

03;04

Получение молекулярного водорода в электрическом разряде типа „торнадо“ в смеси воздух / пары этанола и воды

© Д.С. Левко, А.И. Щедрин, В.Я. Черняк, С.В. Ольшевский,
О.А. Недыбалюк

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

Поступило в Редакцию 18 июня 2010 г.

Предложен новый плазменный реактор, позволяющий получать высокий выход водорода в электрическом разряде в смеси воздуха с парами этанола и воды. Показано, что протекание электронно-молекулярных процессов в совокупности с высокой температурой газа в области разряда позволяет увеличить степень конверсии H_2O и C_2H_5OH в молекулярный водород. Определен механизм инициирования цепных реакций, приводящих к образованию H_2 . Показано, что его концентрация выходит на насыщение в области токов, больших 200 мА.

В настоящее время одним из перспективных направлений решения проблем топлива для двигателей внутреннего сгорания является применение этанола, обогащенного водородом. Последний позволяет увеличить скорость распространения волны горения спирта, малость которой препятствует использованию C_2H_5OH в чистом виде как горючего. Поскольку существуют проблемы, связанные с хранением H_2 на борту транспортного средства, можно вырабатывать его из этанола непосредственно перед двигателем [1]. В настоящее время для этого предлагается использовать различные технологии, использующие неравновесную или равновесную плазму [1]. Она выступает в качестве катализатора, инициирующего быстрые цепные разветвленные реакции, приводящие к образованию H_2 и других веществ. Из-за более низкого потребления энергии выгоднее использовать неравновесную плазму. В [2] была продемонстрирована возможность получать высокий ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) выход H_2 в электрическом разряде в смеси воздуха

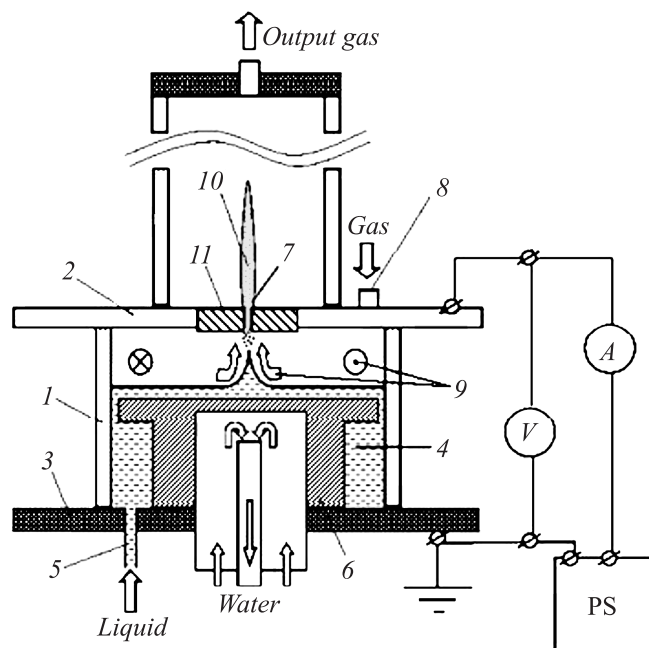


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

с парами этанола и воды. В настоящей работе предлагается новый тип плазмохимического реактора, в основе которого лежит аналогичный [3] принцип обратновихревого потока типа „торнадо“. Преимуществом установок такого типа является возможность стабилизировать разряд. Также используемый принцип дожигания смеси за областью разряда позволяет избавиться от лишних C_xH_y углеводородов.

