

01;02;04

Эффективность конверсии этанола в равновесной и неравновесной плазме

© Д.С. Левко,¹ А.И. Щедрин,¹ В.Я. Черняк,² С.В. Ольшевский²¹ Институт физики НАН Украины,
03028 Киев, Украина² Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
03122 Киев, Украина
e-mail: ashched@iop.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 17 марта 2010 г.)

В связи с проблемой альтернативного топлива исследуется эффективность конверсии этанола в молекулярный водород в равновесной и неравновесной плазме. Показано, что при одних и тех же начальных условиях (разрядном токе и напряжении) более выгодным является использование плазмы тлеющего разряда, чем дугового.

Введение

Истощение запасов традиционных источников энергии (нефти и природного газа) стимулирует интерес к поиску альтернативных топлив. В настоящее время в их качестве предлагается использовать различные углеводороды, такие как гептан, гексан, пропан, изооктан, газولين, метанол, этанол и др. [1]. Среди них наиболее перспективным является этанол, поскольку его можно получить из различных легко восстанавливаемых источников, таких как промышленные отходы и биомасса. Однако использование C_2H_5OH в чистом виде в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания связано с рядом трудностей. Главная из них — это низкая скорость распространения волны его горения. Для ее увеличения спирт необходимо обогащать молекулярным водородом. Для этого предлагается использовать различные технологии, использующие равновесную или неравновесную плазму.

В работе исследуется возможность обогащения этанола водородом в новом плазмохимическом реакторе, в котором в качестве одного из электродов выступает жидкая стенка области разряда. Проведено исследование плазменной кинетики на границе перехода из тлеющего режима в дуговой. Показано, что при малых токах, когда реализуется режим неравновесной плазмы, расчеты дают хорошее согласие с экспериментальными данными. Определено, что при 300 мА, когда наблюдается переход из тлеющего разряда в дуговой, оба подхода (равновесной и неравновесной плазмы) дают близкие значения. Тем не менее из-за большой концентрации высокоэнергичных электронов, приводящих к эффективной диссоциации молекул C_2H_5OH , более выгодным является использование тлеющего разряда. Также для него характерен более высокий срок службы электродов, которые в дуговом разряде очень быстро разрушаются.

Модель расчетов плазменной кинетики

Область разряда в реакторе, работающем в режиме с жидким электродом, представлена на рис. 1. В жидкость 3 помещались две трубки 5 (радиус 2.5 мм, расстояние между ними 2 мм). В одной из трубок располагался электрод 1 радиуса 1.5 мм, а второй электрод 4 лежал на дне сосуда с жидкостью, т.е. полностью был покрыт раствором (95%-ная смесь этанола и воды). Через трубки с объемной скоростью $G = 55 \text{ cm}^3/\text{s}$ прокачивался воздух. Он формировал газовый канал 2, в котором поджигался и горел разряд.

Непрерывная прокачка воздуха через межэлектродный промежуток обеспечивала постоянный отвод тепла, что приводило к стабилизации разряда. Кроме того, жидкость, являющаяся проводником второго рода, выступала в качестве балластного сопротивления, что также повышало устойчивость работы системы.

Полное время расчета плазменной кинетики в разряде делилось на равные промежутки времени, длительность

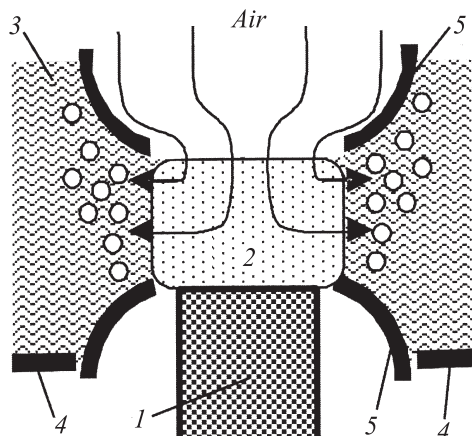


Рис. 1. Область разряда плазмохимического реактора, использовавшегося для конверсии смеси воздуха с парами этанола и воды.

