

03;04;10;12

Процессы конверсии метана в плазме, создаваемой импульсно-периодическим пучком электронов и несамостоятельным разрядом

© Д.Л. Кузнецов, Е.В. Кольман, Ю.С. Сурков,
В.В. Уварин, И.Е. Филатов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: kdl@iep.uran.ru

Поступило в Редакцию 11 января 2007 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований и компьютерного моделирования процессов конверсии метана в смеси, аналогичной природному газу, под действием импульсно-периодического электронного пучка наносекундной длительности и несамостоятельного разряда, инициируемого электронным пучком. Впервые подтверждена возможность конверсии метана импульсными электрофизическими методами без существенного нагрева обрабатываемой смеси. Основными продуктами конверсии метана в экспериментах были водород, этилен и ацетилен.

PACS: 52.77.-j, 52.59.-f, 52.80.-s

Проблема исследования конверсии метана в неравновесной плазме возникла из потребности совершенствования технологии его утилизации. Альтернативой основного метода переработки метана — паровой конверсии — могут служить электрофизические методы: барьерный разряд, стримерная корона, ВЧ- и СВЧ-разряды [1], электронные пучки и др. Все перечисленные методы конверсии метана требуют существенного нагрева обрабатываемой смеси. Отсюда возникает задача поиска параметров электрофизического воздействия на метан, при которых высокая эффективность конверсии достигается при комнатной или незначительно повышенной температуре. Частичное решение этой задачи было осуществлено в Институте физической химии РАН, где при облучении смеси алканов непрерывным пучком электронов с энергией 500 keV наблюдалась конверсия метана при начальной температуре смеси 30°C [2].

В Институте электрофизики УрО РАН было предложено использовать для конверсии метана импульсные электронные пучки и несамостоятельные разряды [3].

Эксперименты проводились с использованием импульсно-периодического ускорителя электронов, электрическая схема и конструкция которого представлены в [4]. Ускоритель формировал импульсный пучок электронов с энергией 240 keV, амплитудой плотности тока в облучаемом объеме 0.06 A/cm^2 , длительностью импульса тока пучка 35 ns и поперечным сечением $80 \times 8 \text{ cm}$. Удельный энерговклад пучка в облучаемом объеме за один импульс составлял $3 \cdot 10^{-6} \text{ J/cm}^3$. Частота следования импульсов варьировалась в пределах от 1 до 100 Hz. Реакционная камера объемом 14 L содержала электрод из нержавеющей стали, расположенный против выводного окна ускорителя на расстоянии 16 mm от заземленной сетки. При подаче на электрод постоянного напряжения до 10 kV между сеткой и электродом зажигался несамостоятельный объемный разряд, инициируемый электронным пучком. Максимальная амплитуда тока разряда достигала 1 kA, а длительность импульса — 400 ns. Суммарный удельный энерговклад пучка и разряда в облучаемой области за один импульс изменялся в диапазоне $10^{-5} - 10^{-3} \text{ J/cm}^3$. Объем, облучаемый электронным пучком, составлял 4.5 L, а объем области несамостоятельного разряда — 1 L. Стенки реакционной камеры и выводное окно ускорителя, охлаждаемые проточной водой, имели постоянную температуру $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Реакционная камера заполнялась газовой смесью до атмосферного давления при комнатной температуре. В процессе облучения смеси с частотой 100 Hz ее температура повышалась до $\sim 70^\circ\text{C}$. Измерение температуры смеси осуществлялось с помощью терморезистора типа ММТ-1. В результате нагрева смеси в облучаемом промежутке и ее охлаждения на стенках камеры происходило конвективное перемешивание и устанавливалось динамическое концентрационное равновесие смеси, что подтверждается отсутствием существенного разброса значений измеряемых усредненных по объему концентраций компонентов смеси.

В качестве смеси, моделирующей природный газ, использовался технический метан (96.4% метана CH_4 , 1% кислорода O_2 , 0.94% этилена C_2H_4 , 0.83% ацетилена C_2H_2 , 0.35% *n*-бутана C_4H_{10} , 0.22% изобутана C_4H_{10} , 0.27% остальных компонентов). Были разработаны методики измерения концентраций основных компонентов смеси, а также продуктов, образующихся в процессе облучения (в том числе водорода H_2 , этана C_2H_6 , пропана C_3H_8 , метанола CH_3OH , оксида

и диоксида углерода CO и CO₂). Для измерений использовались газовые хроматографы „Кристалл 2000“ с плазменно-ионизационным детектором (ПВД) и „Цвет 500М“ с детектором по теплопроводности (ДТП). Была проведена градуировка приборов по смесям с известными концентрациями компонентов. Погрешность определения концентраций не превышала 10%, а погрешность определения удельных энергозатрат и выхода конверсии — 20%.

