04

Электрофизическая установка для конверсии природного газа при атмосферном давлении

© В.Е. Маланичев,^{1,2} М.В. Малашин,¹ А.В. Озерский,² В.Ю. Хомич,¹ В.М. Шмелев²

¹ Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,

191186 Санкт-Петербург, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,

119991 Москва, Россия

e-mail: mve.191@gmail.com

(Поступило в Редакцию 12 декабря 2017 г. В окончательной редакции 26 апреля 2018 г.)

В электрофизической установке при обработке смеси метана и этана барьерным разрядом была экспериментально исследована конверсия углеводородов. Для разработанного плазмохимического реактора с помощью алгоритма решения "ZDPlasKin" была проведена теоретическая оценка плазмокинетических процессов, протекающих в разряде. Экспериментальные результаты согласуются с теоретической оценкой.

DOI: 10.21883/JTF.2018.11.46625.2599

Введение

На протяжении нескольких десятилетий привлекает к себе внимание барьерный разряд с диэлектриком (БР) как средство для инициации и стимулирования химических реакций, начиная от образования озона из воздуха и заканчивая разделением различных химических соединений [1]. В неравновесной системе, которой является БР, высока эффективность и скорость проведения химических реакций [2]. При различных значениях напряженности электрического поля, или давлении среды, возбуждаются различные состояния активных частиц [3,4], поэтому изменяя параметры разряда, можно направлять энергию по нужному каналу для достижения наибольшей эффективности химических реакций.

Одним из перспективных направлений является обработка метана разрядом [5,6]. В настоящее время метан в основном используется для домашнего и промышленного отопления и для выработки электроэнергии. Использование метана для химической промышленности сопровождается рядом технологических трудностей и пока ограничивается получением синтез-газа, поскольку метан является одной из наиболее стабильных молекул [7]. Синтез-газ в промышленных масштабах получают паровой конверсией метана. Также его можно получить парциальным окислением метана. Вторая технология показывает более низкий выход синтез-газа по сравнению с первой, но обладает рядом преимуществ, таких как реакция экзотермичная, процесс не требует катализатора, процесс возможно реализовать при атмосферном давлении, в процессе не используются пары воды, которые приводят к коррозии узлов установки. На основе вышеперечисленного, авторы работы считают перспективным развитие технологии с использованием реакции парциального окисления метана.

Для увеличения выхода синтез-газа при процессе парциального окисления метана предлагается предварительная обработка исходного газа (метан или природный газ) барьерным разрядом. В ряде работ [8–10] при обработке разрядом метана или метаносодержащей смеси газов наблюдался прямой синтез различных углеводородов, а также наработка химически активных частиц.

Так, в работе [8] для конверсии метана использовали импульсный искровой разряд с частотой повторения 2-20 kHz. При этом степень конверсии метана составляла 23.5%, а энергозатраты — 3.8 eV/molec. Основным продуктом плазменного пиролиза являлся ацетилен. Также искровой разряд для конверсии метана использовали авторы работы [9]. Частота повторения импульса напряжения составляла 50 Hz при размахе 5 kV. Зависимость конверсии метана от энерговклада была линейна и составляла от 18 до 69% при 14-25 eV/molec. В работе [10] использовался импульсный искровой разряд со схожими внешними характеристиками (50 Hz, 5 kV амплитуда импульсов напряжения). При этом необходимо отметить, что энергоэффективность резко уменьшилась в диапазоне, где конверсия метана составляла более чем 60%. Таким образом, при конверсии метана 50% энерговклад составлял 3.5 eV/molec, а уже при 68% — 12 eV/molec.

Наиболее близкие к настоящему исследованию работы, посвященные конверсии метана в барьерном разряде. Так, в работе [9] использовали БР с двумя разными системами питания. В первом случае к электродам газоразрядной ячейки подводили униполярные прямоугольные импульсы напряжения с амплитудой до 20 kV, частотой 50 Hz и скважностью 2. Во втором — синусоидальное напряжение с такой же амплитудой и частотой. В первом случае конверсия метана составила 6-13% при энергозатратах 38-57 eV/molec. Во втором — при конверсии 5-8% энергозатраты составляли 116-175 eV/molec. В обоих случаях зависимость конверсии от энерговклада была линейна. В другой работе [10] с помощью БР, при частоте синусоидального напряжения 75 kHz, получили конверсию метана 24%, энерговклад составлял 17 eV/molec.