которых определялась временем продувания воздуха через межэлектродный промежуток ($\tau = V/G$, где V — объем области разряда). Для параметров реактора оно составляло ≈ 0.74 ms. Это время на порядок меньше времени диффузии и теплового расширения полости (~ 0.1 ms). Поэтому при расчетах можно было не учитывать изменение объема газового канала и зависимость концентраций от пространственных координат.

В начале каждого временного интервала состав газа в полости полностью обновлялся, т.е. предыдущий интервал не влиял на последующие. Это позволило провести расчет плазменной кинетики только для первого промежутка времени. Вычисление концентраций молекул и радикалов, образующихся в разряде, проводилось численным решением системы кинетических уравнений

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

где N_i — концентрация молекул и радикалов; k_{ij} , k_{iml} — скоростные константы молекулярных процессов с участием i -й компоненты. В систему (1) отдельно входила скорость образования продуктов электронно-молекулярных реакций, которая определялась из уравнения:

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

Величина W — мощность, вкладываемая в разряд, W_{ei} — удельная мощность, расходуемая на электронно-молекулярный процесс неупругого рассеяния с пороговой энергией ε_{ei} :

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

Здесь $q = 1.602 \cdot 10^{-12}$ erg/eV, m — масса электрона, n_e — концентрация электронов. Величина Q_{ei} — сечение соответствующего неупругого процесса, $f(\varepsilon)$ — функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Переменная W_i есть 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.

Как показали эксперименты, начиная с тока ≈ 300 mA разряд начинал гореть неустойчиво относительно перехода из тлеющего в дуговой. Это приводило к быстрому разрушению электродов и к выходу из строя оборудования. Поэтому в работе при $I < 300$ mA плазма рассматривалась неравновесной, а в точке $I = 300$ mA было проведено исследование кинетики для неравновесной и равновесной плазмы. В последнем случае, в

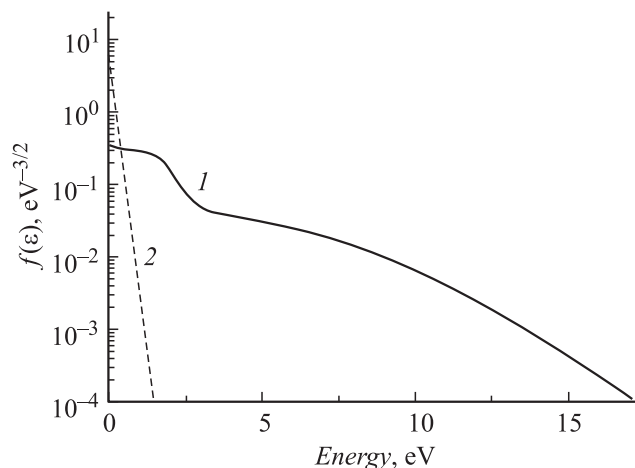


Рис. 2. Функция распределения электронов по энергиям для равновесной 2 ($T = 1500$ K) и неравновесной 1 ($E = 20$ kV/cm, $T = 320$ K) плазмы.

соответствии с [2], ФРЭЭ имеет больцмановский вид (рис. 2).

В тлеющем разряде функция распределения, входящая в (3)–(4), определялась численным решением кинетического уравнения Больцмана в двучленном приближении [3] для поля пробоя в воздухе (рис. 2). В таблице приведены реакции, учитывавшиеся при расчетах ФРЭЭ. Процессами с участием остальных веществ можно пренебречь, поскольку их концентрации малы по сравнению с концентрациями первичных компонентов (N_2 , O_2 , C_2H_5OH и H_2O).