Была разработана программа численного моделирования кинетики конверсии метана под действием импульсного пучка электронов и несамостоятельного разряда, инициируемого электронным пучком. Набор учетных газофазных реакций включал порядка 200 процессов.

На рис. 1 представлены расчетные и экспериментальные зависимости изменения концентраций основных компонентов смеси в облучаемом объеме от числа импульсов электронного пучка. Видно, что в эксперименте концентрация метана снижается на 8%, а концентрации водорода, этилена, ацетилен и этана возрастают на 3.7, 3.6, 0.4 и 0.06% соответственно. Рост концентраций пропана, *n*- и изобутана, а также других тяжелых углеводородов не превышает 0.1%. Кроме того, в течение первых $2 \cdot 10^5$ импульсов в смеси полностью исчезает кислород, расходуясь на образование CO, CO₂ и метанола. Затем происходит разрушение образовавшегося метанола (0.2%), а концентрации CO и CO₂ устанавливаются на уровне 0.75 и 0.25% соответственно.

Расчетные зависимости концентраций большинства компонентов хорошо согласуются с экспериментом, за исключением этана и этилена. Если расчет предсказывает образование значительного количества этана (1.4%) и минимальной концентрации этилена (0.01%), то в эксперименте одним из основных продуктов является этилен (3.6%), а концентрация образовавшегося этана составляет всего 0.06%. Возможное объяснение расхождения заключается в том, что в расчетной модели не были учтены некоторые механизмы превращения предельных углеводородов в непредельные, играющие существенную роль в неравновесной плазме, создаваемой импульсным пучком электронов.

Удельные энергозатраты на конверсию метана в эксперименте с использованием импульсного электронного пучка составили 5.6 eV/molecule, а удельный выход конверсии метана — 0.11 kg/(kW · h), что соизмеримо со значениями, полученными в экспериментах с использованием непрерывного пучка [2]. Основное отличие наших экспериментов заключается в том, что основными продуктами конверсии являются

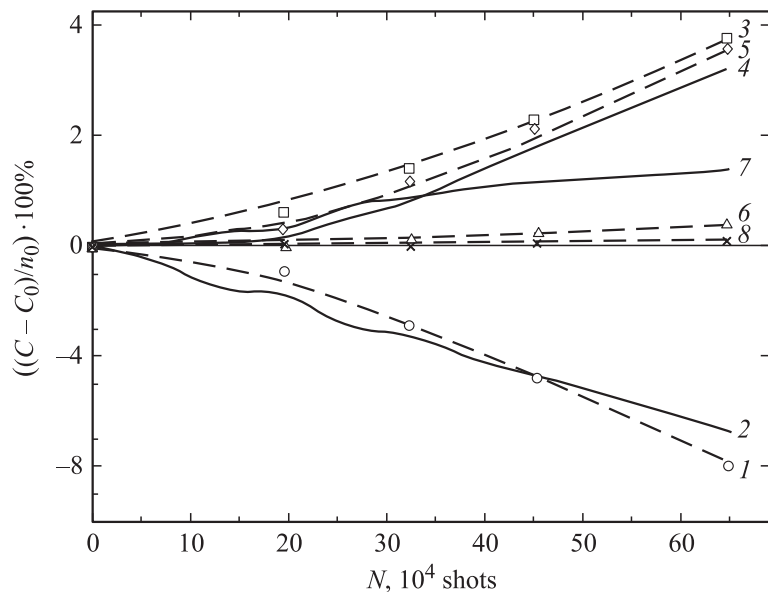


Рис. 1. Зависимости изменения относительных процентных концентраций $((C - C_0)/n_0) \cdot 100\%$ метана CH_4 (\circ , 1, 2), водорода H_2 (\square , 3, 4), этилена C_2H_4 (\diamond , 5), ацетилена C_2H_2 (Δ , 6) и этана C_2H_6 (\times , 7, 8) в облучаемом объеме от числа импульсов N электронного пучка при частоте следования импульсов $F = 100 \text{ Hz}$. n_0 — суммарная концентрация компонентов смеси. Сплошные линии — расчет, штриховые линии — эксперимент.