Теоретическое моделирование процесса конверсии метана в барьерном разряде проведено в работах [11,12]. В первой работе конверсия метана составляла 13.8%. При этом основным продуктом являлся этан. В исследовании [12] конверсия CH₄ достигала 40%, и в результате образовывался этан и ацетилен.

Обзор существующих теоретических и экспериментальных наработок показал, что в данный момент не существует однозначных, согласующихся результатов по процессам, происходящим при обработке метана БР. По этой причине авторы настоящей работы считают необходимым провести ряд как экспериментальных, так и теоретических исследований в этой области. Эта информация будет полезна при разработке как систем пиролиза метана в плазме для получения более сложных углеводородов, так и для систем подготовки исходной смеси для дальнейшего парциального окисления. Первичные исследования [13] были проведены для системы, в которой смешивался природный газ с воздухом. Смесь предварительно обрабатывалась плазмой и подавалась в область парциального окисления. Эти исследования показали увеличение селективности по синтез-газу. Для более эффективного использования предварительной обработки разрядом необходимо детальное понимание происходящего процесса.

В настоящей работе предпринята попытка провести сравнение экспериментально полученных результатов плазменного пиролиза природного газа с результатами 0-мерного моделирования химической кинетики, которая инициируется и стимулируется барьерным разрядом. В качестве исходного газа использовалась смесь метана (98.2% vol.) и этана (1.8% vol.). Такой состав смеси характерен для природного газа, подаваемого потребителям после газораспределительных станций. Таким образом, газовый состав по сравнению с предыдущими экспериментами [13] был упрощен, т. е. исключен воздух.

Экспериментальная установка

На рис. 1 схематически изображен плазмохимический реактор (ПХР) включенный в экспериментальный стенд. Входной поток $G_g = 1.41/\min 10$ поступает в семь идентичных каналов, внутри каждого из которых находится заземленный электрод 9, выполненный в виде стержня из латуни диаметром 5 mm, стенки каналов выполнены из кварцевых трубок с внешним диаметром 10 mm и толщиной стенки 1.5 mm 4. Каждая из трубок обвернута в алюминиевою фольгу, которая выступает в роли внешнего электрода 6, к которому с помощью специального генератора 5 прикладывались прямоугольные высоковольтные импульсы с амплитудой 12 kV, длительностью 0.06 ms с частотой f = 4 kHz [14–17]. Входной поток, проходя по каналу, попадает в область горения БР 7. Химический состав прореагировавшей смеси анализировался с помощью хроматографа марки "М3700" 2, который имеет три параллельных аналитических канала,



Рис. 1. Экспериментальная установка. 1 — осциллограф, 2 — выходной поток в хроматограф, 3 — высоковольтный пробник, 4 — кварцевая трубка, 5 — генератор высоковольтных импульсов, 6 — внешний электрод, 7 — область обработки плазмой, 8 — аттенюатор, 9 — внутренний электрод, 10 — входной поток смеси метана и этана, R_1 — токоограничивающий резистор, R_2 — токовый шунт.



Рис. 2. Типичная осциллограмма тока I(t) и зависимость от времени напряжения на разрядном промежутке U(t).

что позволяет одновременно анализировать все компоненты газа. Хроматограф оснащен тремя детекторами одним пламенно-ионизационным и двумя детекторами по теплопроводности. В системе использовались набивная колонка с молекулярными ситами CaA, колонка с Рогараk Q и капиллярная колонка HP-PLOT Al₂O₃/KCL, соединенная с пламенно-ионизационным детектором.

Напряжение, прикладываемое к внешнему электроду, измерялось с помощью высоковольтного пробника Текtronix P6015A 3. Ток, протекающий в цепи с ПХР, измерялся с помощью токового шунта R_2 и аттенюатора 8.