На рис. 1 показана схема экспериментальной установки. Она представляет собой цилиндрический сосуд 1 диаметром 9 см и высотой 5 см, закрытый фланцами сверху 2 и снизу 3. Сосуд заполняется жидким топливом 4 (смесь воды и этилового спирта) насосом 5. Охлаждаемый снизу водой электрод 6 полностью погружен в жидкость. В верхнем электроде 11 сделано отверстие 7 диаметром 2 мм. Через отверстие 8 газ с объемной скоростью G закачивается в межэлектродное пространство по касательной к цилиндрической камере. Вращаясь, он

опускается на поверхность жидкости и двигается к центральной оси системы 9, по которой покидает область разряда через 7. При подходе к отверстию газ достигает максимальной скорости, за счет чего в центре газового промежутка возникает область пониженного по сравнению с периферией давления. Это приводит к выносу газа из плазмы в виде факела 10, который существует за счет оставшихся в смеси активных радикалов. Разряд поджигается и горит между электродом 11 (катод) и поверхностью жидкости 4 (анод). Оптимальное расстояние между ними составляет ≈ 1 см, а постоянное напряжение, подаваемое на электроды, равно 2 кВ.

Для исследования кинетики, протекающей в смеси, полное время расчета было разделено на две части: во-первых, пребывание газа в области разряда, во-вторых, „дожигание“ смеси в факеле.

Из-за высокой температуры газа в области разряда (> 1000 К) на кинетику оказывают существенное влияние процессы окисления образуемых углеводородов (в особенности C_xH_y). Характерные времена реакций с участием таких компонент ($\sim 0.01-0.1$ с) существенно выше времени прокачки газа через область разряда ($\sim 10^{-4}-10^{-3}$ с). Поэтому необходимо учитывать непрерывное продувание воздуха через межэлектродный промежуток. Для этого использована следующая система кинетических уравнений:

$$\frac{dN_i}{dt} = S_{ei} + \sum_j k_{ij}N_j + \sum_{j,l} k_{ijl}N_jN_l + \dots + \frac{G}{V}N_i^0 - \frac{G}{V}N_i - kN_i. \quad (1)$$

Здесь N_i, N_j, N_l — концентрации молекул и радикалов, k_{ij}, k_{ijl} — константы скоростей молекулярных процессов с участием i -го компонента. Величины S_{ei} — скорости образования продуктов электронно-молекулярных реакций [3]. Последние три слагаемых, входящие в (1), описывают непрерывное поступление и вынос газа из плазмы. Член $(G/V)N_i^0$ — поступление молекул первичных компонент (азота, кислорода, воды и этанола) в область разряда, а $(G/V)N_i$ и kN_i — вынос газа за счет прокачки воздуха и разности давлений соответственно.

В неравновесной плазме практически вся энергия, вкладываемая в разряд, идет на электронную компоненту. Появляющиеся в электронно-молекулярных процессах активные атомы и радикалы вступают в цепные реакции с молекулами этанола. Выделяющаяся при этом энергия затрачивается на разогрев газа. Сравнение удельных энтальпий

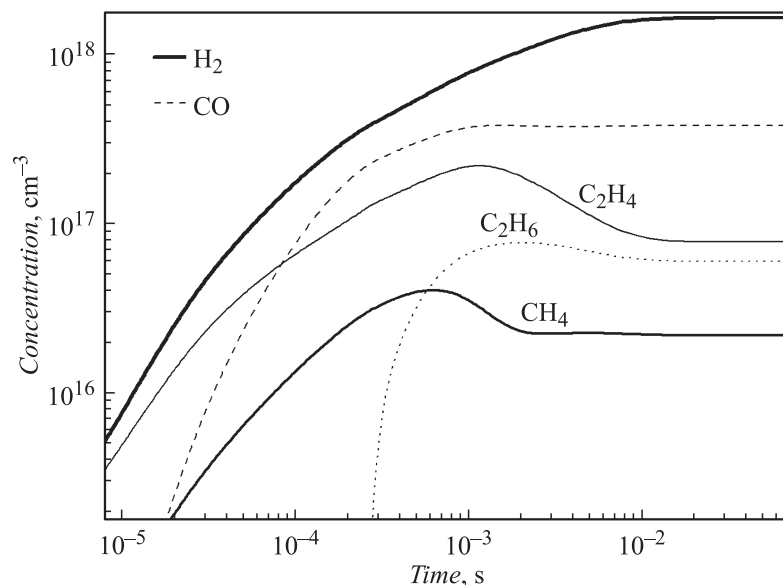


Рис. 2. Динамика концентраций основных компонентов газовой смеси для 6.5% этанола в растворе при 1200 К.

