

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

<sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

<sup>2</sup>Институт фундаментальных проблем высоких технологий НАН Украины

<sup>3</sup>Институт газа НАН Украины

## ПЛАЗМЕННАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА

В роботі представлено результати досліджень конверсії етанолу в електричному розряді з рідкою стінкою. Для дослідження плазми розряду використувався 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.

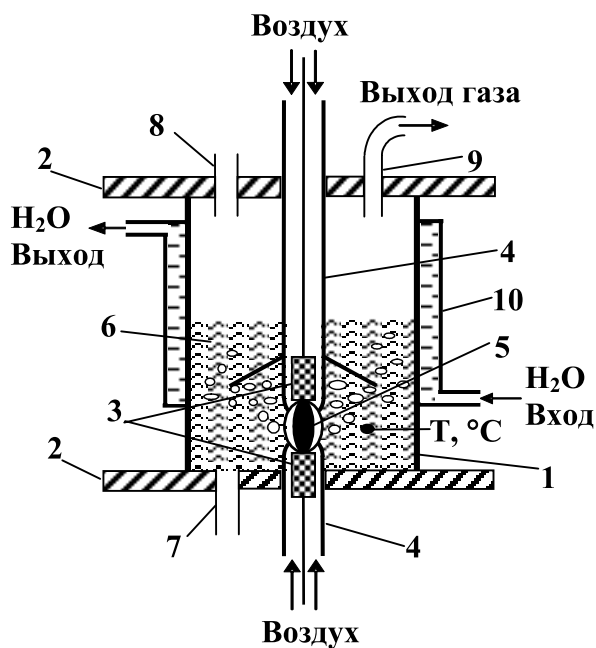
### Введение

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.

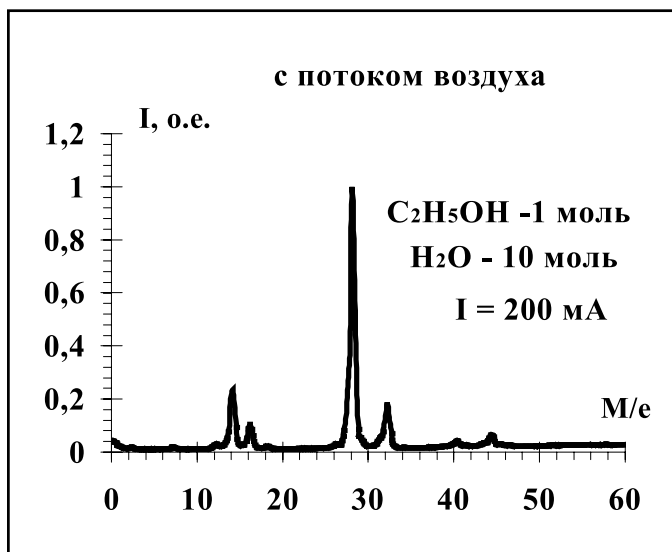
Для формирования канала в жидкости использовались режимы: с подачей воздуха и без его подачи. В качестве рабочих жидкостей использовались: этанол ( $C_2H_5OH$ ), вода ( $H_2O$ ) и смеси этанола с водой. Объем обрабатываемого раствора в реакторе составлял  $100\text{ см}^3$ .

### Результаты и их обсуждение

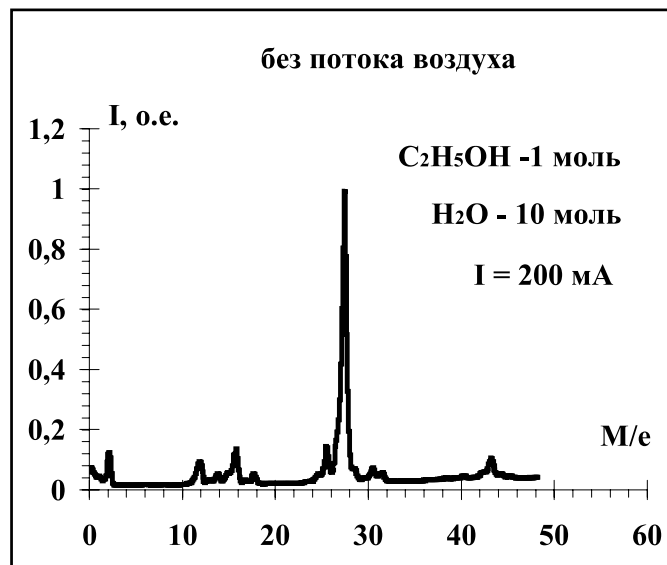
Время выхода обрабатываемой в реакторе жидкости на стабильный уровень температуры составляло: для дистиллята – 6-7 минут; для спирта – 1-1,5 минуты.

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 <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
G = 38 см <sup>3</sup> /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 см<sup>3</sup>/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/м<sup>3</sup>, 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 термодинамических расчетов: энергетической цены кубометра синтез-газа и водорода, производительности

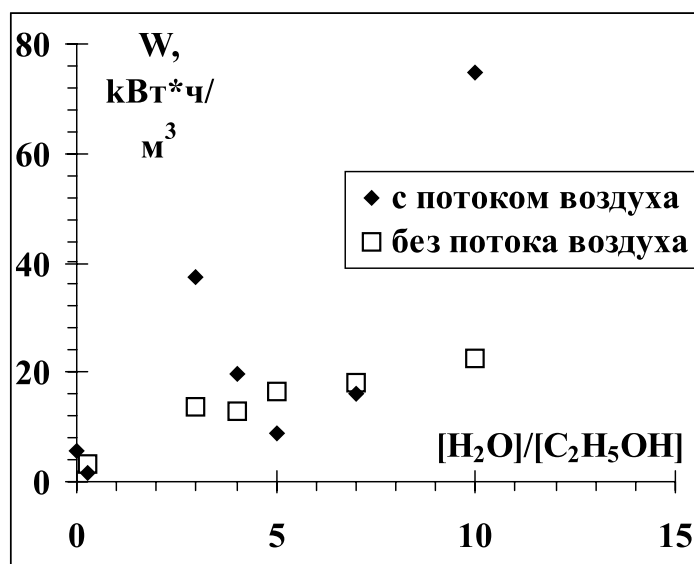


Рис. 3. Зависимость величины энергозатрат на генерацию газо-фазных продуктов конверсии от состава обрабатываемой смеси.

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 <sup>3</sup> Синтез-Газ	-	2,28*	0,06	0,17*	1,5
Энергетическая цена, кВт· час/м <sup>3</sup> Н <sub>2</sub>	≤ 3	4,09*	-	2,19*	-
Производительность Н <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> /час	0,48*	0,26*	-	0,091*	-
Производительность Синтез-газ, м <sup>3</sup> /час	-	0,60*	-	1,2*	0,1
Полная теплота сгорания Синтез-Газа, кВт· час /м <sup>3</sup>	-	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: Н<sub>2</sub>, СО, СН<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>.

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/м<sup>3</sup>, 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 СН<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>О 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, Н<sub>2</sub>О and Н<sub>2</sub>С, 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., Yukhymenko 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](http://www.nist.gov/srd).