

04

## Конверсия этанола в барьерном разряде

© Д.С. Левко<sup>1</sup>, А.Н. Цымбалюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie),  
Universite de Toulouse, UPS, INPT Toulouse, France

<sup>2</sup> Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, Луганск,  
Украина

E-mail: dima.levko@gmail.com

*Поступило в Редакцию 30 мая 2014 г.*

Анализируется эффективность конверсии этанола в тлеющем и барьерном разряде. Установлено, что при одинаковых значениях вкладываемой электрической мощности конверсия этанола происходит эффективнее в тлеющем разряде. Это связано с принципиальным отличием в наработке активных атомов и радикалов в обоих типах разряда. Рассмотрены основные каналы генерации  $H_2$  и CO в обоих типах разрядов и пути повышения эффективности конверсии в барьерном разряде.

В настоящее время смесь молекулярного водорода  $H_2$  и оксида углерода CO (далее синтез-газ) применяется для синтеза разнообразных химических соединений [1], используется как промежуточный реагент при производстве жидкого топлива [2], а также предлагается использовать в качестве альтернативного топлива [2].

Одним из эффективных способов получения синтез-газа является его наработка из этанола. Так распространение получил метод тепловой конверсии этанола — разложение этанола при действии высокой температуры при отсутствии кислорода. Однако этот способ требует значительного притока тепла извне. Частично уменьшить этот недостаток может способ каталитической паровой конверсии, в этом случае конверсия этанола осуществляется на поверхности катализатора в атмосфере водяного пара. Этот способ довольно часто используется в промышленности [3].

Конверсия этанола в плазме электрического разряда также получила широкое распространение. При использовании равновесной плазмы наибольшее распространение получила конверсия этанола в дуговом разряде [4]. Однако относительно большие затраты электроэнергии

стимулируют исследования конверсии этанола в неравновесной плазме электрического разряда в плазмохимических реакторах различного типа [5,6]. Выбор неравновесной плазмы связан с более выгодными энергетическими затратами [6–8]. Основные типы разрядов для генерации неравновесной плазмы — это тлеющий (ТР), барьерный (БР), ВЧ- и СВЧ-разряды. ТР и БР являются наиболее часто употребляемыми для получения синтез-газа. Сравнение работы [9], в которой экспериментально исследовался БР, с работой [10], в которой исследовался ТР, показывает, что при одной и той же вкладываемой мощности ТР позволяет получать на выходе из реактора значительно большую концентрацию синтез-газа. Также согласно [6] БР обладает более низкими энергетическими показателями по сравнению с другими типами разрядов. Вопрос о причине такого расхождения процессов конверсии в тлеющем и барьерном разряде требует теоретического объяснения.

Целью данной работы является теоретическое сравнение эффективности конверсии этанола в ТР и БР, а также объяснения причины их отличия. При этом полагается, что начальный состав газа в разрядной камере, а также полная энергия, вкладываемая в разряд, в обоих типах разряда одинаковы.

Для изучения плазмохимических процессов в обоих типах разряда была использована модель, предложенная в [11]. Газовая смесь представляла собой смесь аргона (типичная концентрация  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) с парами этанола ( $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) и воды ( $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Аргон используется в качестве буферного газа. Добавление его в газовую смесь повышает среднюю энергию электронов, что увеличивает скорости электронно-молекулярных реакций. Кроме того, поскольку аргон — инертный газ, он не участвует непосредственно в химических реакциях, что облегчает анализ полученных результатов.

Для БР было принято, что разряд представляет собой последовательность импульсов тока длительностью 15 ns, а также интервалов, когда в разряд не вкладывается мощность. Длительность таких интервалов составляла полпериода питающего напряжения. Частота следования импульсов тока составляла 18 kHz. В ТР мощность вкладывалась в разряд непрерывно. Для сравнения обоих типов разряда счет проводился для времен, за которые в оба разряда вкладывается одинаковая энергия.

В модели также были сделаны следующие предположения: электрическая мощность, вводимая в разряд, усреднялась по всему разрядному

объему; электрическое поле в разряде было однородным и не менялось с течением времени; плазма в области разряда однородна; температура газа в области разряда постоянна и равна  $\approx 400$  К. Такой выбор температуры связан с тем, что конверсия при атмосферном давлении наиболее часто проводится в смеси перегретых паров этанола и воды. Давление газа равно атмосферному.

