

Влияние воздуха на концентрацию молекулярного водорода при конверсии этанола посредством неравновесной плазмы газового разряда

А. И. Щедрин¹⁾, Д. С. Левко, В. Я. Черняк*, В. В. Юхименко*, В. В. Наумов*

Институт физики НАН Украины, 03028 Киев, Украина

* Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, 03122 Киев, Украина

Поступила в редакцию 21 мая 2008 г.

После переработки 16 июня 2008 г.

Теоретически исследуется влияние воздуха на концентрацию молекулярного водорода при конверсии этанола посредством неравновесной плазмы газового разряда. Развиваются две модели, использовавшиеся при расчетах плазменной кинетики двух режимов работы экспериментальной установки, применявшейся для конверсии этанола в свободный водород с целью повышения эффективности сгорания тяжелых углеводородных топлив. Сравнением с результатами эксперимента показано, что обе модели адекватно описывают кинетику, протекающую в разряде.

PACS: 31.10.+z, 42.62.-b, 47.70.Pq

В последнее время возникла необходимость поиска альтернативных источников энергии, которые позволили бы заменить иссякающее традиционное ископаемое топливо: нефть и природный газ. Последние исследования показали, что наиболее перспективными среди углеводородных топлив являются метанол и этанол [1]. Недостатком первого является его токсичность и получение из невозобновляемых источников. В то же время C_2H_5OH можно получить из различных возобновимых источников: биомассы, природных источников и др. В связи с этим использование этилового спирта в качестве замены традиционному топливу выглядит многообещающим.

Использование чистого этанола в качестве топлива затруднено из-за низкой скорости распространения волны горения. Чтобы увеличить эту скорость, тяжелые углеводородные топлива необходимо обогащать водородом. Существует несколько методов конверсии этанола в H_2 [2]. В работе теоретически исследуется новый метод конверсии C_2H_5OH в H_2 посредством неравновесной плазмы газового разряда в электрическом разряде в газовом канале с жидкой стенкой [3].

Экспериментальная установка (рис.1, [3]) представляет собой емкость 1, заполненную смесью этанола и воды, в которую вставлены две трубки 2 радиуса 2.5 мм с расстоянием между ними 2 мм, в которых находятся электроды 3 радиуса 1.5 мм. В трубки

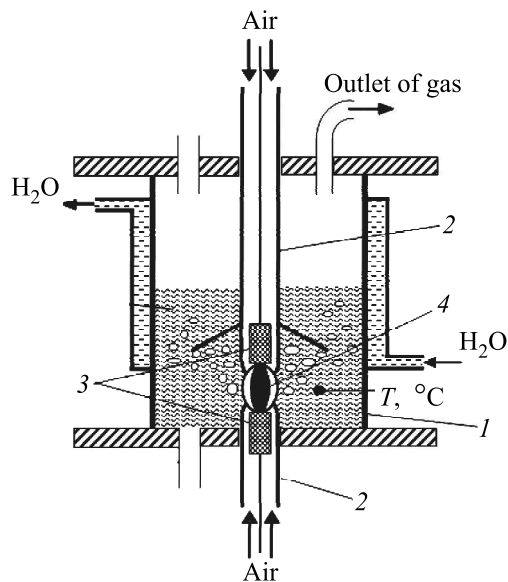


Рис.1. Схема экспериментальной установки, применявшейся для конверсии этанола

подается воздух со скоростью $G = 38 \text{ см}^3/\text{с}$, который обтекает электроды по бокам, выходит из открытых концов трубок, затем двумя встречными газовыми потоками формирует газовый канал 4 в жидкости, после чего покидает его в направлении, перпендикулярном границе газ-жидкость. Канал 4 заполняется смесью воздуха, паров этанола и воды, в которой непрерывно горит разряд. Возможны два режима работы такой установки. В первом воздух в полость закачивается в течение всего времени эксперимента.

¹⁾e-mail: ashched@iop.kiev.ua

А во втором – его подача прекращается сразу после инициирования разряда.

Преимуществом такой установки является отсутствие предварительного подогрева газовой смеси, который используется в других установках [2], а также низкие рабочие мощности (в обоих режимах она составляла 100 Вт).