Обработка смеси метана и этана проводилась с помощью БР при мультиканальном режиме горения разряда [18–20]. Характерные осциллограммы тока и напряжения представлены на рис. 2. Значение средней мощности, вкладываемой в плазму, составляло 25 W. Среднее значении энергии, вкладываемой в разряд за один период, 6.2 mJ. Среднее значение амплитуды тока разряда для каждого из семи каналов составляло 2.1 А.

В процессе экспериментов измерялось объемное содержание метана, этилена, этана и водорода на выходе из ПХР.

Теоретическая модель

Для объяснения экспериментальных результатов проведено моделирование кинетики преобразования природного газа на основе пакета "ZDPlasKin" [21]. Как исходные данные задавалась начальная концентрация метана ($N_{\rm CH_4} = 265.1 \cdot 10^{17} \, {\rm cm^{-3}}$) и этана ($N_{\rm C_2H_6} = 4.9 \cdot 10^{17} \, {\rm cm^{-3}}$). Температура нейтральных частиц и ионов считалась постоянной и равной 300 К.

Также в модель вводились зависимости приведенного электрического поля $EN^{-1}(t)$ и концентрации электронов $n_e(t)$ от времени в течение одного периода T = 1/f = 0.25 ms [3]:

$$EN^{-1}(t) = E_{\Sigma}(t)(N_{\rm CH_4} + N_{\rm C_2H_6})^{-1}, \qquad (1)$$

$$n_e(t) = \frac{1}{q_e \mu_e S_{\rm md} E_{\Sigma}(t)}.$$
(2)

Здесь $E_{\Sigma}(t)$ — суммарная напряженность электрического поля, q_e — заряд электрона, $\mu_e = 280 \,\mathrm{cm}^2 (\mathrm{V} \times \mathrm{s})^{-1}$ — среднее значение подвижности электронов в метане [22,23], I(t) — ток, протекающий через разрядный промежуток, S_{md} — суммарная



Рис. 3. Зависимость приведенной напряженности электрического поля от времени.



Рис. 4. Зависимость концентрации электронов от времени.

площадь поперечных сечений микроразрядов, происходящих за время переднего/заднего фронта импульса напряжения. Количество микроразрядов оценивалось исходя из данных работы [24] о заряде, переносимом одним микроразрядом $Q_{\rm md} = 0.5$ nC. Суммарный заряд $Q_{\Sigma} = 116$ nC, полученный из осциллограммы тока (рис. 2), делился на $Q_{\rm md}$. Диаметр поперечного сечения одного микроразряда $d_c = 0.3$ mm был взят из работы [20]. Таким образом,

$$S_{\rm md} = \frac{Q_{\Sigma}}{Q_{\rm md}} \frac{\pi d_c^2}{4}.$$
 (3)

Суммарная напряженность электрического поля рассчитывалась исходя из типичной осциллограммы напряжения (рис. 2), на разрядном промежутке, по формуле

$$E_{\Sigma} = \frac{U(t)}{l} - E_{\rm com},\tag{4}$$

где U(t) — напряжение на разрядном промежутке, l = 1 mm — межэлектродный зазор, $E_{\rm com}$ — напряженность электрического поля, созданная зарядом, осевшим на диэлектрик. Напряженность электрического поля в зазоре рассчитывалась по формуле для промежутка с плоско-параллельной геометрией. Такое приближение уместно для коаксиальной геометрии с отношением кривизны электродов, близким к единице. Напряженность электрического поля $E_{\rm com}$ рассчитывалась по следующей формуле:

$$E_{\rm com} = \frac{\int\limits_{t_0}^{t} l(t)}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\rm CH_4} S},\tag{5}$$

где t_0 — момент начала зарядно-разрядных процессов, ε_0 — электрическая постоянная, ε_{CH_4} — диэлектрическая проницаемость метана, $S = 220 \text{ mm}^2$ — площадь внутренней поверхности диэлектрика, на которой накапливается заряд.