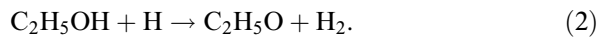
Численное моделирование включало: расчет функции распределения электронов по энергиям с учетом упругих и неупругих процессов между электронами и молекулами первичных компонентов (аргона, этанола и воды); численное решение системы кинетических уравнений в нульмерном приближении. Кинетический механизм включал 30 компонентов ( $C_2H_5OH$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3CHO$  и другие), 43 электронно-молекулярные реакции и 130 химических реакций с константами, рекомендованными NIST (детали доступны в [12]).

Для численного моделирования плазмохимических процессов решалась следующая система кинетических уравнений:

$$\frac{dN_i}{dt} = S_{ei} + \sum_j k_{ij}N_j + \sum_{j,l} k_{ijl}N_jN_l + \dots \quad (1)$$

Здесь  $N_i$ ,  $N_j$ ,  $N_l$  — концентрации молекул и радикалов,  $k_{ij}$ ,  $k_{ijl}$  — константы скоростей химических процессов с участием  $i$ -й компоненты, а  $S_{ei}$  — скорости электронно-молекулярных реакций. Метод определения  $S_{ei}$ , а также список реакций доступны в [10]. В случае ТР  $S_{ei}$  рассчитывались на каждом шаге по времени, а для БР на интервале, когда мощность не вкладывается в разряд,  $S_{ei}$  принимали нулевые значения.

Результаты моделирования показали, что независимо от типа разряда основными каналами наработки  $H_2$  является реакция взаимодействия этанола с атомарным водородом



Тем не менее, как показано на рис. 1, концентрация молекулярного водорода на 4 порядка выше в ТР, чем в БР. Это указывает на более эффективное использование непрерывно горящего разряда.

Концентрация этанола в течение всего времени моделирования остается практически постоянной на фоне концентраций активных

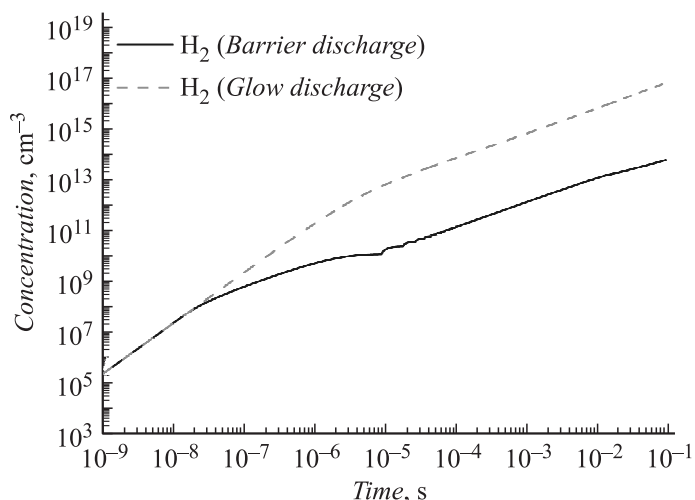
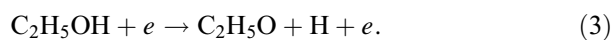