В режиме непрерывной прокачки воздуха полость преимущественно заполнена азотом и кислородом, а в отсутствие прокачки – парами воды и спирта. Для корректного описания плазменной кинетики процессов, протекающих в разряде в обоих случаях, были выбраны две модели. В них расчет кинетики делился на два этапа: рассмотрение процессов, протекающих в разряде, и исследование поведения концентраций компонент газовой смеси в объеме спирта. Особенностью первого этапа является протекание электронно-молекулярных реакций, ускоряющих процессы с участием углеводородов.

Отличие моделей заключалось в первом этапе расчета. При непрерывной прокачке воздуха он делился на равные временные интервалы, длительность которых определялась временем прокачки τ воздуха через полость между электродами. Оно равнялось отношению объема полости к скорости G и для параметров рабочей установки составляло 1 мс. В данной модели температура газа в разряде была принята равной экспериментально измеренной температуре окружающей ее жидкости (323 К). Также при расчетах было принято, что через время прокачки состав газа в разрядном объеме полностью обновлялся, то есть предыдущий интервал не влиял на последующие. Это позволило провести расчет плазменной кинетики только в течение времени τ , поскольку в конце каждого интервала концентрации веществ на выходе принимали такие же значения как на самом первом. В данной модели концентрации веществ, образующихся в разряде в плазмохимических реакциях, определялись из системы кинетических уравнений:

$$\frac{dN_i}{dt} = S_{ei} + \sum_j k_{ij} N_j + \sum_{m,l} k_{iml} N_m N_l + \dots \quad (1)$$

Для описания режима без прокачки воздуха была выбрана иная модель, в которой учитывалось постоянное поступление и уход газа из полости. В этом случае кинетика в разряде рассчитывалась в течение всего времени проведения эксперимента согласно уравнениям

$$\frac{dN_i}{dt} = S_{ei} + \sum_j k_{ij} N_j + \sum_{m,l} k_{iml} N_m N_l + P_i - kN_i + \dots \quad (2)$$

В (1), (2) N_i, N_j, N_m, N_l – концентрации молекул и радикалов, k_{ij}, k_{iml} – константы скоростей молекулярных процессов с участием i -й компоненты. Скорости образования продуктов электронно-молекулярных реакций

$$S_{ei} = \frac{W}{V} \frac{1}{\varepsilon_{ei}} \frac{W_{ei}}{\sum_i W_{ei} + \sum_i W_i}. \quad (3)$$

Здесь W – мощность, вкладываемая в разряд, V – объем, занимаемый разрядом. В первом режиме он равнялся объему цилиндра с радиусом, равным радиусу трубок, а во втором – объему цилиндра с радиусом электродов. Также W_{ei} – удельная мощность, расходуемая на электронно-молекулярный процесс неупругого рассеяния с пороговой энергией ε_{ei} :

$$W_{ei} = \sqrt{\frac{2q}{m}} n_e N_i \varepsilon_{ei} \int_0^{\infty} \varepsilon Q_{ei}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4)$$

где $q = 1.602 \cdot 10^{-12}$ эрг/эВ, а m – масса электронов, n_e – их концентрация, Q_{ei} – сечение соответствующего неупругого процесса, $f(\varepsilon)$ – функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Величина W_i – удельная мощность, затрачиваемая на нагрев газа:

$$W_i = \frac{2m}{M_i} \sqrt{\frac{2q}{m}} n_e N_i \int_0^{\infty} \varepsilon^2 Q_i(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (5)$$

где M_i – масса соответствующего типа молекул, Q_i – транспортное сечение рассеяния.

В (2) слагаемое P_i выражает постоянное поступление молекул первичных компонент (этанола, воды, азота и кислорода) в полость, а слагаемое $-kN_i$ – уход из нее отработанного газа. Это происходит, когда нарушается равновесие за счет теплового расширения полости. Величины P_i для спирта и воды выражались через энергии, которыми должны обладать молекулы соответствующего вещества, чтобы покинуть раствор, а для азота и кислорода определялись через растворимости этих компонент. В модели было принято, что температура газа в полости отличается от температуры окружающей ее жидкости (иначе невозможно объяснить высокие значения концентраций N_2 и O_2 , наблюдавшиеся в эксперименте [4]).