водород и этилен, тогда как в [2] основными продуктами являются предельные углеводороды (этан и др.), а концентрация образующегося водорода примерно в 10 раз ниже. Расхождение результатов двух экспериментов можно объяснить возрастанием роли дополнительных механизмов превращения предельных углеводородов в непредельные при использовании импульсного электронного пучка.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости усредненных по объему камеры концентраций метана и основных продуктов его конверсии от числа импульсов электронного пучка и несамостоятельного разряда, инициируемого пучком. Как в случае пучка, так и разряда наблюдается монотонное снижение концентрации метана

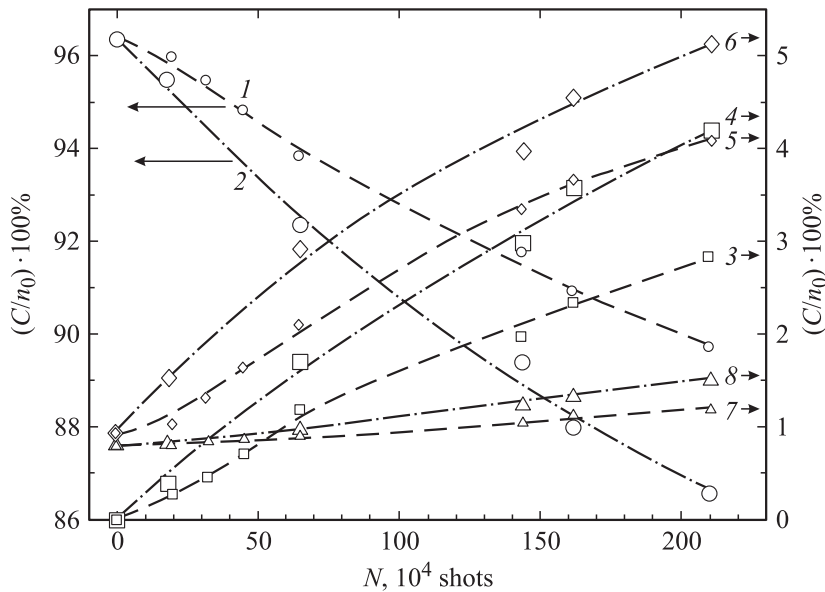


Рис. 2. Экспериментальные зависимости усредненных по объему камеры относительных процентных концентраций $(C/n_0) \cdot 100\%$ метана (\circ , 1, 2), водорода (\square , 3, 4), этилена (\diamond , 5, 6) и ацетилена (Δ , 7, 8) от числа импульсов N электронного пучка (мелкие значки, штриховые линии) и несамостоятельного разряда, инициируемого электронным пучком, при напряжении на разрядном промежутке $U_d = 3.3 \text{ kV}$ (крупные значки, штрихпунктирные линии). Частота следования импульсов электронного пучка и несамостоятельного разряда $F = 100 \text{ Hz}$.

и рост концентрации водорода, этилена и ацетилена. Однако под действием несамостоятельного разряда достигаются более высокие значения изменения усредненных концентраций метана (около 10%), водорода (4.2%), этилена (4.2%) и ацетилена (0.7%), чем только под действием пучка. Расчетные зависимости концентраций при использовании разряда, за исключением этана и этилена, хорошо согласуются с экспериментом. Кроме того, было экспериментально показано, что наибольшие значения конверсии метана наблюдаются в диапазоне напряжений горения разряда от 3 до 7 kV. Однако в этом случае удельные энергозатраты на конверсию оказались существенно выше, чем при электронно-пучковой обработке смеси. Данные результаты

показывают, что в плазме несамостоятельного разряда осуществляется тот же механизм конверсии метана, что и в пучковой плазме, а рост конверсии объясняется увеличением удельного энерговклада за счет разряда.

Таким образом, в ходе экспериментов была впервые подтверждена возможность конверсии метана под действием импульсных пучков электронов и несамостоятельных разрядов без существенного нагрева обрабатываемой смеси. Удельный выход конверсии метана, достигнутый при использовании импульсного пучка, соизмерим с величиной, полученной при использовании непрерывного пучка электронов. Основными продуктами конверсии были водород и непредельные углеводороды. Использование несамостоятельного разряда, инициируемого пучком, позволяет достичь более высоких значений степени конверсии, однако удельные энергозатраты в этом случае оказываются существенно выше, чем при использовании импульсного пучка электронов.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (проект № 05-08-50209а).

Список литературы

- [1] *Бабарицкий А.И., Герасимов Е.Н., Демкин С.А.* и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 11. С. 36–41.
- [2] *Пономарев А.В., Макаров И.Е.* // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 3. С. 177–181.
- [3] *Кальман Е.В., Кузнецов Д.Л., Салаев С.А., Филатов И.Е.* // XXXIII Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС: Тез. докл. М., 2006. С. 263.
- [4] *Загулов Ф.Я., Кладухин В.В., Кузнецов Д.Л.* и др. // ПТЭ. 2000. № 5. С. 71–76.