

# КОНВЕРСИЯ ПАРОВ МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА В РАЗРЯДЕ С СИЛЬНО НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

*В.И. Голота, Л.М. Завада, О.В. Котюков, Д.В. Кудин, С.В. Родионов, А.С. Письменецкий, Ю.В. Доценко*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина*

Исследуются безбарьерные газовые разряды отрицательной полярности с сильно неоднородным распределением электрического поля в парах метанола и этанола. Показано, что степень конверсии зависит от мощности, вложенной в разряд, и времени пребывания газовой смеси в зоне разряда. Определены условия для глубокой конверсии паров метанола и этанола. Конечными продуктами конверсии этанола и метанола являются вода и углекислый газ. Промежуточными продуктами конверсии метанола являются формальдегид и муравьиная кислота, а этанола – целый ряд различных соединений, включающий уксусную кислоту, уксусный альдегид и пр.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во многих странах проводятся исследования направленные на создание технологий, использующих низкотемпературную плазму для активации химических процессов [1]. Перспективность данного направления исследований связана с возможностью понижения энергозатрат на преодоление порога активации химических реакций в условиях прямого возбуждения колебательных и вращательных уровней молекул. Использование данного механизма более эффективно, чем тепловой нагрев, для активации химических реакций [2]. Особенно это проявляется для цепных реакций, для которых незначительное снижение энергии активации приводит к экспоненциальному росту скорости протекания реакции. К цепным реакциям относятся процессы горения углеводородов, поэтому использование низкотемпературной плазмы для управления горением углеводородов является перспективной задачей. В частности, обработка в условиях низкотемпературной плазмы позволяет поджигать обеднённые топливные смеси (с содержанием углеводорода ниже концентрационного предела горения). Также низкотемпературная плазма используется для очистки воздуха от вредных примесей [3].

Интерес к метанолу и этанолу обусловлен их использованием как в химической промышленности, так и в качестве топлива. Недостатком использования этанола в качестве топлива является низкая скорость распространения волны горения. Для решения этой проблемы в смесь добавляют молекулярный водород, так как водород легко поджигается и имеет высокую скорость распространения волны горения. Неравновесный газовый разряд в парах этанола приводит к образованию водорода и химически активных радикалов [4,5]. Именно это свойство неравновесных газовых разрядов рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений для управления процессами горения.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальный стенд для исследования кинетики активации химических реакций, разложения

паров углеводородов и зажигания «обеднённых» углеводородных газовых смесей в безбарьерном газовом разряде состоит из системы газоподготовки, плазмохимического реактора, высоковольтного источника питания, системы контроля электродинамических параметров и системы анализа состава газовых смесей. Принципиальная схема установки приведена на Рис.1. Система подготовки газовых смесей состоит из мембранного компрессора типа SLL-30 фирмы SECON SANGYO Co (Япония), смесительной ёмкости и регулирующих клапанов. Газовый поток барботировался через сосуд с жидкими углеводородами для насыщения парами углеводородов. В эксперименте использовались пары этанола и метанола. Концентрация паров спиртов изменялась в пределах 0,05...0,1 об.% при расходе газа 0,16; 0,5 и 1 л/мин. Плазмохимический реактор (ПХР) состоял из трёх последовательно соединённых плазмохимических реакторов коаксиального типа с центральным электродом, состоящим из набора звёздообразных электродов (в одном реакторе 100 шт., с межэлектродным зазором 5 мм, площадь цилиндрического электрода – 880 см<sup>2</sup>).

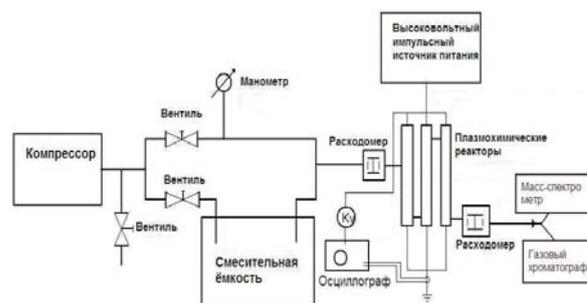


Рис.1. Принципиальная схема установки

Высоковольтный импульсный источник питания позволяет формировать высоковольтные импульсы субмикросекундной длительности (800...2200 нс) с частотой следования импульсов 1...15 кГц и амплитудой до 15 кВ. Время нарастания переднего фронта импульсов 500...1500 нс.