Группа № 1						
Процесс	Ссылка	Процесс	Ссылка			
Упругие соударения		Диссоциация				
$\begin{array}{c} CH_4+e \rightarrow CH_4+e \\ C_2H_6+e \rightarrow C_2H_6+e \end{array}$	[23] [28]	$\begin{array}{c} CH_4+e \rightarrow CH_3+H+e\\ CH_4+e \rightarrow CH_2+H_2+e \end{array}$	[31] [31]			
Ионизация		$\mathrm{CH}_4 + e \rightarrow \mathrm{CH} + \mathrm{H} + \mathrm{H}_2 + e$	[31]			
$\begin{array}{l} CH_4 + e \to CH_4^+ + 2e \\ CH_4 + e \to CH_3^+ + 2e + H \\ C_2H_6 + e \to C_2H_6^+ + 2e \\ C_2H_4 + e \to C_2H_4^+ + 2e \\ C_2H_2 + e \to C_2H_2^+ + 2e \\ C_3H_8 + e \to C_3H_8^+ + 2e \\ C_3H_6 + e \to C_3H_6^+ + 2e \\ H_2 + e \to H_2^+ + 2e \end{array}$	[23] [23] [23] [23] [23] [29] [30] [31]	$\begin{array}{c} C_2H_6+e \to C_2H_5+H+e \\ C_2H_6+e \to C_2H_4+H_2+e \\ C_2H_4+e \to C_2H_3+H+e \\ C_2H_2+e \to CH+CH+e \\ C_2H_2+e \to CH+CH+e \\ C_2H_2+e \to C_2H+H+e \\ C_2H_2+e \to CH_2+C+e \\ C_3H_8+e \to C_2H_4+CH_4+e \\ C_3H_8+e \to C_3H_6+H_2+e \\ H_2+e \to H+H+e \end{array}$	[32] [32] [32] [32] [32] [32] [32] [32]			
	Гру	ππa № 2				
Процесс		Коэф. скорости реакции	Ссылка			
$\begin{array}{c} {\rm CH}_4 + {\rm CH} \to {\rm C}_2{\rm H}_4 + {\rm H} \\ {\rm CH}_4 + {\rm CH}_2 \to {\rm CH}_3 + {\rm CH}_3 \\ {\rm CH}_4 + {\rm C}_2{\rm H} \to {\rm C}_2{\rm H}_2 + {\rm CH}_3 \\ {\rm CH}_4 + {\rm C}_2{\rm H}_3 \to {\rm C}_2{\rm H}_4 + {\rm CH}_3 \\ {\rm CH}_4 + {\rm C}_2{\rm H}_3 \to {\rm C}_2{\rm H}_6 + {\rm CH}_3 \\ {\rm CH}_4 + {\rm C}_2{\rm H}_5 \to {\rm C}_2{\rm H}_6 + {\rm CH}_3 \\ {\rm CH}_4 + {\rm C}_2{\rm H}_2 + {\rm H} \to {\rm C}_2{\rm H}_3 + {\rm CH}_4 \\ {\rm CH}_4 + {\rm C}_2{\rm H}_2 + {\rm H} \to {\rm C}_2{\rm H}_5 + {\rm CH}_4 \\ {\rm CH}_4 + {\rm C}_2{\rm H}_2 + {\rm H} \to {\rm C}_2{\rm H}_5 + {\rm CH}_4 \\ {\rm CH}_4 + {\rm C}_2{\rm H}_5 + {\rm H} \to {\rm C}_2{\rm H}_6 + {\rm CH}_4 \\ {\rm CH}_3 + {\rm CH}_3 \to {\rm C}_2{\rm H}_5 + {\rm H} \\ {\rm CH}_3 + {\rm C}_2{\rm H}_2 \to {\rm C}_2{\rm H} + {\rm CH}_4 \\ {\rm CH}_3 + {\rm C}_2{\rm H}_4 \to {\rm C}_2{\rm H}_3 + {\rm CH}_4 \\ {\rm CH}_3 + {\rm C}_2{\rm H}_4 \to {\rm C}_2{\rm H}_3 + {\rm CH}_4 \\ {\rm CH}_3 + {\rm C}_2{\rm H}_5 + {\rm CH}_4 \to {\rm C}_2{\rm H}_6 + {\rm CH}_4 \\ {\rm CH}_3 + {\rm C}_2{\rm H}_5 + {\rm CH}_4 \to {\rm C}_3{\rm H}_8 + {\rm CH}_4 \\ {\rm CH}_2 + {\rm H}_2 \to {\rm H} + {\rm CH}_3 \\ {\rm C}_2{\rm H} + {\rm C}_2{\rm H}_2 \to {\rm H} + {\rm H}_2 \\ {\rm C}_2{\rm H}_3 + {\rm C}_2{\rm H}_3 \to {\rm C}_2{\rm H}_4 + {\rm H} \\ {\rm C}_2{\rm H}_3 + {\rm C}_2{\rm H}_3 \to {\rm C}_2{\rm H}_4 + {\rm H} \\ {\rm C}_2{\rm H}_5 + {\rm C}_2{\rm H}_5 \to {\rm C}_2{\rm H}_6 + {\rm C}_2{\rm