В скорости реакций с участием электронов (2) входит мощность, вкладываемая в разряд. В модели расчетов было сделано предположение, что половина вкладываемой W идет на разогрев газа и на выделение на балластном сопротивлении, а половина — на поддержание

Перечень реакций, учитывавшихся при расчете ФРЭЭ

Реакция	Ссылка на сечение
$O_2 + e > O + O + e$	[4]
$O_2 + e > O_2(^1D_g) + e$	[5]
$N_2 + e > N_2(A^3\Sigma_u^+) + e$	[6]
$N_2 + e > N_2(a^1\Pi_g^+) + e$	[7]
$O_2 + e > O_2(v) + e$	[8]
$N_2 + e > N_2(v) + e$	[9]
$N_2 + e > N + N + e$	[10]
$O_2 + e > O_2^+ + e + e$	[11]
$N_2 + e > N_2^+ + e + e$	[11]
$C_2H_5OH + e > CH_3 + CH_2OH + e$	[12]
$C_2H_5OH + e > C_2H_5 + OH + e$	[12]
$C_2H_5OH + e > CH_3CHOH + H + e$	[12]
$C_2H_5OH + e > C_2H_5OH^+ + e + e$	[13]
$H_2O + e > H_2O(v) + e$	[14]
$H_2O + e > OH + H + e$	[14]
$H_2O + e > H_2O^+ + e + e$	[14]

разряда (это соответствует наиболее устойчивому его горению [15]).

Полный кинетический механизм, использовавшийся при решении системы (1), включал 65 компонентов газовой смеси, для которых учитывалось 534 реакции для диапазона $T = 300\text{--}2500\text{ K}$, в том числе 92 электронно-молекулярных процесса [16]. При этом в схему не были включены ионы из-за малой степени ионизации газа. В случае равновесной плазмы для рассматриваемого интервала температур это следует из уравнения Саха [3].

Для сравнения режимов работы плазмохимического реактора были выбраны в соответствии с [1] следующие величины:

$$Y(\text{H}_2) = \frac{\text{Amount of H atoms in the formed H}_2}{\text{Total amount of H atoms injected}}, \quad (5)$$

$$\eta = \frac{([\text{H}_2] + [\text{CO}])_{\text{produced}} \times \text{LHV}(\text{H}_2)}{\text{Input plasma energy} + \text{fuel injected} \times \text{LHV}(\text{fuel})}. \quad (6)$$

Первая — относительный выход (Yield) молекулярного водорода из разряда, а вторая — энергетическая эффективность реактора. В (6) $\text{LHV}(\text{H}_2)$ и $\text{LHV}(\text{fuel})$ — низшая теплотворная способность водорода и топлива (этанола) соответственно. В числителе стоит сумма концентраций образовавшихся в разряде водорода и оксида углерода, поскольку предполагается, что второй через реакцию водяного сдвига ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$, [1]) полностью перейдет в H_2 .

Результаты и их обсуждение

Энергия диссоциации молекулы воды электронным ударом на H и OH составляет около 7 eV , а молекулы этанола по трем основным каналам (с образованием радикалов OH , CH_3 , C_2H_5 и атома H) — около 8 eV . Из рассчитанных ФРЭЭ, представленных на рис. 2, видно, что такие условия хорошо реализуются в неравновесной плазме. Главным процессом, определяющим поведение функции при этом, является возбуждение электронно-молекулярных колебаний молекул азота (энергия $1.5\text{--}2\text{ eV}$).

Сравнение удельных мощностей (3)–(4) дает оценку температуры газа. Из численных расчетов следует, что $W_i/W_{ei} \approx 0.02\text{--}0.025$. Поэтому температура газа в области разряда составляет $\approx 320\text{ K}$. Это значение соответствует экспериментально определенной температуре окружающей газовую полость жидкости.