Измерения электродинамических параметров разряда осуществлялось цифровым осциллографом Tektronix TDS-2024B с частотой дискретизации

200 МГц с помощью токового шунта СТ-1 фирмы Tektronix, с чувствительностью 5 мВ/мА и выходным сопротивлением 50 Ом, с полосой пропускания 25 кГц...1 ГГц, высоковольтного щупа P6015A с коэффициентом деления 1000:1 и полосой пропускания 10 Гц...75 МГц. Сигнал с осциллографа Tektronix TDS-2024B через цифровой параллельный выход RS232 обрабатывался программой WaveStar for Oscilloscopes на PC. Для вычитания тока зарядки емкости ПХР были измерены параметры эквивалентной емкости, составленной из набора высоковольтных конденсаторов.

Мощность, вложенная в разряд, определялась по току источника и напряжению на первичной обмотке трансформатора.

После плазмохимического реактора из потока воздуха производился отбор пробы для хроматографического анализа, который осуществлялся с помощью газового хроматографа HP 5890 Series II, оснащенного капиллярной хроматографической колонкой Rtex-5 30m 0,53 mmID 1,5  $\mu$ m df с химическим составом неподвижного слоя 5% дифенила и 95% диметилполисилоксана. Изменение концентрации исследуемых веществ определялось по площади хроматографического пика. Там же через вакуумный нагнетатель производился отбор пробы для масс-спектрометрического анализа, который осуществлялся с использованием однополярного масс-спектрометра MX-7303.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На экспериментальном стенде были проведены исследования по разложению паров метанола и этанола в низкотемпературной плазме газового разряда в сильно неоднородном поле, при отрицательном потенциале на остром электроде.

#### 3.1. ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРЯДА

Для исследования электродинамических характеристик разряда в парах метанола и этанола были сняты осциллограммы импульсов напряжения и тока, протекающего через разрядный промежуток при расходе спиртосодержащих смесей, через плазмохимический реактор 160 мл/мин. Амплитуда импульсов напряжения изменялась в пределах 7...10 кВ, а значения амплитуды токового импульса – 120...600 мА, концентрация паров спиртов поддерживалась порядка 0,1 об.%. Характерные осциллограммы для воздуха и смесей паров этанола и метанола с воздухом приведены на Рис.2.

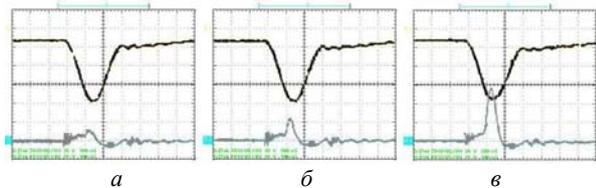


Рис.2. Характерные осциллограммы (500 нс/дел) импульсов тока (нижняя, 200 мА/дел) и напряжения (верхняя, 2 кВ/дел): а) - воздуха; б) - этанол-воздушной газовой смеси; в) - метанол-воздушной газовой смеси,  $U = 5,8$  кВ,  $f = 15$  кГц;  $Q = 0,16$  л/мин (10 л/ч);  $T = 17$  °С;

Проанализируем подробно осциллограммы режимов горения разряда для этанол-воздушной газовой смеси. На Рис.3 приведены осциллограммы для разрядов при следующих параметрах:  $f = 15$  кГц;  $Q = 0,16$  л/мин (10 л/ч);  $T = 17$  °С; концентрация паров спирта порядка 0,1 об.%; напряжение на первичной обмотке трансформатора – 320...350 В (коэффициент трансформации – 18).