H}_4 \\ {\rm C}_2{\rm H}_5 + {\rm C}_2{\rm H}_5 \to {\rm C}_2{\rm H}_6 + {\rm H} \\ \end{array}$	4	$\begin{array}{c} 9.74\times10^{-11}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 3.01\times10^{-19}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 1.31\times10^{-12}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 2.28\times10^{-18}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 2.28\times10^{-18}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 3.84\times10^{-24}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 8.43\times10^{-19}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 2.81\times10^{-31}\mathrm{cm}^6\mathrm{s}^{-1}\\ 3.66\times10^{-30}\mathrm{cm}^6\mathrm{s}^{-1}\\ 3.66\times10^{-30}\mathrm{cm}^6\mathrm{s}^{-1}\\ 9.20\times10^{-30}\mathrm{cm}^6\mathrm{s}^{-1}\\ 2.71\times10^{-19}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 7.65\times10^{-26}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 1.94\times10^{-21}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 1.56\times10^{-26}\mathrm{cm}^6\mathrm{s}^{-1}\\ 1.00\times10^{-28}\mathrm{cm}^6\mathrm{s}^{-1}\\ 5.00\times10^{-15}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 1.50\times10^{-10}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 1.60\times10^{-12}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 1.60\times10^{-12}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 2.41\times10^{-12}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ 2.97\times10^{-21}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}\\ \end{array}$	$\begin{bmatrix} 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\ 12\\$			
Группа № 3						
$\begin{array}{l} CH_5^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + CH_4 \\ CH_5^+ + C_2H_2 \rightarrow C_2H_5^+ + CH_4 \\ CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3 \\ CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2 \\ C_2H_5^+ + H \rightarrow C_2H_4^+ + H_2 \\ C_2H_4^+ + C_2H_3 \rightarrow C_2H_5^+ + C_2H_2 \\ C_2H_4^+ + C_2H_3 \rightarrow C_2H_3^+ + C_2H_4 \\ C_2H_4^+ + H \rightarrow C_2H_3^+ + H_2 \end{array}$		$\begin{array}{c} 1.50\times10^{-9}\mathrm{cm}^{3}\mathrm{s}^{-1}\\ 1.60\times10^{-9}\mathrm{cm}^{3}\mathrm{s}^{-1}\\ 1.50\times10^{-9}\mathrm{cm}^{3}\mathrm{s}^{-1}\\ 1.20\times10^{-9}\mathrm{cm}^{3}\mathrm{s}^{-1}\\ 1.00\times10^{-11}\mathrm{cm}^{3}\mathrm{s}^{-1}\\ 5.00\times10^{-10}\mathrm{cm}^{3}\mathrm{s}^{-1}\\ 5.00\times10^{-10}\mathrm{cm}^{3}\mathrm{s}^{-1}\\ 3.00\times10^{-10}\mathrm{cm}^{3}\mathrm{s}^{-1}\\ \end{array}$	[12] [12] [12] [12] [12] [12] [12] [12]			

