

ЧЕРНЯК В.Я.¹, ЮХИМЕНКО В.В.¹, СЛЮСАРЕНКО Ю.И.¹,
СОЛОМЕНКО Е.¹, ОЛЬШЕВСКИЙ С.В.¹, ПРИСЯЖНЕВИЧ И.В.¹,
НАУМОВ В.В.², ЛУКЬЯНЧИКОВ В.³, ДЕМЧИНА В.П.³, КУДРЯВЦЕВ В.С.³

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

²Институт фундаментальных проблем высоких технологий НАН Украины

³Институт газа НАН Украины

ПЛАЗМЕННАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА

В роботі представлено результати досліджень конверсії етанолу в електричному розряді з рідкою стінкою. Для дослідження плазми розряду використовувався емісійний аналіз. Для визначення стабільних газо-фазних продуктів конверсії використовувалась мас-спектрометрична методика та газова хроматографія. Визначені енерговитрати на конверсію етанолу в синтез-газ. Проведено порівняння ефективності даного методу з іншими відомими плазмовими методами.

В работе представлены результаты исследований конверсии этанола в электрическом разряде с жидкой стенкой. Для исследования плазмы разряда использовался эмиссионный анализ. Для определения стабильных газо-фазных продуктов конверсии использовалась масс-спектрометрическая методика и газовая хроматография. Определены энергозатраты на конверсию этанола в синтез-газ. Проведено сравнение эффективности данного метода с другими известными плазменными методами.

The results of researches of ethanol conversion in the electrical discharge with a liquid wall are presented in work. The emission analysis for investigation of discharge plasma was used. The mass-spectrometric and gas chromatography techniques for investigation of stable gas-core conversion products were used. The power inputs on conversion of ethanol in synthesis - gas were determined. The comparisons of efficiency of the given method with other known plasma methods were carry out.

Введение

Сегодня проводится интенсивный поиск новых жидких топлив (биотоплива, синтетические топлива из горючих сланцев и т.д.), которые могут заменить традиционные топлива, получаемые из нефти. При этом открытым остается вопрос о качестве таких топлив. Поэтому весьма актуальными являются исследования реформирования топлив с целью эффективного управления процессом их горения. Так, из физических и химических аспектов горения известно, что добавление в топливо легких компонент, имеющих низкие температуры воспламенения, увеличивающих скорость распространения волны горения, существенно улучшает процесс горения [1]. Одним из подходов получения легких топливных компонент является использование плазменного реформинга, который позволяет получить свободный H_2 , CO , C_2H_2 и т.д. из тяжелых исходных углеводородных топлив. При этом сегодня известно несколько методов такого плазменного реформинга [2-5]. В этой работе рассматривается

конверсия этанола в мало исследованном электрическом разряде в газовом канале с жидкой стенкой [6, 7] и проведено сравнение энергоэффективности конверсии с другими известными плазменными методами.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка для исследования конверсии углеводородных топлив и измерения величины энергозатрат на получение газофазных продуктов конверсии представлена на рисунке 1. Она состоит из кварцевого цилиндра 1. Цилиндр герметически закрывается дюралевыми фланцами 2, в которые вмонтирована система электродов 3. В трубки 4 с электродами 3 подается воздух, обтекает электроды по бокам и выходит из открытых концов трубок. В реактор, сквозь трубку 7, заливается жидкость 6. Уровень жидкости поддерживается постоянным с помощью системы сообщающихся сосудов. Давление в реакторе и в системе сообщающихся сосудов поддерживается одинаковым с помощью трубки 8. В верхний фланец вмонтирована также трубка

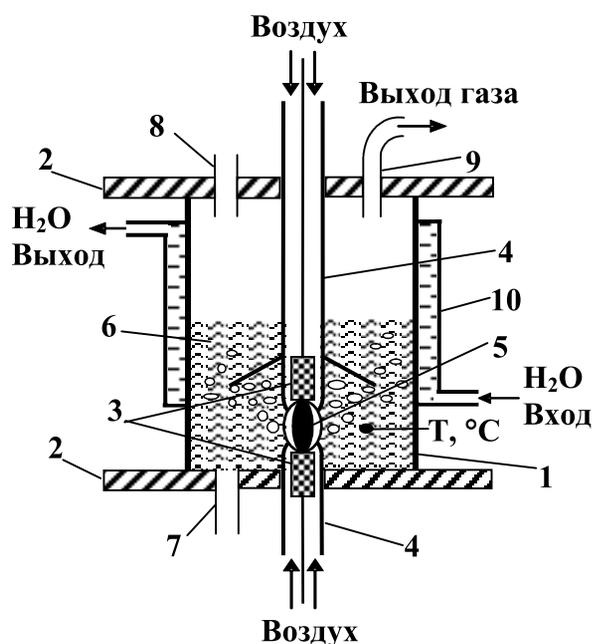


Рис. 1. Экспериментальная установка для конверсии углеводородных топлив.