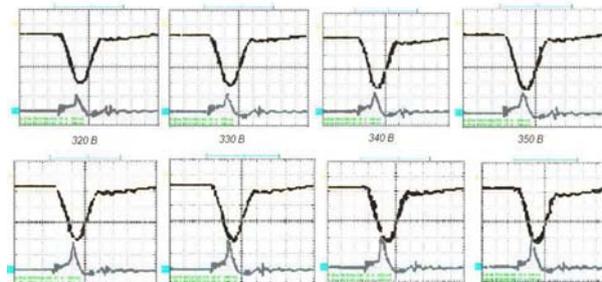


Рис.3. Сравнение осциллограмм разряда в воздухе (верхний ряд) и этанол-воздушной газовой смеси (нижний ряд) для разных напряжений,  $f = 15$  кГц;  $Q = 0,16$  л/мин (10 л/ч);  $T = 17$  °С;

Видно, что как в воздухе, так и в этанол-воздушной смеси, с ростом напряжения на ПХР растет амплитуда токового импульса и полный ток разряда. При этом форма токового импульса не изменяется.

Важно отметить, что амплитуда токовых импульсов для этанол-воздушной смеси выше, чем для воздуха, при одинаковых напряжениях, приложенных к ПХР, что можно проиллюстрировать на Рис.4.

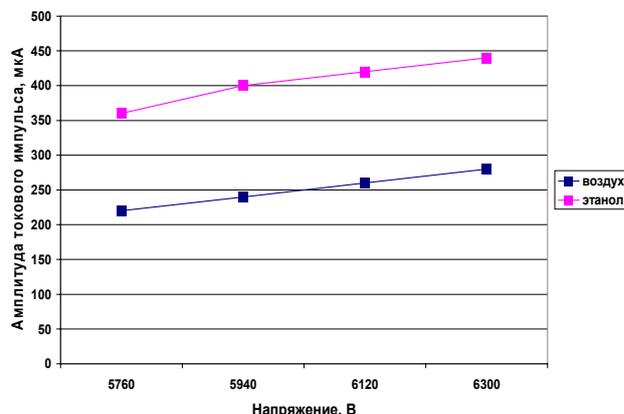


Рис.4. Зависимость амплитуды токового импульса от напряжения, приложенного к ПХР

В то же время амплитуда импульса напряжения, при котором происходит переход разряда в искровую форму, для воздуха выше, чем для этанол-воздушной смеси. Так, например, при расходе газа через реактор 1 л/мин, межэлектродный зазор 5 мм, в этанол-воздушной газовой смеси пробой наступает при напряжении 7,2 кВ, а в воздухе – 8,1 кВ.

Аналогично электродинамические характеристики были измерены для метанола. Установлено, что характер зависимостей является подобным, как и для этанола. Однако амплитуда токовых импульсов для разряда в метаноле в 1,2-1,5 раза выше по сравнению с этанолом при одинаковом значении разности потенциалов, приложенной к разрядному промежутку. А переход разряда в искровую форму про-

исходит при более низком напряжении. В условиях экспериментов искровой пробой разрядного промежутка наблюдался при потенциале 6,5 кВ для расхода метанол-воздушной смеси через ПХР 1 л/мин, межэлектродный зазор 5 мм.

Таким образом, добавление незначительного количества одноатомного спирта (порядка 0,1 об.%) приводит к значительному росту амплитуды токовых импульсов по сравнению с токовыми импульсами в воздухе при одинаковом значении амплитуды высоковольтного импульса напряжения. Можно предположить, что такое поведение тока разряда обусловлено вкладом радикалов, образующихся при разложении паров спирта в разряде.