Таблица 1. Процессы, включенные в модель

Результат расчета зависимостей $EN^{-1}(t)$ и $n_e(t)$, соответствующих времени развития разряда при нарастании напряжения, представлены на рис. 3 и 4. При расчетах

используется 0-мерное приближение, т.е. рассчитывались параметры $EN^{-1}(t)$ и $n_e(t)$ для малого объема, который находился в начале (на фронте ионизации)

Таблица 2. Частицы, включенные в модель

Молекулы	Ионы	Радикалы	
CH4, C2H2, C2H4, C2H6, C3H6, C3H8, C4H2, H2	$\mathrm{CH}_3^+,\mathrm{CH}_4^+,\mathrm{CH}_4^+,\mathrm{C_2H}_2^+,\ \mathrm{C_2H}_3^+,\mathrm{C_2H}_4^+,\mathrm{C_2H}_5^+,\mathrm{C_2H}_6^+,\ \mathrm{C_2H}_5^+,\mathrm{C_2H}_6^+,\mathrm{C_3H}_6^+,\mathrm{C_3H}_8^+,\mathrm{H_2}$	C, CH, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H, C ₂ H ₃ , C ₂ H ₅ , H	

Таблица 3. Сравнение результатов анализа химического состава хроматографом и результатов моделирования

Компонент	Исходный состав	Эксперимент	Моделирование
$N_{\rm CH_4}, 10^{17}, {\rm cm}^{-3}$	265.2 ± 0.3	260.5 ± 1.4	262.4
$N_{\rm C_2H_4}$, 10 ¹⁷ , cm ⁻³	0.0	2.4 ± 0.4	2.6
$N_{\rm C_2H_6}$, 10 ¹⁷ , cm ⁻³	4.8 ± 0.4	5.9 ± 0.5	6.3
$N_{\rm H_2}, 10^{17}, {\rm cm}^{-3}$	0.0	1.2 ± 0.4	1.5

стримера в момент его "прорастания". Формирование каждого такого канала происходит по классическому стримерному механизму, описанному Б. Лёбом [25], с поправкой на наличие диэлектрика на поверхности металлического электрода. Такой механизм развития разряда подтверждается рядом экспериментов с оптической регистрацией процесса развития разряда [26,27]. В этом объеме наибольшая концентрация электронов, а также на заряженные частицы действует электрическое поле большей величины (подобно системе "игла-плоскость"). В работе [25] утверждается, что стример развивается при напряженности этого поля, равной значению напряженности внешнего приложенного электрического поля.

Исходя из расхода газа $G_{\rm g}$ и геометрии разрядного промежутка рассчитывалось время нахождения обрабатываемого газа в разрядном промежутке $t_{\rm res} = 57$ ms. Таким образом, количество импульсов $N_{\rm imp} = t_{\rm res}/T = 228$.

В модели расчет был рассмотрен еще в течение 300 s после подачи последнего импульса, что соответствовало времени диагностики, во время которого шли реакции рекомбинации активных радикалов. При этом значения $n_e(t)$ и $EN^{-1}(t)$ были близки к нулю.

При моделировании учитывался 51 процесс (табл. 1) в котором участвовало 27 частиц, не считая электронов (табл. 2). В табл. 1 все процессы разделены на три группы. Группа № 1 включает в себя столкновения электронов с различными молекулами и радикалами. Группа № 2 — реакции при столкновении двух нейтральных частиц. В группе № 3 указаны процессы взаимодействия нейтральных частиц и ионов. Также в таблице для каждой реакции указан источник откуда была взята для расчета зависимость поперечного сечения от энергии электронов или скоростной коэффициент.

Результаты и обсуждение

В результате моделирования были получены зависимости концентрации рассматриваемых частиц от вре-



Рис. 5. Результаты моделирования зависимости концентрации молекул от времени *1* — C₂H₄; *2* — C₂H₆; *3* — H₂.

мени. На рис. 5 приведены зависимости N(t), полученные в результате моделирования для молекул, которые сравнивались с экспериментальными данными (C_2H_4, C_2H_6, H_2) . Изменение хода графика зависимости $N_{C_2H_4}(t)$ объясняется увеличением скорости реакции потребления этилена из-за увеличения концентрации атомарного водорода, который участвует в реакции $C_2H_4 + H + CH_4 \rightarrow C_2H_5 + CH_4$. Резкое увеличение концентрации этана связано с рекомбинацией остаточных радикалов CH₃ и C_2H_5 после окончания всех разрядных процессов.

