Цимбалюк Олександр Миколайович. Назва дисертаційної роботи: "КІНЕТИКА КОНВЕРСІЇ ЕТАНОЛУ В НЕРІВНОВАЖНІЙ ПЛАЗМІ "

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ЦИМБАЛЮК ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 533.9

КІНЕТИКА КОНВЕРСІЇ ЕТАНОЛУ В НЕРІВНОВАЖНІЙ ПЛАЗМІ

Спеціальність: 01.04.08 – фізика плазми

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

професор Черняк Валерій Якович

доктор фіз.-мат. наук

Київ–2015

2

Зміст

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ..........................................................................................3

ВСТУП............................................................................................................................................4

РОЗДІЛ 1. .....................................................................................................................................16

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ................................................................................................................16

1.1 Плазмохімічні технології, які використовуються для конверсії етанолу. ...................16

1.2 Схеми хімічних реакцій які протікають в розряді в парах етанолу. ............................28

Висновки до розділу 1.............................................................................................................31

РОЗДІЛ 2 ......................................................................................................................................33

КІНЕТИКА ПЛАЗМОХІМІЧНОЇ КОНВЕРСІЇ ЕТАНОЛУ В НЕРІВНОВАЖНІЙ ПЛАЗМІ

ЖЕВРІЮЧОГО РОЗРЯДУ..........................................................................................................33

2.1 Чисельна модель для розрахунку плазмової кінетики...................................................33

2.2 Опис експерименту який використовувався для тестування запропонованого

механізму..................................................................................................................................36

2.3. Результати моделювання. Порівняння з даними експерименту. .................................38

Висновки до розділу 2.............................................................................................................54

РОЗДІЛ 3 ......................................................................................................................................56

АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ СТВОРЕННЯ УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ВИПРОМІНЮВАЧА

НА МОЛЕКУЛАХ ЕТАНОЛУ...................................................................................................56

3.1 Чисельна модель для розрахунку плазмової кінетики...................................................57

3.2 Результати чисельного моделювання..............................................................................61

Висновки до розділу 3.............................................................................................................67

РОЗДІЛ 4 ......................................................................................................................................68

ОТРИМАННЯ СИНТЕЗ-ГАЗУ З ЕТАНОЛУ В РОЗРЯДІ ТИПУ “ТОРНАДО”...................68

4.1 Експериментальна установка ...........................................................................................69

4.2 Модель для дослідження плазмової кінетики.................................................................71

4.3 Результати моделювання. Порівняння з експериментом. .............................................76

Висновки до розділу 4.............................................................................................................87

РОЗДІЛ 5. .....................................................................................................................................89

КОНВЕРСІЯ ЕТАНОЛУ У ПЛАЗМІ БАРЬЕРНОГО РОЗРЯДУ. ..........................................89

5.1 Результати моделювання та висновки.............................................................................91

Висновки до 5 розділу.............................................................................................................97

ВИСНОВКИ.................................................................................................................................98

ДОДАТОК 1...............................................................................................................................100

ДОДАТОК 2...............................................................................................................................104

ДОДАТОК 3...............................................................................................................................106

ДОДАТОК 4...............................................................................................................................111

ДОДАТОК 5...............................................................................................................................116

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .................................................................................121

3

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ФРЕЕ - функція розподілу електронів за енергією

БР – бар’єрний розряд

ЖР – жевріючий розряд

ЗП - "зелене" паливо. Паливо яке виготовляють сречовини рослинного або

тваринного походження.

НВЧ - надвисокочастотний розряд

УФ - ультрафіолетове

ВЧ - високочастотне

ЧТР - часткова термодинамічна рівновага

ЛТР - локальна термодинамічна рівновага

ЧЛТР - часткова локальна термодинамічна рівновага

4

ВСТУП

Протягом останніх десятиріч значно зросла увага до використання

альтернативних видів палива, які б змогли замінити традиційні. Внаслідок

зменшення розмірів видобутку викопних енергоносіїв (нафти та природного

газу) їх ціна постійно зростає. І якщо 30-40 років тому використання

альтернативного палива було економічно не виправдано, то зараз це набуває

сенсу. До того ж, немаловажну роль відіграє екологічний аспект

застосовування викопного палива, а саме досить великий рівень забруднення

навколишнього середовища продуктами згоряння. Одним з шляхів

вирішення цієї проблеми є використання палива, яке було отримане з

використанням відновлювальних джерел. Це так зване "зелене" паливо (ЗП),

яке виробляють з сировини тваринного або рослинного походження. Його

використання має певні переваги над використанням викопного палива, або

продуктів його переробки. Це "нульовий баланс" вуглецевого газу - скільки

вуглецевого газу було зв'язано рослиною, стільки його виділиться при

згорянні палива, яке вироблено з цих рослин. Враховуючи короткочасний

кругообіг більшості рослин - це суттєво не впливатиме на склад атмосфери.