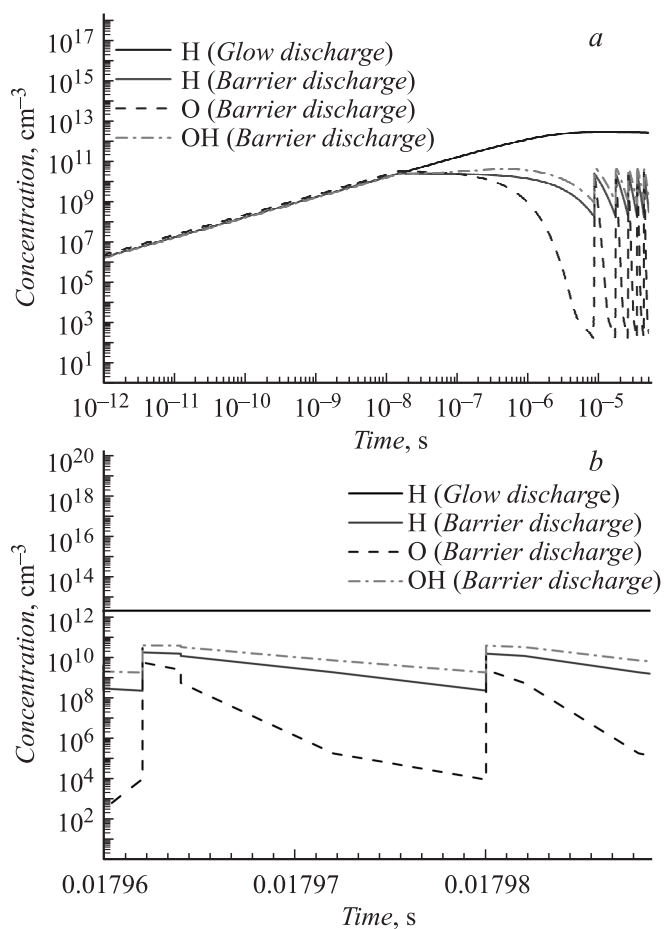
Рис. 1. Временная зависимость концентрации H<sub>2</sub> в тлеющем и в барьерном разряде.

компонентов. Поэтому при дальнейшем анализе можно считать концентрацию C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH постоянной. Следовательно, различие в эффективностях БР и ТР вызвано разной динамикой концентрации Н. Это, в свою очередь, связано с различной длительностью действия реакции образования атомарного водорода. Результаты моделирования показали, что во время разряда этой реакцией является реакция диссоциации этанола электронным ударом



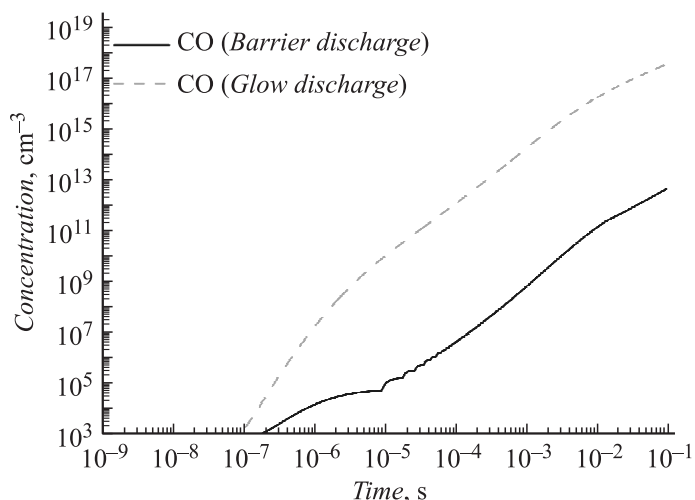
В БР эта реакция действует только в течение 15 ns с частотой, равной частоте следования импульсов. В остальное время смесь не подвергается действию разряда. Поскольку температура газовой смеси мала, наработка активных компонентов на интервале между последовательными разрядами не осуществляется. Активные компоненты быстро, в течение нескольких микросекунд рекомбинируют, приводя к образованию устойчивых молекул (рис. 2).

На рис. 2, *a, b* показано сравнение временной зависимости концентраций Н в ТР и БР. Видно, что в ТР концентрация Н растет в течение



**Рис. 2.** Временная зависимость концентраций H, O и OH в начальный момент времени (a), в более поздние моменты времени (b).

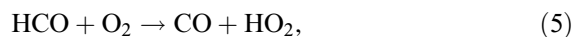
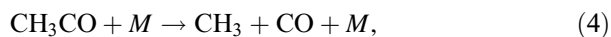
$\approx 1 \mu\text{s}$ , пока не выйдет на стационарное значение ( $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ). Из рис. 1 следует, что на этой стадии концентрация  $\text{H}_2$  также продолжает увеличиваться. Поскольку длительность разрядного импульса в БР составляет лишь 15 ns, ввод мощности в разряд прекращается задолго



**Рис. 3.** Временная зависимость концентрации CO в тлеющем и в барьерном разряде.

до выхода концентрации Н на стационарное значение ( $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ). Это приводит к существенному различию скоростей реакции (2) в БР и ТР и, как следствие, к существенному различию в эффективностях получения синтез-газа. Кроме того, из рис. 2 можно сделать вывод, что в БР каждый последующий разряд воздействует на смесь, не содержащую активных компонентов, т.е. для инициирования реакций типа (2) требуется некоторое время.