самых быстрых химических реакций позволяет оценить температуру газовой смеси. Она составляет $T \sim 1200$ К. В модели в области разряда она оставалась постоянной. Кроме того, поскольку на температуру газа влияют не только химические процессы, но вынос газа и теплообмен с окружающей средой, было проведено исследование кинетики для 800–1600 К (экспериментально измеренный разброс температур). В связи с таким интервалом T был разработан кинетический механизм, состоящий из 65 компонентов газовой смеси и 765 реакций (детали см. в [4]).

Через время $\sim 10^{-2}$ s в результате уравнивания процессов рождения компонент реакциями их гибели и выноса газа из области разряда наблюдался выход на стационарные уровни всех концентраций. Эти значения были взяты как начальные условия при расчете кинетики в области горения. При этом решалась система (1) с учетом только химических превращений.

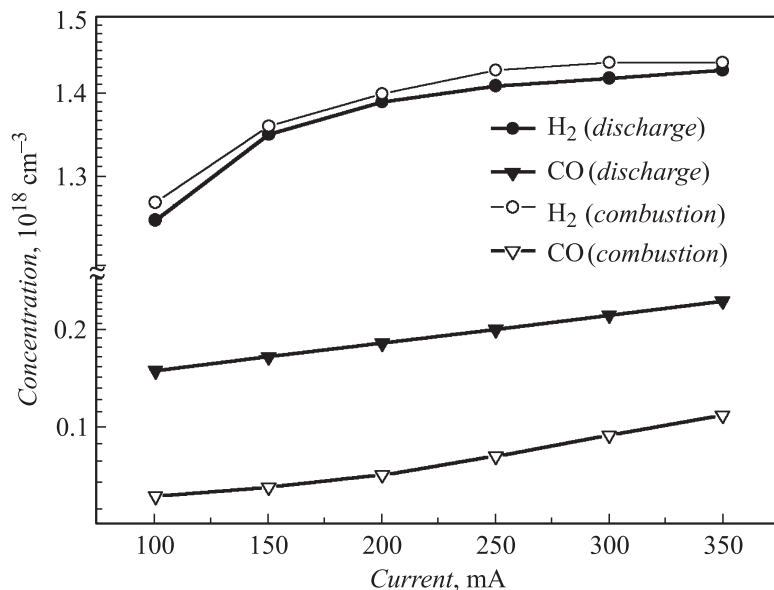
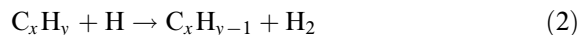


Рис. 3. Рассчитанные зависимости концентраций некоторых компонентов от тока при 1200 К и 6.5% этанола в растворе.

Различным скоростям продувания воздуха ($G_1 = 55 \text{ cm}^3/\text{s}$ и $G_2 = 110 \text{ cm}^3/\text{s}$) через межэлектродный промежуток соответствуют различные объемы, занимаемые разрядом. В экспериментах радиус области пробоя колеблется от $R_1 = 0.42 \text{ cm}$ до $R_2 = 1 \text{ cm}$ (радиус электрода, покрытого жидкостью). Поэтому исследования были проведены для этих двух крайних случаев. Сравнение с экспериментальными данными показало, что для G_1 наилучшее согласие достигается при R_2 , а для G_2 — при R_1 . Было определено, что главными компонентами газовой смеси являются H_2 и CO . Это связано с тем, что высокие температуры в области разряда, а также дожигание вне разряда в реакциях типа



приводят к преобразованию углеводородов в H_2 . Это видно из рис. 2, на котором представлены рассчитанные зависимости концентраций некоторых веществ, образуемых в плазме. Убывание концентраций углеродсо-