Из-за градиента температуры растворимости азота и кислорода меняются по глубине, что ведет к возникновению потоков этих газов в жидкости, которые поступают в зазор между электродами, перемешиваются с молекулами воды и спирта, а затем участвуют в плазмохимических реакциях во время разряда. При этом концентрации компонент воздуха в этом

режиме существенно меньше их концентраций в режиме непрерывной прокачки, что снижает влияние кислорода как окислителя. Длительность этого этапа расчета определяется временем выхождения (порядка 10 мс) концентраций всех компонент на стационарный уровень за счет баланса между их поступлением в полость и образованием в химических реакциях, а также уходом из полости, описываемым слагаемым $-kN_i$.

Функция распределения электронов по энергиям во внешнем электрическом поле $E = 20$ кВ/см в обоих случаях рассчитывалась из кинетического уравнения Больцмана в двухчленном приближении [5]. При этом учитывались только реакции с участием первичных компонент [6]. Процессы с участием остальных веществ на функцию распределения влияют слабо, поскольку их концентрации малы по сравнению с $[N_2]$, $[O_2]$, $[H_2O]$ и $[C_2H_5OH]$. Рассчитанные ФРЭЭ приведены на рис.2. Их существенное отличие свя-

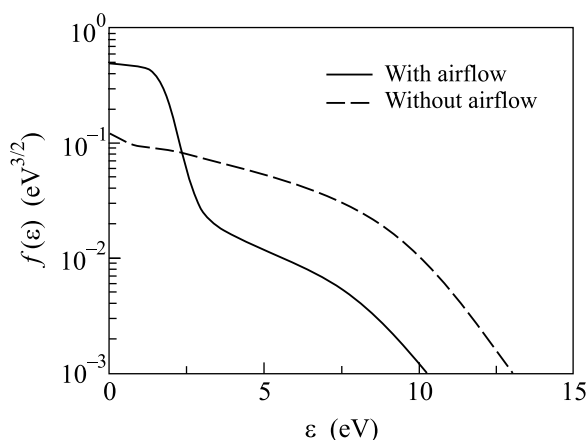


Рис.2. Функция распределения электронов по энергиям в разряде в парах этанола и воды, и воздуха при атмосферном давлении для напряженности электрического поля 20 кВ/см

зано с тем, что при непрерывной прокачке воздуха плазмоформирующим газом является азот, и провал в области энергий 1.5-2.5эВ связан с передачей энергии электронов на электронно-колебательные уровни N_2 .

Системы кинетических уравнений (1), (2) решались для 65 компонент газовой смеси, скоростные константы которых приведены в [6]. На второй стадии решались те же уравнения, только без учета электронно-молекулярных реакций (для двух режимов) и без учета слагаемых, описывающих постоянное поступление и уход газа из полости (во втором режиме). Длительность этого этапа определялась временем всплытия пузырька, заполненного газом.

На рис.3 приведены рассчитанные зависимости концентрации молекулярного водорода от состава раствора. Видно, что в режиме непрерывной про-

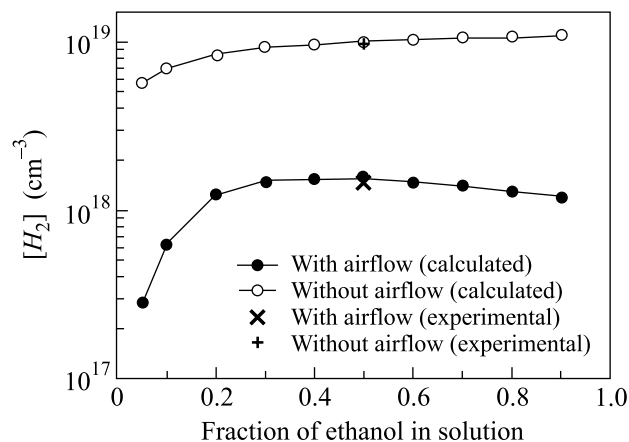
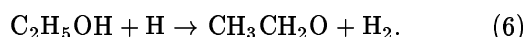
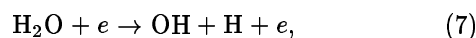