9, которая служит для вывода из системы газов, которые образуются во время плазменной обработки жидкости. Поток воздуха, который подается сквозь нижний и верхний электроды, сталкиваясь, образуют устойчивый газовый канал, который соединяет два электрода. На электроды подается напряжение от источника постоянного напряжения БП-150, и поджигается разряд 5, который горит в газовом канале с жидкой стенкой. В процессе горения разряда происходит интенсивное выделение тепла, которое приводит к быстрому повышению температуры жидкости и стенок реактора. Для стабилизации работы реактора и охлаждения газа, который образуется во время плазменной обработки, используется водяное охлаждение. Фланцы охлаждаются с помощью системы водяного охлаждения. Кварцевый цилиндр имеет водоохлаждаемую рубашку 10. Для определения температуры жидкости в реакторе использовали термометр, помещенный в тонкостенный стеклянный капилляр, погруженный в жидкость.

Газ, полученный в результате реформирования, выводился из системы по полиэтиленовой трубке в два последовательных холодильника. После этого газ направлялся в калиброванный

объем для измерения скорости его генерации. Выхлопные газы для масс-спектрометрического анализа, а так же для газовой хроматографии отбирались в специальные, предварительно вакуумированные, емкости. После этого проводился их анализ. Для масс-спектрометрического анализа газа использовался монополюсный масс-спектрометр.

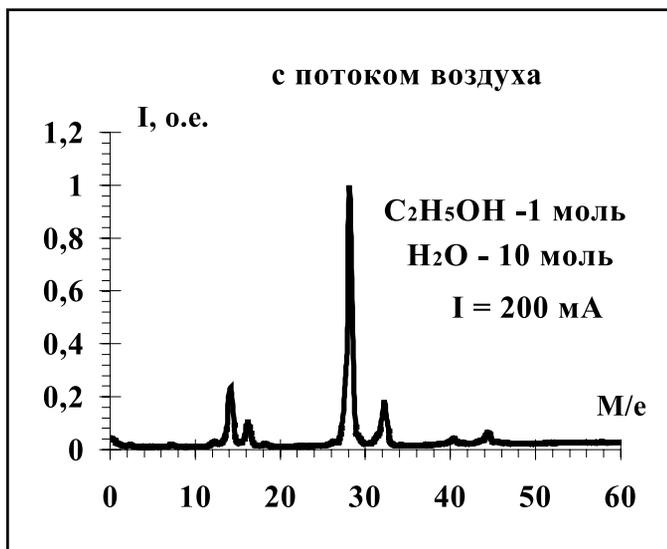
Для формирования канала в жидкости использовались режимы: с подачей воздуха и без его подачи. В качестве рабочих жидкостей использовались: этанол (C_2H_5OH), вода (H_2O) и смеси этанола с водой. Объем обрабатываемого раствора в реакторе составлял 100 см^3 .

Результаты и их обсуждение

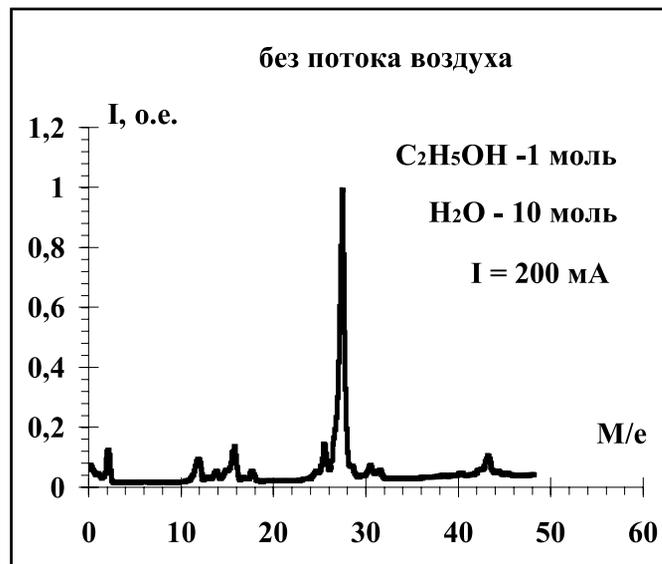
Время выхода обрабатываемой в реакторе жидкости на стабильный уровень температуры составляло: для дистиллята – 6-7 минут; для спирта – 1-1,5 минуты.