Відновлюваність ЗП теж має позитивний зміст. Для країн, які не мають

власних покладів викопного палива, використання ЗП може надати часткової

енергетичної незалежності. Однак ЗП має і свої недоліки - це необхідність

виділяти сільськогосподарські землі для вирощування рослин, які потім

будуть перероблені у паливо.

Найбільш поширеними типами ЗП є біодизель, біокеросини та етанол.

Перші два частіше всього використовуються лише як паливо. Але пряме

спалення має певні недоліки. Наприклад, - це низька швидкість

розповсюдження хвилі горіння у такому паливі. Також, сировина, з якої

виробляється зазначене вище паливо, не постійна за своїм складом, а

отримане з неї паливо має різний компонентний склад. На відміну від

біодизеля та біокеросина, етанол, який виробляють з рослинної сировини,

5

може бути використаний як складова палива, як паливо та як сировина для

хімічної і харчової промисловості. Технології його вироблення добре

розроблені і неповязані з напрацюванням токсичних відходів. Це дозволяє

отримати етанол при відносно невеликих витратах. Тому використання

етанолу буде збільшуватись і надалі.

Вирішити проблему повільної швидкості хвилі горіння в етанолі при

застосуванні його в якості палива може додавання у його склад

молекулярного водню. Це пов'язано з тим, що Н2 легко запалюється, а

швидкість його горіння набагато вище ніж швидкість горіння етанолу. Але

довготривале зберігання водню є вогненебезпечним. Вирішити цю проблему

можливо, якщо генерувати водень з етанолу безпосередньо перед

використанням. Як наслідок, зникне необхідність зберігання великої

кількості водню.

Одним з методів збагачення етанолу воднем є його конверсія в різних

плазмохімічних процесах [1]. Нажаль, генерувати чистий молекулярний

водень з етанолу занадто складно внаслідок наявності великої кількості

побічних компонентів, які утворюються при конверсії етанолу. Тому більший

інтерес представляє вироблення син-газу. Синтез-газ (суміш оксиду вуглецю

СО і водню Н2) є важливим проміжним продуктом для синтезу різних

хімічних речовин, таких як аміак, метанол, газолін, дизельне паливо та інші.

До переваг син-газу належить менша вибухонебезпечність ніж у водню,

також існуючі двигуни внутрішнього згоряння не потребують значної

переробки для використання в якості палива син-газу. Тому виглядає більш

доцільним зосередити увагу на процесі конверсії етанолу в син-газ. В основі

плазмохімічної конверсії лежить використання плазми електричних розрядів

різного типу в газовому середовищі. Висока температура газу в плазмі сприяє

пришвидшенню хімічних реакцій та термічній дисоціації етанолу. Під дією

електронних ударів в плазмі руйнуються молекули води так кисню, з яких

утворюються активні хімічні радикали. Вони починають ланцюг хімічних

6

реакцій, які призводять до генерації син-газу або інших корисних

компонентів.