Рис.3. Рассчитанные зависимости концентрации водорода от количества спирта в растворе

качки воздуха кривая проходит через максимум (он соответствует равному содержанию спирта и воды в растворе). Во втором режиме концентрация водорода постоянно увеличивается при увеличении значения аргумента. Во время разряда главным процессом генерации H [6] является реакция



Поэтому скорость образования $[H_2]$ определяется произведением концентраций спирта и H . На поведение $[H]$ во время разряда при разных составах раствора главное влияние оказывают две реакции:



Зависимость сечения процесса (7) от энергии электронов взята из работы [7], а процесса (8) представляет собой сдвинутое сечение диссоциации молекулярного кислорода на удвоенную энергию разрыва соответствующей связи.

Величины $[C_2H_5OH]$ и $[H_2O]$ в газовом канале пропорциональны отношению скорости поступления молекул соответствующего вещества к сумме скоростей поступления всех первичных компонент. Для анализа зависимостей рис.3 достаточно положить энергии связи молекул спирта и воды в растворе равными. Тогда сумма всех скоростей постоянна, а концентрации этанола и воды в полости определяются соотношениями

$$[C_2H_5OH] \approx c_1 x, \quad (9)$$

$$[\text{H}_2\text{O}] \approx c_2(1 - x), \quad (10)$$

где c_1 и c_2 – постоянные величины, x – содержание спирта в растворе.

В первом режиме газовая полость в основном заполнена компонентами воздуха, а пары этанола и воды составляют малую часть. Поэтому в этом случае кинетика атомарного водорода при любом составе раствора определяется реакцией диссоциации воды (7). Во втором режиме до $x = 0.3$ поведение H определяется реакцией (7), а при бóльших значениях аргумента – реакцией (8).

Таким образом, если главной реакцией рождения H является (7), скорость рождения молекулярного водорода пропорциональна $x(1 - x)$. Если главным процессом генерации H является (8), то рассматриваемая величина пропорциональна x^2 . В первом случае скорость H_2 проходит через максимум при $x = 0.5$, с чем связано появление максимума в первом режиме, и его отсутствие во втором.

В [4] приведены результаты экспериментально определенных значений $[\text{H}_2]$ для обоих рассмотренных режимов. Они составляют $1.49 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для первого режима и $9.97 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ – для второго. Сравнение этих результатов с рассчитанными значениями (рис.3) позволяет сделать вывод о правильности выбранных моделей для описания плазменной кинетики в обоих рассмотренных случаях, а также о корректности выбранного сечения реакции (8).

При разложении одной молекулы водорода выделяется 2.5 эВ. Для параметров рассмотренной системы на получение одной молекулы H_2 при работе в первом режиме уходит 16 эВ, что много больше энергетического выхода, а во втором – 1.6 эВ.

Таким образом, проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что для получения свободного водорода режим без прокачки воздуха выглядит более перспективным. Это связано с тем, что полость, в которой протекает разряд, преимущественно заполнена парами компонент раствора, а кинетика H_2 в основном определяется концентрацией этилового спирта.

1. Xiaozhi Deng , Jie Sun , Shanshan Yu. et al., Intern. J. Hydrogen Energy **33**, 1008 (2008).
2. G. Petitpas, J.D. Rollier, A. Darmon et al., Intern. J. Hydrogen Energy **32**, 2848 (2007).
3. V. Chernyak, V. Yukhymenko, and Yu. Slyusarenko, *16th Symposium on Application of Plasma Processes*, Book of Abstracts, Podbanske, Slovakia, January, 20-25, 2007, p. 137.
4. V. Ya. Chernyak, S. Matejcik, V. V. Yuhymenko et al., *16th Symposium on Application of Plasma Processes*, Book of Abstracts, Podbanske, Slovakia, January, 20-25, 2007, p. 115.
5. П. М. Головинский, А. И. Щедрин, ЖТФ **59**, 51 (1989).
6. <http://www.iop.kiev.ua/~plasmachemgroup/>
7. H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay et al., Phys. Rev. A **54**, 2146 (1996).