Количество водорода (H_2) в газо-фазных продуктах конверсии сильно зависит от выбора газа, формирующего канал. На рис. 2 представлены масс-спектры (M/e) для газо-фазных продуктов конверсии раствора с соотношением концентрации $[C_2H_5OH] / [H_2O] = 1/10$. Ток разряда был $I = 200\text{ мА}$. При постоянной подаче воздуха в зону разряда ($G = 38\text{ см}^3/\text{сек}$) в масс-спектрах практически не наблюдается присутствие водорода (рис. 2 а). А при реализации режима горения разряда без подачи воздуха в масс-спектрах наблюдается наличие достаточно большого пика, соответствующего водороду (рис. 2 б). С масс-спектрометрическими измерениями состава генерируемого газа хорошо коррелируют хроматографические измерения (таблица 1). Такое отличие в газо-фазных продуктах конверсии может быть связано с тем, что при постоянной подаче воздуха в газовый канал разряда, водород, образующийся при конверсии, сгорает.

Зависимости энергозатрат на образование газо-фазных продуктов конверсии от состава смеси, которая обрабатывалась в реакторе, представлены на рис. 3. Ток разряда был $I = 200\text{ мА}$. Зависимости представлены для двух режимов: с потоком воздуха (скорость подачи воздуха –



а)



б)

Рис. 2. Масс-спектр газо-фазных продуктов конверсии: а) с потоком воздуха; б) без потока воздуха.

Таблица 1.

I = 200 мА	Газо-фазные продукты конверсии (%)										
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₂
G = 38 см ³ /сек	5,92	14,48	64,64	5,16	1,37	2,26	0,99	0,56	1,85	2,09	0,68
G = 0	40,38	12,48	18,0	14,48	5,7	1,0	2,3	2,62	2,08	0,28	0,68

G = 38 см³/сек); без подачи воздуха в канал разряда. Как видно из этих зависимостей, энергозатраты на образование газовых продуктов конверсии, в электрическом разряде в газовом канале с жидкой стенкой, немонотонно зависят от соотношения спирт/вода в смеси и от газа, формирующего канал.

Минимальное значение энергозатрат на образование синтез-газа в исследованных режимах составляло 1,5 кВт·час/м³, что сравнимо с энергозатратами на конверсию метана плазменными методами [8] и указывает на большую перспективность рассмотренного подхода.

Оценка эффективности конверсии жидких углеводородных топлив в плазме разряда в газовом канале с жидкой стенкой и известных плазменных методов проводилась на основании термохимических расчетов: энергетической цены кубометра синтез-газа и водорода, производительности

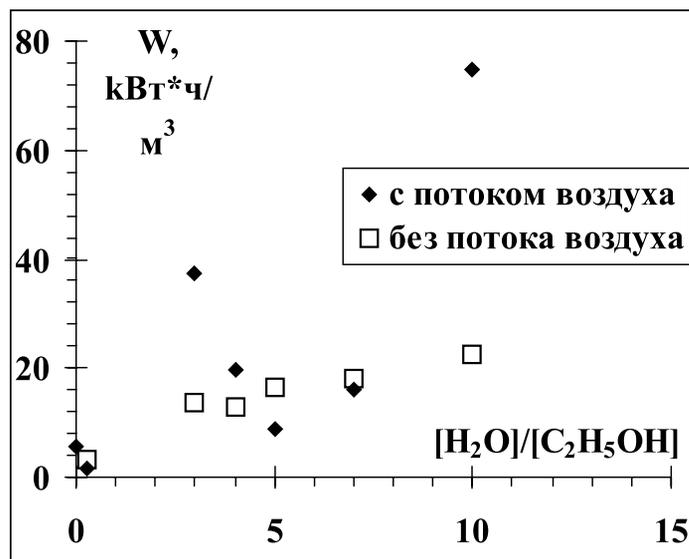


Рис. 3. Зависимость величины энергозатрат на генерацию газо-фазных продуктов конверсии от состава обрабатываемой смеси.