Особливістю плазмохімічних реакцій є те, що для їх перебігу необхідне

підведення зовнішньої енергії. Вона витрачається на створення і підтримання

плазми, а також на ініціювання різних хімічних процесів в плазмі. Зазвичай

це електрична енергія, яку вкладають в електричний розряд. Для ініціювання

та підтримки плазми використовують різні типи розрядів такі як жевріючий,

дуговий, НВЧ розряд та інші. Енергію від електричного поля отримують

здебільшого електрони. В залежності від типу розряду енергія електронів

витрачається різними шляхами. У рівноважній плазмі енергія електронів йде

переважно на нагрів газу. В нерівноважній плазмі енергія електронів

витрачається переважно на збудження атомів і молекул, дисоціацію молекул

на вільні радикали та ініціювання різних хімічних реакцій. Основною

властивістю нерівноважної плазми в даній роботі був суттєвий відрив

середньої енергії електронів від енергії важких компонент. Завдяки цьому

конверсія етанолу в нерівноважній плазмі перебігає з меншими

енерговитратами. Тому, виглядає більш доцільним використовувати розряди

плазма яких є нерівноважною. Також використання нерівноважної плазми

дозволяє селективно керувати перебігом хімічних реакцій у плазмі, тобто

прискорювати саме ті реакції які призводять до вироблення потрібного

продукту. Нерівноважна плазма умовно поділяється на два типи: на плазму з

кімнатною температурою важкої компоненти, та на плазму з температурою

важкої компоненти приблизно рівною 1000 К та вище. Конверсію етанолу

вигідніше проводити у відносно високотемпературній нерівноважній плазмі,

тому що швидкість хімічних реакцій зростає з ростом температури.

Оскільки в плазмі одночасно протікає безліч хімічних реакцій,

швидкість протікання яких залежить від температури та інших параметрів,

основним завданням є підбір параметрів оптимальних для протікання

реакцій, які забезпечують генерацію потрібних речовин. Але

експериментальні дослідження не завжди можуть повністю відповісти на це

7

питання. Тому виникає потреба в теоретичному дослідженні механізмів, які

протікають у нерівноважній плазмі при конверсії етанолу.

Перші детальні кінетичні схеми хімічних реакцій в етанолі були

розроблені в роботі [2] в зв'язку з вивченням процесів горіння, піролізу та

підпалювання етанолу. Однак отримані результати могли бути використані

лише у вузькому діапазоні температур. Пізніше ці моделі було доповнено, що

дозволило розширити температурний діапазон до 1000- 1700 К. В роботі [3]

було розглянуто модель кінетичного механізму горіння суміші етанолу та

бензину. Показано важливу роль реакцій за участю молекул води та

метилових радикалів. Механізм парової конверсії етанолу на поверхні

вкритій каталізаторами різних типів детально описано у [4]. Опис

кінетичного механізм конверсії суміші етанолу та бензину у плазмі дугового

розряду було розглянуть у роботі [5]. У цій роботі описується конверсія

етанолу з частковим окислення, тобто окрім електричної енергії у плазму

вкладалась хімічна енергія горіння. Згідно з її результатами, молекулярний

водень утворюється за рахунок термічної дисоціації етанолу та інших

вуглеводнів, а також їх взаємодії з активним радикалом кисню. Але ця

модель не враховує електронно-молекулярну взаємодію і тому вона

підходить тільки для рівноважної плазми. Такий же недолік має і модель

кінетичного механізму запропонована у [6], але вона добре описує горіння

етанолу при температурі вище 1000 К. Механізм запропонований у роботі [7]

враховує електронно-молекулярні реакції, які перебігають в нерівноважній

плазмі етанолу, повітря та водяної пари. Він може бути використаний для

температури близько 400 К і показує, що головними каналами генерації

молекулярного водню є взаємодія етанолу з активними радикалами (Н, ОН, О

та інш.). Але відсутність у ньому переліку реакцій взаємодії з азотом не

дозволяє використовувати його для великих температур. Таким чином

можна зробити висновок, що на даний час відсутні загальноприйнята модель

механізму конверсії етанолу в нерівноважній плазмі, які можна

застосовувати у певних температурних діапазонах.

8

У зв'язку з відсутністю загальноприйнятої моделі кінетичного механізму

конверсії етанолу в нерівноважній плазмі виникає потреба в її розробці та

тестуванні за різних експериментальних умов. У даній дисертаційній роботі

представлені результати дослідження кінетичного механізму конверсії

етанолу в нерівноважнії плазмі електричних газових розрядів. Оскільки

конверсія етанолу може проводитись при різних значеннях температури, то

були дослідженні кінетичні механізми для відносно низької та високої

температури.

Актуальність теми дисертації викликана необхідністю подальшого

дослідження та вдосконалення моделі кінетичного механізму конверсії

етанолу в нерівноважній плазмі для температур газової суміші в діапазоні

300-1700К. Більш точний опис цього механізму дозволить розширити

температурний діапазон його застосування, що допоможе підвищити

точність моделювання. Додавання нових реакцій в модель кінетичного

механізму дасть змогу більш точно визначити шляхи протікання генерації

потрібних речовин.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Результати досліджень по темі дисертаційної роботи були отримані в

рамках виконання таких науково-дослідницьких тем:

1) НДР № 12БП052-01 “Розробка фізичних основ нових приладів і технологій

для радіофізичних систем енергокомплексу ” 01.2012-12.2014р.