Другим важным компонентом синтез-газа является оксид углерода CO. На рис. 3 показана его временная зависимость, полученная в обоих типах разряда. Видно, что, как и в случае H<sub>2</sub>, эффективность образования CO выше в ТР. В образовании CO принимают участие активные радикалы, образующиеся из этанола:



где  $M$  — третье тело (в данной работе — это обычно H<sub>2</sub>O или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Радикалы CH<sub>3</sub>CO и HCO активно нарабатываются только

в момент импульса тока, а после его прекращения быстро распадаются. Поэтому по аналогии с  $H_2$  различие в эффективностях связано с различием во времени вкладывания мощности в разряд.

Таким образом, из полученных результатов можно сделать вывод, что конверсия этанола в БР осуществляется в течение не всего периода разряда, а лишь его части. Как следствие, эффективность конверсии этанола при одинаковых начальных условиях в БР меньше, чем в ТР. С этой точки зрения более выгодно использовать ТР для получения смеси  $H_2/CO$  из паров этанола. Данный результат качественно согласуется с результатами, представленными в [9,10].

Указанный недостаток можно устранить, повысив частоту следования разрядных импульсов. Как было показано ранее, главный канал рекомбинации  $H$  — это реакция (2), ведущая к наработке  $H_2$ . Константа скорости этой реакции при температуре 400 К составляет  $\approx 2.4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . Если принять, что максимальная концентрация  $H$  в барьерном разряде равна  $\approx 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , скорость этой реакции можно оценить как  $\approx 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Оценка времени, за которое концентрация  $H$  упадет на порядок, дает  $\approx 1 \mu\text{s}$ . Следовательно, подняв частоту следования импульсов в БР до 1 МГц, можно повысить эффективность конверсии этанола. Это произойдет за счет того, что каждый последующий разряд будет воздействовать на смесь, уже содержащую высокие концентрации активных атомов и радикалов. Тем не менее при таких частотах большинство диэлектриков вследствие емкостных токов при большой мощности перегреваются и разрушаются. В связи с этим логичным выглядит переход от БР к ВЧ- и СВЧ-разрядам, для которых частоты в 1 МГц и выше являются стандартными. Более того, для этого типа разрядов такие частоты легко поддерживаются при атмосферном давлении. Тлеющий разряд при таких условиях вследствие тепловой неустойчивости часто превращается в дуговой.

## Список литературы

- [1] *Synthesis gas combustion: Fundamentals and Applications* / Ed. Tim C. Lieuwen. Taylor & Francis Group, 2010. P. 400.
- [2] *Irfan M., Usman M., Kusakabe K.* // *Energy*. 2011. V. 36. P. 12–40.
- [3] *Jeng-Gan Wang.* Mechanism of Ethanol Reforming: Theoretical Foundations / C.S. Lee, M.C. Lin // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 6681–6688.

- [4] *Guillaume Petitpas, Jose Gonzalez-Aguilar, Adeline Darmon, Laurent Fulcheri* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 2607–2613.
- [5] *Zhong B.-J., Yang Q.-T., Yang F.* // Combustion and Flame. 2010. V. 157. P. 2005–2007.
- [6] *Petitpas G., Rollier J.-D., Darmon A.* et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 2848–2867.
- [7] *Aubry O., Met C., Khacef A., Cormier J.M.* // Chem. Eng. J. 2005. V. 106. P. 241.
- [8] *Yanguas-Gil A., Hueso J.L., Cotrino J., Caballero A., Gonzalez-Elipe A.R.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 4004.
- [9] *Baowei Wang, Yijun Lu, Xu Zhang, Shuanghui Hu* // J. Natural Gas Chemistry. 2011. V. 20. P. 151–154.
- [10] *Chernyak V.Ya., Olszewski S.V., Yukhymenko V.V.* et al. // IEEE Trans. Plasma Science. 2008. V. 36. P. 2933–2939.
- [11] *Щедрин А.И., Левко Д.С., Черняк В.Я., Юхименко В.В., Наумов В. В.* // Письма в ЖЭТФ. Т. 88. С. 107–110.
- [12] *Левко Д.С., Цымбалюк А.Н., Щедрин А. И.* // Физика плазмы. 2012. Т. 38. С. 991–1000.