Таблица 2.

	ИТМО Белоруссия [2]	<i>Young Nam Chun et al.</i> Корея [3]	<i>Chiranjeev S Kalra et al.</i> <i>Drexel Plasma Institute</i> США [1]	<i>L. Bromberg et al.</i> <i>MIT</i> США [5]	Данная работа
Исходные компоненты	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 + 1/2 (\text{O}_2 + 3.76 \text{N}_2)$	Дизельное топливо	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{xH}_2\text{O} + \text{yO}_2$
Мощность, кВт	2	1,37	$0,5 \div 10^*$	0,2	0,175
Энергетическая цена, кВт· час/м ³ Синтез-Газ	-	2,28*	0,06	0,17*	1,5
Энергетическая цена, кВт· час/м ³ Н ₂	≤ 3	4,09*	-	2,19*	-
Производительность Н ₂ , м ³ /час	0,48*	0,26*	-	0,091*	-
Производительность Синтез-газ, м ³ /час	-	0,60*	-	1,2*	0,1
Полная теплота сгорания Синтез-Газа, кВт· час /м ³	-	4,2*	2,9*	4,71*	3,5*

каждого метода и полной теплоты сгорания кубометра получаемого синтез-газа. Расчеты приведены с учетом известных термических констант веществ [9] и экспериментальных, данных полученных нами, и в работах [1-5]. Экспериментальные данные и результаты расчетов (*) представлены в таблице 2.

Выводы

1. Основными стабильными газовыми компонентами на выходе реактора при конверсии этанола являются: Н₂, СО, СН₄, С₂Н₄, С₂Н₆.

2. Состав газо-фазных продуктов конверсии и энергозатраты, на конверсию этанола в синтез-газ в электрическом разряде в газовом канале с жидкой стенкой зависят от газа, который формирует канал.

3. Минимальное значение энергозатрат в исследованных режимах составляло ~1,5 кВт· час/м³, что говорит о перспективности данного метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cheranjeev S.K., Matveev I., Gutsol A., Fridman A.* Transient gliding arc for fuel ignition and combustion control // Drexel Plasma Institute.
2. *Буяков И.Ф., Бородин В.И., Чернухо А.П., Солнцев А.П., Кузьмицкий С.А., Жданок С.А., Заруцкая Н.А.* Исследование процесса конверсии смеси СН₄-Н₂О в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления // IV Минский международный форум Теплообмен в Химически Реагирующих Системах. – Май, 22-26. – 2000. – Т. 4. – С. 131-137.
3. *Young Nam Chun and Hyoung Oon Song* Syngas production from propane using gliding arc plasma reforming // Environmental Engineering Science. – 2006. – V. 23, № 6. – pp. 1017-1023.
4. *Fridman A.* Hydrogen production from hydrocarbons, Н₂О and Н₂С, stimulated by non-thermal atmospheric pressure plasma // Drexel University – <http://plasma.mem.drexel.edu/>.
5. *Bromberg L., Cohn D.R., Rabinovich A., Alexeev N., Samokhin A., Hadidi K., Palaia J.,*

Margarit-Bel N. Onboard plasmatron hydrogen production for improved vehicles // MIT Plasma Science and Fusion Center. — 2006. — 173 P. — <http://www.psf.mit.edu/library1/catalog/reports/2000/>.

6. *Chernyak V., Yukhymenko V., Slyusarenko Yu.* Conversion of ethanol in plasma of the electrical discharge in the air channel with liquid wall // 16th Symposium on Application of Plasma Processes, Book of Abstracts. — Podbanske, Slovakia. — January, 20-25. — 2007. — pp. 137–138.

7. *Chernyak V.Ya., Matejcek S., Yuhymenko V.V., Skalny J.D., Prisyazhnevich I.V., Naumov V.V., Sabo M.* Properties of plasma of the electrical discharge in the air channel with a water wall // 16th Symposium on Application of Plasma Processes, Book of Abstracts. — Podbanske, Slovakia. — January, 20-25. — 2007. — pp. 115–116.

8. *Djakov A.F., Rusanov V.D.* Hydrogen in energy in long-term prospect // <http://www.worldenergy.org/wec-geis/publications/>.

9. www.nist.gov/srd.