В табл. 3 представлены обработанные (% vol. переведены в ст⁻³) результаты анализа химического состава газа с помощью хроматографа и результаты моделиро-

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH}_4 \to \mathrm{CH}_2 & \mathrm{C}_2\mathrm{H}_6 \leftrightarrow \mathrm{C}_2\mathrm{H}_5 \\ \downarrow & \searrow & \swarrow & \uparrow \\ \mathrm{H}_2 & \mathrm{CH}_3 \to \mathrm{C}_3\mathrm{H}_8 \to \mathrm{C}_2\mathrm{H}_4 \end{array}$$

Рис. 6. Схема основных превращений, инициированных барьерным разрядом.

вания. Для результатов моделирования приведено значение концентраций в заключительный момент времени.

Экспериментальные результаты показывают, что в процессе плазменного пиролиза природного газа, основной продукт — этилен (его селективность составила 60.1%). Также в составе на выходе из плазмохимического реактора обнаружены этан и водород (их селективности 30 и 8.8% соответственно). Необходимо отметить, что в процессе экспериментов количество этана в смеси не всегда изменялось в сторону увеличения, т.е. в части экспериментов количество этана не изменялось либо незначительно уменьшалось. В результатах представлено среднее значение ряда экспериментов.

Значение селективности по этилену, полученное в настоящей работе, превышает то же значение в работах [9,10]. При этом эксперименты проводились в диапазоне более низкого энерговклада (0.5 eV/molec), чем в работе [9] (38–175 eV/molec).

В табл. З значение концентраций в результате моделирования отличается от результатов эксперимента. Это объясняется тем, что в модели рассчитывались только газофазные процессы, в то время как присутствовали реакции, приводящие к образованию осаждений на поверхности внутренних электродов и диэлектриков. В работе [34] исследовался состав подобной плёнки, полученной в результате воздействия БР на метан. В результате исследования выяснилось, что пленка имеет сложный состав, подобный промышленному минеральному маслу.

Анализируя полученные результаты, были предложены наиболее вероятные пути химических превращений, по которым происходили процессы в системе. Они представлены схематически на рис. 6. В схему введены углеводороды C_3 , которые в процессе эксперимента не измерялись, но использовались при моделировании. Необходимо отметить, что на схеме опущены некоторые обратные связи, например, при образовании этилена из пропана образуется метан. Полученные результаты хорошо согласуются с прежними наработками по этой тематике [11,12].

Заключение

В процессе экспериментов обрабатывалась смесь метана и этана барьерным разрядом. Основным продуктом являлся этилен (селективность 60.1%). С помощью алгоритма решения "ZDPlasKin" была проведена

теоретическая оценка плазмокинетических процессов, протекающих в разряде.

Из табл. З видно, что результаты эксперимента и моделирования согласуются. Таким образом, можно сделать вывод, что 0-мерная плазмокинетическая модель приемлема для оценки наиболее вероятных путей протекания реакций, стимулированных барьерным разрядом в плазмохимическом реакторе. Зная необходимый химический состав выходного потока из реактора и состав исходной смеси, с помощью этой модели возможно подобрать зависимости $EN^{-1}(t)$, $n_e(t)$ t_{res} . Исходя из этих параметров рассчитываются параметры электрофизической установки, такие как: U(t), I(t), f, геометрия разрядного промежутка и расход исходного газа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-08-01037-А).

