

03;04;12

Конверсия смеси воздуха с парами этанола и воды в неравновесной плазме газового разряда

© А.И. Щедрин, Д.С. Левко, В.Я. Черняк,
В.В. Юхименко, В.В. Наумов

Институт физики НАН Украины, Киев, Украина
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина
E-mail: ashched@iop.kiev.ua

Поступило в Редакцию 4 декабря 2008 г.

В связи с проблемой поиска альтернативного топлива для двигателей внутреннего сгорания исследуется возможность получения молекулярного водорода в новом плазменном реакторе, применяющемся для конверсии смеси воздуха с парами этилового спирта и воды. Показано, что концентрация H_2 линейно зависит от тока, протекающего через разряд, что согласуется с результатами экспериментов, и уменьшается при увеличении скорости прокачки воздуха через зазор между электродами. Кроме того, выяснено, что значение $[H_2]$ достигает более высоких значений по сравнению с другими методами.

PACS: 52.65.-y, 52.80.-s

В настоящее время этанол рассматривается в качестве возможной альтернативы традиционным топливам: нефти и природному газу. Это связано с тем, что его можно получить из восстанавливаемых источников: биомассы и промышленных отходов. Кроме того, при его сжигании выделяется относительно малое количество загрязняющих веществ (например, оксидов азота). Тем не менее этиловый спирт обладает рядом недостатков, которые не позволяют использовать его в чистом виде в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Главный из них — это низкая скорость распространения волны горения. Для ее увеличения спирт необходимо обогащать свободным водородом. Для этого предлагается использовать различные технологии, использующие равновесную или неравновесную плазму [1].

Большинство методов основано на том, что через область разряда продуваются пары жидкости [2] либо их смесь с воздухом. При этом

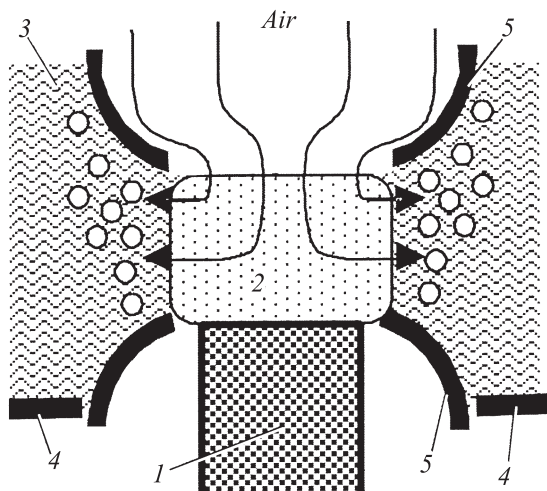


Рис. 1. Схема области разряда в экспериментальной установке, использовавшейся для конверсии смеси воздуха с парами этанола и воды.

разряд неустойчив относительно перехода из тлеющего режима в дуговой. Это приводит к быстрому разрушению электродов и, как следствие, к выходу из строя оборудования. Поэтому исследование плазмохимических реакторов идет в двух основных направлениях: повышение выхода водорода и увеличение времени службы оборудования.

В данной работе исследуется плазменная кинетика, протекающая в разряде в смеси паров этанола и воды, и воздуха в электрическом разряде в газовом канале с жидкой стенкой в новом плазменном реакторе. Показано, что его использование позволяет добиваться высокого выхода водорода. Преимуществами реактора являются малые размеры, простота в управлении и отсутствие предварительного разогрева рабочей смеси перед введением в зону разряда.

Схема области разряда представлена на рис. 1. Воздух со скоростью $G = 55 \text{ cm}^3/\text{s}$ прокачивается через трубки 5 (радиус 2.5 mm, расстояние между ними 2 mm), помещенные в жидкость 3. При этом один из электродов 1 (радиус 1.5 mm) вставлен в трубку, а второй 4 лежит на дне сосуда, т.е. полностью покрыт раствором (смесь воды и этилового

спирта). Разряд горит в плоскости 2, заполненной смесью воздуха и паров компонент раствора.

Непрерывное продувание воздуха через область разряда обеспечивает постоянный отвод тепла, что приводит к стабилизации разряда. Кроме того, жидкость, являющаяся проводником второго рода, выступает в качестве балластного сопротивления, что также повышает устойчивость системы.