2) НДР № 11БФ052-02 “Фундаментальні процеси в лабораторній та космічній

плазмі” 01.2011р.-12.2015р.

3) ДН-75-13 "Взаємодія потоків заряджених частинок і випромінювання із

речовиною" 2013-2015 р.

Мета і задачі дослідження.

9

Метою дисертаційної роботи є подальша розробка моделі кінетичного

механізму конверсії етанолу у нерівноважній плазмі, її аналіз для різних

параметрів розряду та її застосування для моделювання деяких

експериментів по конверсії етанолу для визначення її адекватності.

Досягнення цієї мети вимагало вирішення наступних основних завдань:

 розробку хімічної моделі конверсії етанолу в синтез-газ у

нерівноважній плазмі;

 створення математичної моделі, яка описує перебіг

плазмохімічних процесів у нерівноважній плазмі;

 визначення головних реакцій для генерації потрібних компонентів

при різних температурах розряду;

 співставлення результатів числового моделювання з

експериментальними даними.

Об’єкт дослідження – кінетичні процесі, які протікають при конверсії

етанолу в нерівноважній плазмі.

Предмет дослідження – нерівноважна плазма суміші повітря, парів

етанолу та води.

Методи дослідження - комп'ютерне моделювання кінетичних процесів

в плазмі суміші етанолу та інших компонентів. Для перевірки коректності

запропонованої моделі кінетичного механізму використовувалось порівняння

результатів моделювання з експериментальними даними для різних

газорозрядних систем.

10

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що

вперше:

1. Створено перелік плазмохімічних реакцій, які протікають в суміші парів

етанолу, води та аргону при атмосферному тиску за відносно невисокої

температури;

2. Розроблено модель кінетичного механізму плазмохімічних реакцій, які

протікають в нерівноважній плазмі жевріючого розряду низького тиску в

суміші парів етанолу і води при кімнатній температурі. Досліджено вплив

концентрацій компонентів на функцію розподілу електронів за енергіями

(ФРЕЕ);

3. Вдосконалено модель кінетичного механізму конверсії етанолу в плазмі

суміші повітря, парів етанолу, води, та вуглекислого газу при

атмосферному тиску та температурі в діапазоні 400-1750 К. Досліджено

вплив концентрації компонентів на ФРЕЕ;

4. Вдосконалено модель кінетичного механізму конверсії етанолу в плазмі

бар'єрного розряду за нормальних умов.

Практичне значення результатів

Вперше розроблено модель кінетичного механізму, яка описує

конверсію етанолу в нерівноважній плазмі жевріючого розряду. Досліджено

генерацію головних компонентів газової суміші (молекулярного водню,

оксиду вуглецю, метану, етану і ацетальдегіду). Результати моделювання

добре узгоджуються з результатами експериментів.

Вперше теоретично проаналізована можливість створення

ультрафіолетових випромінювачів на гідроксильних радикалах, які

пропонується одержувати у жевріючому розряді, що горить в суміші парів

етанолу і води. Проаналізовано кінетичний механізм та розглянуть процеси

генерації та дисоціації радикалів ОН, які є основними джерелами УФ

11

випромінювання. Також проаналізовано процеси, які ведуть до зменшення

строку експлуатації випромінювача.

Вперше проведено теоретичне дослідження конверсії етанолу в

плазмовому реакторі типу "торнадо" в суміші повітря, діоксиду вуглецю,

етанолу та води. Показано, що концентрації основних компонентів газової

суміші слабко залежать від швидкості прокачування СО2 через область

розряду. Показано, що збільшення температури газу призводить до

збільшення відношення Н2/СО, що вказує на можливість використання

піролітичної камери для керування складом синтез-газу. Також було

з'ясовано, що концентрація СО2 в розглянутих умовах незначно впливає на

концентрації досліджуваних компонентів.

Проаналізовано ефективність конверсії етанолу у бар’єрному та

жевріючому розрядах. Показано, що конверсія ефективніше протікає в

жевріючому розряді. Проаналізовано перебіг плазмохімічних реакції в

бар’єрному розряді.