В равновесной плазме разряд поддерживается за счет термоэлектронной эмиссии и, как следует из рис. 2, $W_i \gg W_{ei}$, поскольку электронно-молекулярная диссоциация идет неэффективно. Часть вкладываемой в разряд мощности идет на испарение молекул этанола и воды из жидкости в область разряда, а часть — на разогрев газа. Это дает нижнюю оценку температуры, которая составляет $\approx 1300\text{ K}$. Верхняя граница температуры определяется температурой кипения медного электрода

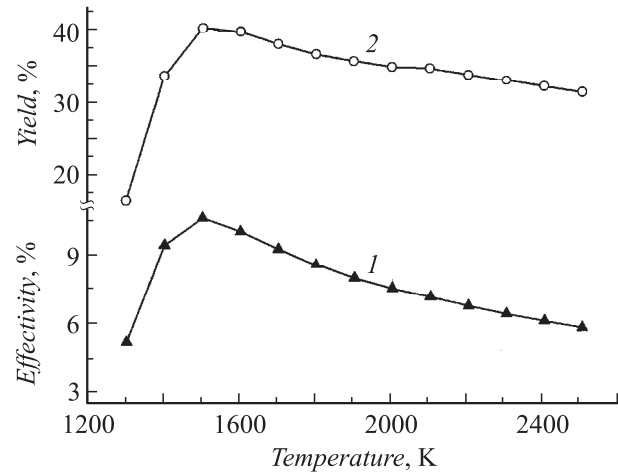


Рис. 3. Зависимость эффективности 1 плазмохимического реактора и относительного выхода 2 H_2 от температуры в равновесном режиме при токе 300 mA .

($\approx 2500\text{ K}$). На таком температурном интервале единственным источником активных радикалов и атомов водорода является термодиссоциация и окисление молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и H_2O , начинающая существенно влиять только при температурах, больших 1000 K . Это видно из рис. 3, на котором представлены зависимости энергетической эффективности реактора и относительного выхода молекулярного водорода.

Из (6) величина η определяется концентрациями H_2 и CO . При $T = 1500\text{ K}$ на поведение этих величин значительное влияние оказывают процессы окисления с участием радикала OH и атомарного кислорода [17]. Именно с этим связано достижение максимумов η и выхода H_2 для равновесной плазмы при указанном значении температуры.

Увеличение тока, с одной стороны, ведет к увеличению мощности, вкладываемой в разряд. А с другой — к увеличению концентраций молекулярного водорода и оксида углерода, образуемых во время пробоя. Конкуренцией этих факторов определяется поведение эффективности η , представленной на рис. 4. Согласно (2), скорости образования H_2 и CO прямопропорциональны току. Также линейна по I вкладываемая в плазму энергия, стоящая в знаменателе (6). Поскольку $([\text{H}_2] + [\text{CO}]) \sim 2I$, а $(\text{Input plasma energy}) \sim I$, то увеличение значения аргумента должно приводить к возрастанию функции в два раза. Это наблюдается на рис. 4 при $I \leq 200\text{ mA}$. При 300 mA функция отклоняется от такого поведения, поскольку на концентрации H_2 и CO начинают оказывать существенное влияние реакции их диссоциации. Аналогичные факторы влияют на зависимость выхода водорода Y от тока (рис. 4).

Сравнение результатов расчетов для неравновесной плазмы с экспериментальными данными показывает, что на всем участке изменения разрядного тока достигнуто хорошее согласие. В то же время для равновесной плаз-

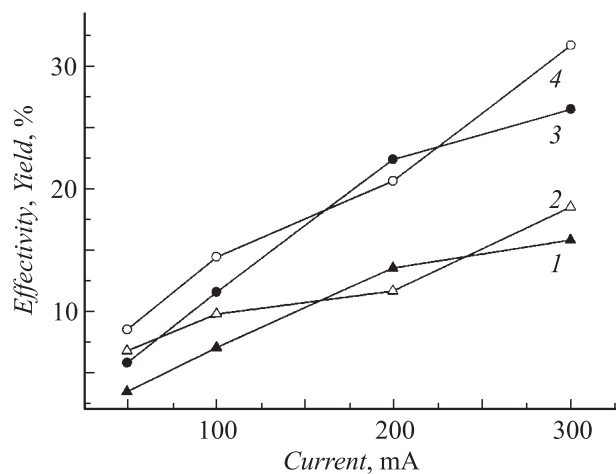


Рис. 4. Зависимость эффективности (1 — расчет, 2 — эксперимент) плазмохимического реактора и относительного выхода (3 — расчет, 4 — эксперимент) H_2 от тока, протекающего через разряд, в неравновесном режиме.