Для расчета плазменной кинетики полное время горения разряда (время эксперимента) делилось на равные промежутки времени, длительность которых определялась временем продувания воздуха через межэлектродный промежуток ($\tau = V/G$, где V — объем полости). Для параметров установки оно составляло ≈ 0.74 ms. Температура нейтрального газа в разряде была принята равной измеренной температуре окружающей жидкости ($T_g \approx 323$ K). В рассматриваемом случае — это 95%-ный раствор этилового спирта. Кроме того, при расчетах через время прокачки состав газа в разрядном промежутке полностью обновлялся, т.е. предыдущий интервал не влиял на последующие. Это позволило рассчитывать кинетику только на одном временном интервале.

Концентрации веществ (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 и другие углеводороды; за основу была взята схема [3]), образующихся в разряде в плазмохимических реакциях, определялись из системы кинетических уравнений

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

Здесь 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} определялись соотношением:

$$S_{ei} = \frac{W}{V} \frac{1}{\varepsilon_{ei}} \frac{W_{ei}}{\sum_i W_{ei} + \sum_i W_i}, \quad (2)$$

где W — мощность, вкладываемая в разряд, V — объем, занимаемый разрядом (цилиндр с радиусом трубок). Величина W_{ei} — удельная мощность, расходуемая на электронно-молекулярный процесс неупругого

рассеяния с пороговой энергией ε_{ei} :

$$W_{ei} = \sqrt{\frac{2q}{m}} n_e N_i \varepsilon_{ei} \int_0^{\infty} \varepsilon Q_{ei}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3)$$

где $q = 1.602 \cdot 10^{-12}$ erg/eV, 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:

$$W_i = \frac{2m}{M_i} \sqrt{\frac{2q}{m}} n_e N_i \int_0^{\infty} \varepsilon^2 Q_i(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4)$$

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

ФРЭЭ во внешнем электрическом поле $E = 20$ kV/cm рассчитывалась из кинетического уравнения Больцмана в двухчленном приближении аналогично [4]. Она имеет вид, характерный для случая, когда плазмформирующим газом является азот [4]. При ее расчетах учитывались только процессы с участием азота, кислорода и паров жидкостей, поскольку концентрации остальных компонентов много меньше концентраций указанных веществ и на функцию распределения влияют слабо.

Вне разряда рассчитывалась кинетика по уравнению (1) без учета электронно-молекулярных реакций в пузырьке, заполненном газом, в течение времени заполнения объема сосуда, не занятого жидкостью. Оно составляло 10 s. При этом температура газа оставалась неизменной и равной T_g .

Рассчитанные зависимости концентраций наиболее устойчивых компонент от тока, протекающего через разряд, приведены на рис. 2. Видно, что $[H_2]$ растет практически по линейному закону.

Вне разряда единственным процессом, оказывающим заметное влияние на концентрацию молекулярного водорода, является реакция водяного сдвига ($CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$, [1]). Через нее система достигает состояния равновесия путем полной конверсии оксида углерода в молекулярный водород.

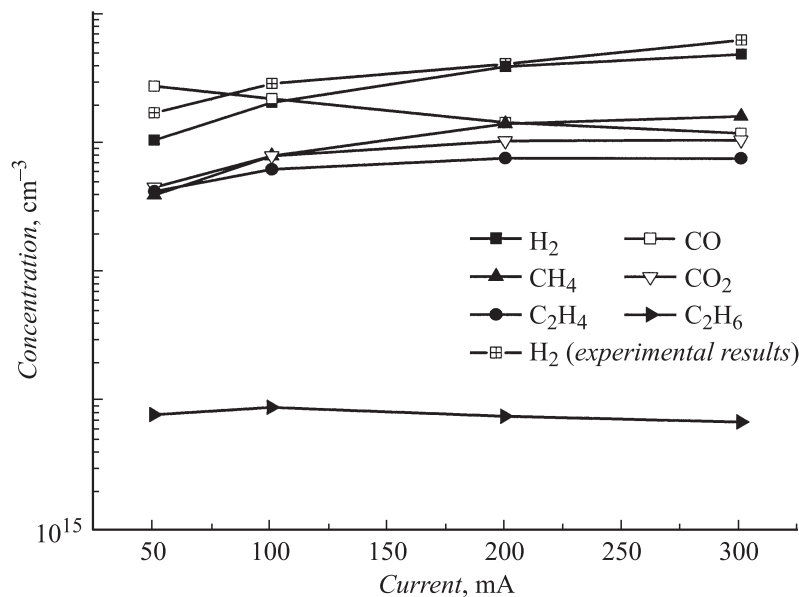
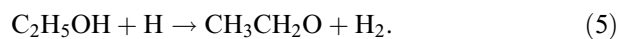