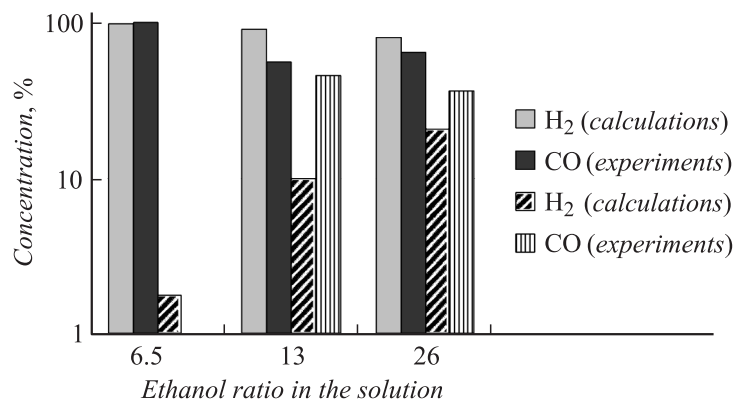
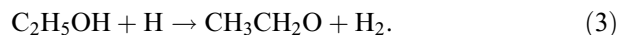


Рис. 4. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными при 1200 К для концентраций водорода и оксида углерода при разных составах раствора.

державших компонентов вызвано также их окислением. Оно начинается раньше, чем окисление H_2 , что также способствует высокому выходу этого продукта. Также из рис. 2 видно, что в рассматриваемом типе разряда возможно получать высокий выход водорода ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) при относительно низком содержании этанола в растворе (6.5%).

Присутствие в газовой смеси паров воды косвенно, через генерацию атомарного водорода позволяет легче инициировать конверсию этанола в H_2 в реакции



С одной стороны, это связано с более высокой $[H_2O]$, чем $[C_2H_5OH]$, с другой — с тем, что на отрыв электронным ударом от молекулы H_2O атома H требуется около 7 eV, а от C_2H_5OH — около 8 eV. Линейная зависимость скоростей электронно-молекулярных процессов [3] от тока, протекающего через разряд, приводит к линейному росту $[H_2]$ при $I < 100 \text{ mA}$ (рис. 3). При больших токах на концентрацию водорода оказывает существенное влияние его диссоциация электронным ударом. Она компенсирует его генерацию и вызывает выход на насыщение.

На рис. 4 представлено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными относительно концентраций H_2 и CO для разных

составов раствора при 1200 К. Видно, что достигнуто хорошее согласие (наибольшее отличие в 4 раза по [CO] для 13% этанола в растворе).

Вычисление выхода молекулярного водорода, равного отношению количества атомов H в H₂ на выходе из системы к полному количеству атомов H, введенных в разряд в молекулах H₂O и C₂H₅OH, и скорости конверсии, определенной в [1], дают ~ 30 и ~ 105% соответственно. По этим характеристикам предложенный плазменный реактор не уступает существующим в настоящее время установкам.

Таким образом, результаты данной работы позволяют сделать вывод, что использование разряда с обратновихревым потоком газа типа „торнадо“ выгоднее разряда, предложенного в [2]. С одной стороны, это связано с возможностью получать тот же выход водорода при меньших затратах этилового спирта, не увеличивая при этом вкладываемой в разряд мощности. С другой стороны, высокая температура газа в плазме, а также наличие области дожигания позволяют избавиться от вторичных углеводородов, получив из них дополнительный H₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Air Force Office of Scientific Research (USA). Проект N P354 „Plasma conversion of liquid hydrocarbon fuels in non-equilibrium plasma liquid systems“.

Список литературы

- [1] *Petitpas G., Rollier J.-D., Darmon A. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 2848–2867.*
- [2] *Щедрин А.И., Левко Д.С., Черняк В.Я., Юхименко В.В., Наумов В.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 10. С. 18–24.*
- [3] *Kalra C., Gutsol A., Fridman A. // IEEE Trans. on Plasma Science. 2005. V. 33. N 1. P. 32–41.*
- [4] www.iop.kiev.ua/~plasmachemgroup/HighTempEthanolloP2010.txt