мы при 300 мА наблюдается удовлетворительное совпадение для температуры 1500 К. А именно: $Y_{calc} = 40\%$, $\eta_{calc} = 11\%$, $Y_{exp} = 32\%$, $\eta_{exp} = 18\%$. Сравнение результатов, полученных для тлеющего и дугового разрядов, показывает, что оба дают близкие результаты, хотя первый выглядит более перспективным.

Из [1], в которой приведены значения η для плазмохимических реакторов, применявшихся в других лабораториях для обогащения этанола водородом, следует, что наибольшее достигнутое на данный момент значение составляет около 50%. Из рис. 4 следует, что при работе реактора в неравновесном режиме при больших токах достигается энергоэффективность около 25%. Однако повышая устойчивость работы реактора в режиме тлеющего разряда при $I > 300$ мА, можно добиться увеличения η .

Заключение

Проведено исследование возможности обогащения этанола молекулярным водородом в равновесной и неравновесной плазме в плазмохимическом реакторе, в котором один из электродов жидкий. Определено, что более высокой энергетической эффективностью обладает реактор, работающий в неравновесных условиях, поскольку электронная компонента плазмы стимулирует диссоциацию молекул C_2H_5OH и H_2O на атомарный водород и радикалы CH_3 , OH и другие.

Показано, что в равновесных условиях в интервале температур 1300–2500 К энергоэффективность и относительный выход молекулярного водорода достигают максимума при температуре 1500 К. При больших T существенное влияние на поведение концентраций H_2 и CO оказывают реакции их окисления.

Сравнение энергетической эффективности реактора, представленного в настоящей работе, с результатами, полученными другими группами, указывает на перспективность первого при его использовании для обогащения этанола водородом.

Список литературы

- [1] Petitpas G., Rollier J.-D., Darmon A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. P. 2848–2867.
- [2] Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е. Основы физики плазмы. М.: Атомиздат, 1977. 384 с.
- [3] Головинский П.М., Щедрин А.И. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 2. С. 51–56.
- [4] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
- [5] Higgins R., Noble C.J. and Burke P.G. // J. Phys. At. Mol. Opt. Phys. 1994. Vol. 27. P. 3203.
- [6] Gillant C.J., Tennyson J., McLaughlin B.M., and Burke P.G. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. Vol. 29. P. 1531.
- [7] Ajello J.M. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. P. 1156.
- [8] Hake R.D., Phelps A.V. // Phys. Rev. 1967. Vol. 152. P. 70.
- [9] Vicic M., Poparic G., and Belic D.S. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. Vol. 29. P. 1273.
- [10] Young Sun Mok, Sung Won Ham, In-Sik Nam // IEEE Trans. Plasma Sci. 1998. Vol. 26. P. 1566.
- [11] Straub H.C., Renault P., Lindsay B.G. et al. // Phys. Rev. A. 1996. Vol. 54. P. 2146.
- [12] In calculations of dissociation rates it was used the dissociation cross section for oxygen biased by double value of threshold energy of the process.
- [13] Rejoub R., Morton C.D., Lindsay B.G., and Stebbings R.F. // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. N 4. P. 1756–1760.
- [14] Itikawa Y., Mason N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. N 1. P. 1–22.
- [15] Fridman A. Plasma chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 1022 p.
- [16] <http://www.iop.kiev.ua/~plasmachemgroup/>.
- [17] Glassman I., Yetter R.A. Combustion. London: Elsevier, 2008. 773 p.