Список литературы

- [1] Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. 176 с.
- Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. // УФН. 1981.
 Т. 134. Вып. 6. С. 185–235. [Rusanov V.D., Fridman А.А., Sholin G.V. // Sov. Phys. Usp. 1981. Vol. 24. N 6. P. 447–474.]
 DOI: 10.3367/UFNr.0134.198106a.0185
- [3] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
- [4] Чукаловский А.А., Рахимова Т.В., Клоповский К.С., Попов Н.А., Манкелевич Ю.А., Прошина О.В. // Физика плазмы. 2014. Т. 40 Вып. 1. С. 63–76. DOI: 10.7868/S0367292114010041
- [5] Tan X., Thursfield A., Metcalfe I.S., Li K. // Asia-Pacific J. of Chem. Engineer. 2009. Vol. 4. N 3. P. 251.
- [6] Munera J.F., Coronel L., Faroldi B., Carrara C., Lombardo E.A., Cornaglia L.M. // Asia-Pacific J. Chem. Engineer. 2010. Vol. 5. N 1. P. 35.
- [7] Lunsford J.H. // Catal. Today. 2000. Vol. 63. P. 165.
- [8] Yao S.L., Suzuki E., Meng N., Nakayama A. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2002. Vol. 22. N 2. P. 225.
- [9] Li X., Zhu A., Wanga K., Xua Y., Song Z. // Catal. Today. 2004. Vol. 98. P. 617.
- [10] Kado S., Sekine Y., Muto N., Nozaki T., Okazaki K. // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chem. Taormina. 2003. P. 406.
- [11] Indarto A., Coowanitwong N., Choi J., Lee H., Song H. // Fuel Processing Technology. 2008. Vol. 89. N 2. P. 214.
- [12] Bie C.D., Verheyde B., Martens T., Dijk J., Paulussen S., Bogaerts A. // Plasma Process. Polym. 2011. Vol. 8. P. 1033.
- [13] Маланичев В.Е., Малашин М.В., Мошкунов С.И., Небогаткин С.В., Хомич В.Ю., Шмелев В.М. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 10. С. 12–17.
 [Malanichev V.E., Malashin М.V., Moshkunov S.I., Nebogatkin S.V., Khomich V.Yu., Shmelev V.M. // Tech. Phys. Lett. 2017. Vol. 43. N 5. P. 460–462.] DOI: 10.21883/PJTF.2017.10.44615.16613
- [14] Иванов Е.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю. // Прикладная физика. 2006. Вып. 2. С. 122.
- [15] Иванов Е.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю. // Приборы и техника эксперимента. 2006. Вып. 1. С. 88.

- [16] Малашин М.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю., Шершунова Е.А. // Приборы и техника эксперимента. 2016. Вып. 2. С. 71.
- [17] Малашин М.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю., Шершунова Е.А. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 9. С. 54.
- [18] Малашин М.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю., Шершунова Е.А., Ямщиков В.А. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 5. С. 48.
- [19] Khomich V.Yu., Malashin M.V., Moshkunov S.I., Shershunova E.A., Yamschikov V.A. // IEEE Trans. on Plasma Sci. 2014. Vol. 42. N 10. P. 3314.
- [20] Khomich V.Yu., Malanichev V.E., Malashin M.V., Moshkunov S.I. // IEEE Trans. on Plasma Sci. Vol. 44. N 8. P. 1349.
- [21] Pancheshnyi S., G.J.M., Eismann *B*.. Hagelaar L.C. ZDPlasKin, Pitchford Computer code http://www.zdplaskin.laplace.univ-tlse.fr (University of Toulouse, LAPLACE, CNRS-UPS-INP, Toulouse, France, 2008).
- [22] BOLSIG+ solver ver. 03/2016, www.lxcat.net
- [23] Hayashi database, www.lxcat.net, retrieved on March 14, 2017.
- [24] Gibalov V.I., Pietsch G.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. Vol. 33. P. 2618.
- [25] Loeb L.B., Meek J.M. The mechanism of the electric spark. Stanford, California, USA: Stanford University Press, 1941. (Chapter II).
- [26] Kettlitz M., Höft H., Holder T., Weltmann K.-D., Brandenburg R. // Plasma Sources Science and Technology. 2013. Vol. 22. P. 025003.
- [27] Brandenburg R., Wagner H.-E., Morozov A.M., Kozlov K.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. Vol. 38. P. 1649.
- [28] Morgan database, www.lxcat.net, retrieved on March 14, 2017.
- [29] Puech database, www.lxcat.net, retrieved on March 14, 2017.
- [30] Biagi database, www.lxcat.net, retrieved on March 14, 2017.
- [31] Janev R.K., Reiter D. // Phys. Plasmas. 2002. Vol. 9. P. 4071.
- [32] Janev R.K., Reiter D. // Phys. Plasmas. 2004. Vol. 11. P. 780.
- [33] Corrigan S.J.B. // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. P. 4381.
- [34] Scarduelli G., Guella G., Mancini I., Dilecce G., Benedictis S., Tosi P. // Plasma Process. Polym. 2009. Vol. 6. N 1. P. 27.