### 3.2. АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРОВ ЭТАНОЛА

В условиях разряда в низкотемпературной плазме происходит образование ионов и радикалов, таких как  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  и т.д., и, как результат, нарабатывается широкий спектр продуктов. Анализ состава позволяет идентифицировать физико-химические процессы в различных режимах горения разряда и оптимизировать работу плазмохимических реакторов по выходному продукту. Наиболее полное представление о составе продуктов плазмохимических реакций позволяет получить комплексный подход с использованием масс-спектрометрического и хроматографического анализов.

Для определения состава продуктов, нарабатываемых в ПХР, был проведён масс-спектрометрический анализ пробы на выходе из ПХР. На Рис.5 приведены масс-спектры этанол-воздушной газовой смеси на выходе из ПХР без разряда и с разрядом.

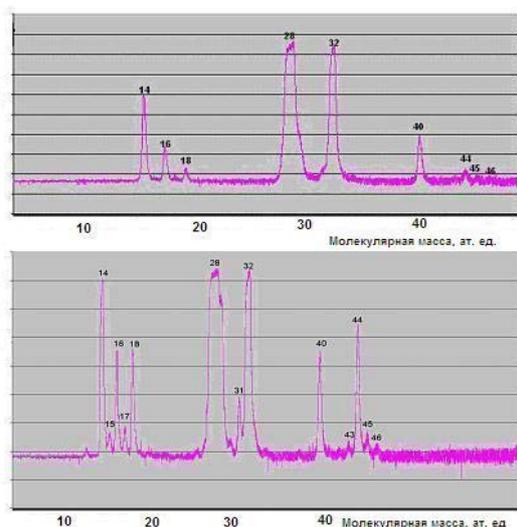


Рис. 5. Масс-спектры этанол-воздушной газовой смеси без разряда (сверху) и с разрядом (снизу)

Хорошо видно, что без разряда на масс-спектрах проявляются пики атомарного и молекулярного азота и кислорода, воды, гидроксила и аргона, а также характерная группа этанола. На масс-спектрах снятых с разрядом, кроме вышеперечисленных групп, видно появление новых пиков, отвечающих атомным массам 15 ( $\text{CH}_3$ ), 30 ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), 31 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 43 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ). Так как концентрация аргона в газе оста-

ется постоянной и для пика аргона не наблюдается перекрытия с другими веществами, то пик 40 атомной массы ( $\text{Ar}$ ) использовался для сравнения изменения амплитуд пиков других масс при анализе экспериментальных данных. На Рис.5 видно, что на масс-спектре с разрядом амплитуда пика 46 атомной массы ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) уменьшилась, а амплитуды пиков, соответствующих 44 атомной массы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) и 18 атомной массе ( $\text{H}_2\text{O}$ ), увеличились, относительно 40 массы ( $\text{Ar}$ ). В составе газовой смеси, после обработки низкотемпературной плазмой, регистрировались также значительные пики, соответствующие ряду радикалов  $\text{CH}_3$  (15),  $\text{OH}$  (17),  $\text{CH}_3\text{O}$  (31),  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  (43),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (45) и химическому соединению формальдегиду ( $\text{CH}_2\text{O}$ , 30). Появление пика 43 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ) атомной массы и значительный рост пика 44 атомной массы позволяют сделать вывод, что в разряде образуется значительное количество уксусного альдегида ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ).

Динамика изменения амплитуд пиков при различном напряжении, приложенном к плазмохимическому реактору, приведена на Рис.6.

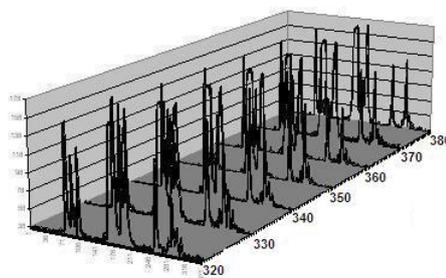


Рис.6. Масс-спектры этанол-воздушной газовой смеси при различных напряжениях ПХР

При увеличении мощности, вложенной в разряд, амплитуда пика 44 атомной массы растёт относительно пика 40 атомной массы, что означает, что с ростом вложенной мощности степень конверсии этанола возрастает (см. Рис.6)

Далее рассмотрим результаты хроматографического анализа паров этанола на выходе из ПХР.

