллера** и высокоточных моделей реакции позволяет обеспечить качественное автоматическое управление технологическим процессом.



Спасибо за внимание

Выполнил:

Студент гр. ХТм-183,

Щербо Никита Сергеевич

Руководитель:

К.Х.Н., начальник Научно-исследовательской части ОмГТУ,

Фефелов Василий Федорович