Достовірність отриманих результатів забезпечена порівнянням

результатів числового моделювання з експериментальними даними

отриманими групою дослідників факультету радіофізики, електроніки та

комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса

Шевченка. Всі отримані результати представлені науковій спільноті і

отримали позитивні відгуки. Це, наприклад, підтверджується двома

посиланнями на статті здобувача в огляді Fengqiu Chen et al. Hydrogen

production from alcohols and ethers via cold plasma: A review / Int. Journal of

Hydrogen Energy  2014.  V.194,№ 3.  P. 1 11.

Особистий внесок здобувача полягає в тому, що він брав безпосередню

участь в уточненні моделі кінетичного механізму конверсії етанолу в

нерівноважній плазмі, розширенні переліку реакцій, які протікають в плазмі

12

суміші етанолу, повітря та води, постановці завдань, підготовці і проведенні

числового моделювання на основі запропонованої моделі, здійснював

обробку, порівняльний аналіз та інтерпретацію одержаних даних. Проводив

співставлення експериментальних даних з результатами числового

моделювання. Дисертанту належить значний внесок у підготовці доповідей

та написанні наукових статей, які опубліковані за темою дисертації.

Апробація результатів дисертації

Результати дисертаційної роботи доповідались на конференціях:

Міжнародна Наукова Конференція Студентів І Молодих Науковців З

Теоретичної Та Експериментальної Фізики ЕВРИКА-2011 (Львів,

Україна,2011); XI International Young Scientists’ Conference on Applied Physics

(Kyiv, Ukraine, 2011); Відкриті Університетські Фізичні Читання -2011

(Луганськ, Україна, 2011);VIII International Conference "Electronics and

Applied Physics" (Kyiv, Ukraine, 2012); VII Internation Conference Plasma

Physics and Plasma Technology (Minsk, Belarus,2012);Українська Конференція

З Фізики Плазми Та Керованого Термоядерного Синтезу (Kyiv, Ukraine,

2013); Відкриті Університетські Фізичні Читання -2013 (Луганськ, Україна,

2013);

ВИСНОВКИ

Булорозробленомоделькінетичногомеханізмуякаописуєконверсію

етанолувнерівноважнійплазміжевріючогорозрядуВїїосновубуло

покладеномодельмеханізмугорінняетанолуякийбулоранішерозроблено

вгрупіуніверситетуЩобописуватиплазмохімічніреакціїв

низькотемпературнійобластіцеймеханізмбулорозширеноелектронномолекулярнимиреакціямитареакціямизаучастюактивнихатоміві

радикалівяківажливізанизькихтемпературРезультатимоделювання

показалищоконцентраціїголовнихкомпонентівгазовоїсуміші

молекулярноговоднюоксидувуглецюметануетануіацетальдегіду

знаходятьсявдобрійзгодізрезультатамиекспериментів

Впершетеоретичнопроаналізованаможливістьстворення

ультрафіолетовихвипромінювачівнагідроксильнихрадикалахякі

пропонуєтьсяодержуватиужевріючомурозрядіщогоритьусумішіпарів

етанолутаводиПроаналізованокінетичниймеханізмякийописуєпроцеси

генераціїтадисоціаціїрадикалівОНякієосновнимиджереламиУФ

випромінюванняТакожпроаналізованопроцесияківедутьдозменшення

термінудіївипромінювачаОтриманапримоделюванніпотужністьУФ

випромінюваннязадовільноузгоджуєтьсязекспериментальноюПоказано

щотакілампимаютьобмеженийресурсроботитаїхвикористаннявиглядає

недоцільнимЦевизванонезворотноюконверсієюетанолувстійкі

вуглеводнітаводу

Проведенотеоретичнедослідженняконверсіїетанолувплазмовому

реакторітипуторнадовсумішіповітрядіоксидувуглецюетанолутаводи

Показанощоконцентраціїосновнихкомпонентівгазовоїсумішіслабо

залежатьвідшвидкостіпрокачуванняСОчерезобластьрозрядуПоказано

щозбільшеннятемпературигазупризводитьдозбільшеннявідношення

НСОщовказуєнаможливістьвикористанняпіролітичноїкамеридля

керуванняскладомсинтезгазуТакожбулозясованощоконцентраціяСО



зарозглянутихумовслабковпливаєнаконцентраціїдосліджуваних

компонентів

Теоретичнопроаналізованоефективністьконверсіїетанолуубар’єрному

тажевріючомурозрядахПоказанощоконверсіяефективнішепротікаєв

жевріючомурозрядіПроаналізованоперебігплазмохімічнихреакціїв

бар’єрномурозряді