На Рис.7 приведены хроматограммы состава воздуха с примесью этанола на выходе из ПХР без разряда и с разрядом.

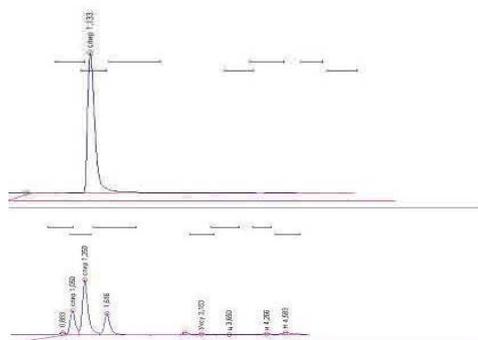


Рис. 7. Хроматограммы этанол-воздушной газовой смеси без разряда (сверху) и с разрядом (снизу)

Появление новых хроматографических пиков указывает на то, что в низкотемпературной плазме разряда осуществляется синтез промежуточных органических соединений.

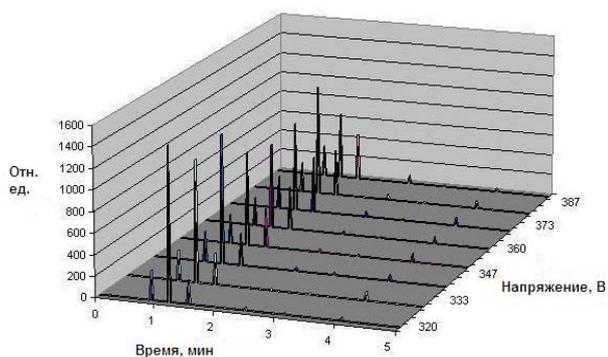


Рис.8. Хроматограммы этанол-воздушной газовой смеси с разрядом при различных напряжениях ( $q=0,16$  л/мин)

Продуктами конверсии этанола являются более лёгкие углеводороды (первый хроматографический пик, не разделяются хроматографической колонкой), уксусный альдегид ( $C_2H_4O$ ) и уксусная кислота ( $H_3CCOOH$ ), а также в незначительных количествах более сложные углеводороды, образовавшиеся в результате взаимодействия образовавшихся в разряде химических радикалов, что подтверждает данные масс-спектрометрического анализа. При увеличении напряжения на ПХР, а следовательно, вложенной мощности, происходит уменьшение площади хроматографического пика этанола и рост хроматографических пиков, соответствующих продуктам конверсии: уксусный альдегид ( $C_2H_4O$ ) и уксусная кислота ( $H_3CCOOH$ ) (см Рис.8). Учитывая, что площадь хроматографического пика пропорциональна количеству определяемого вещества, можно оценить степень разложения этанола как отношение разности площадей хроматографических пиков этанола без разряда и с разрядом, к площади пика этанола без разряда.

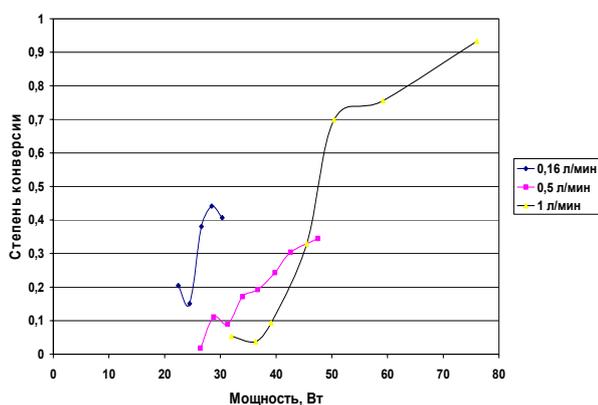


Рис.9. Степень конверсии паров этанола в зависимости от вложенной в разряд мощности, при расходах этанол-воздушной газовой смеси через реактор 0,16 л/мин; 0,5 л/мин; 1,0 л/мин

На Рис.9 показаны результаты расчета степени разложения (конверсии) паров этанола в зависимости от вложенной мощности в разряд для расходов этанол-воздушной смеси через реактор 0,16; 0,5 и 1 л/мин. Показано, что для значений вложенной мощности около 70 Вт при расходе 1 л/мин достигается 94% конверсия паров этанола в разряде.