Рис. 2. Зависимости концентраций наиболее устойчивых компонент то тока, протекающего через разряд, для скорости прокачки воздуха 55 cm³/s.

При протекании кинетика H₂ определяется процессом



Поскольку [C₂H₅OH] практически не меняется, величина [H₂] определяется только концентрацией атомарного водорода. В рассматриваемом случае главным процессом генерации H является реакция диссоциации воды, скорость которой (2) линейна по удельной мощности (току). Поэтому [H₂] также линейна по W/V.

Также на рис. 2 приведена экспериментально определенная зависимость концентрации молекулярного водорода от тока. Ее согласие с рассчитанной зависимостью позволяет сделать вывод о корректности выбранной для описания кинетики модели.

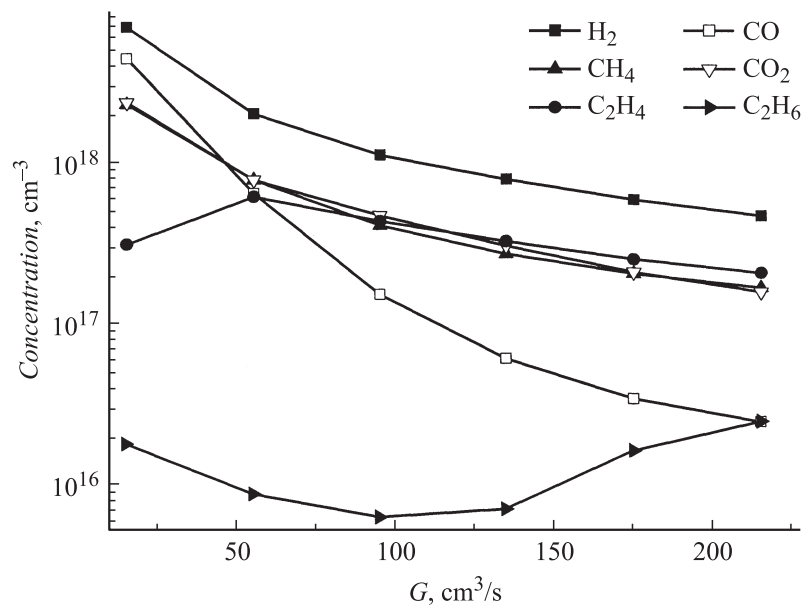


Рис. 3. Зависимости концентраций наиболее устойчивых компонент от скорости прокачки воздуха через зазор между электродами для тока 100 мА.

Результаты расчетов влияния скорости прокачки воздуха через зазор между электродами на концентрации наиболее устойчивых компонентов представлены на рис. 3: при увеличении G [H_2] уменьшается с выходом на насыщение в области высоких значений аргумента. Это связано с тем, что увеличение скорости прокачки ведет к уменьшению времени пребывания газовой смеси в зоне разряда и к уменьшению времени действия реакции (5).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что использование предложенного плазменного реактора позволяет добиваться высокого выхода водорода ($\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), получаемого при конверсии смеси паров этанола и воды и воздуха. Это, а также устойчивость разряда по отношению к переходу из тлеющего режима в дуговой, позволяют сделать вывод о перспективности рассмотренной установки.

Список литературы

- [1] *Petitpas G., Rollier J.-D., Darmon A.* et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 2848–2867.
- [2] *Sokine Y., Urasaki K., Asai Sh.* et al. // Chem. Commun. 2005. P. 78–79.
- [3] *Petrova M.V., Williams F.A.* // Combustion and Flame. 2006. V. 144. P. 526–544.
- [4] *Каложная А.Г., Левко Д.С., Щедрин А.И.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. С. 122–126.