### 3.3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРОВ МЕТАНОЛА

На Рис.10 приведены хроматограммы состава воздуха с примесью метанола на выходе из ПХР без разряда и с разрядом.

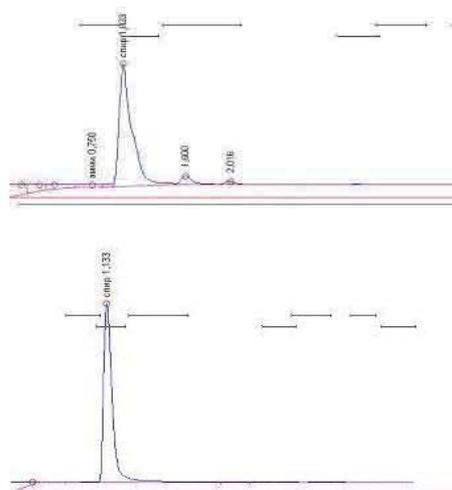


Рис.10. Хроматограммы метанол-воздушной газовой смеси без разряда (снизу) и с разрядом (сверху)

Сравнение полученных хроматограмм паров метанола на выходе из ПХР для напряжений 5,7...6,1 кВ с хроматограмми паров формалина (35% формальдегида, 5% метанола, более 1% муравьиной кислоты) позволяет идентифицировать получаемые продукты как формальдегид ( $CH_2O$ ) и муравьиную кислоту ( $HCOOH$ ) соответственно.

С ростом вложенной мощности хроматографические пики, за исключением пика метанола ( $CH_3OH$ ), исчезали, из чего можно сделать вывод, что промежуточные продукты конверсии метанола полностью доокислялись в низкотемпературной плазме газового разряда.

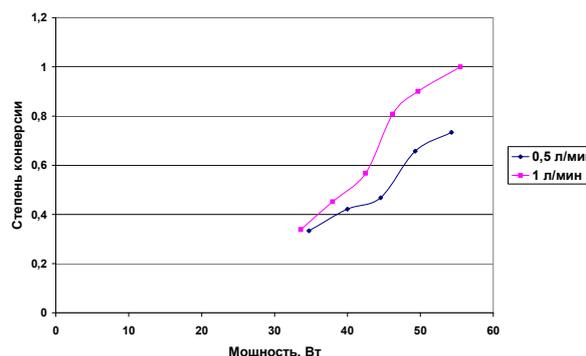


Рис.11. Степень конверсии паров метанола при расходах метанол-воздушной газовой смеси 0,5 л/мин и 1 л/мин

Степень конверсии метанола, так же как степень конверсии этанола, определим как отношение разности площадей хроматографических пиков без разряда и с разрядом к площади пика без разряда. На Рис.11 представлены результаты расчета степени разложения (конверсии) паров метанола в зависимости от вложенной мощности в разряд для расходов этанол-воздушной смеси через реактор 0,5 и 1 л/мин.

Показано, что для значений вложенной мощности порядка 55 Вт при расходе метанол-воздушной смеси через ПХР 1 л/мин достигалось полное разложение паров метанола в разряде.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, показано, что в условиях газового разряда с сильно неоднородным распределением напряженности электрического поля степень конверсии метанола и этанола зависит от мощности, вложенной в разряд, и времени пребывания газовой смеси в зоне разряда. Определены условия для глубокой конверсии паров метанола и этанола, конечными продуктами которой являются вода и углекислый газ. Промежуточные продукты конверсии метанола - формальдегид и муравьиная кислота, а этанола - целый ряд различных соединений, включающих уксусную кислоту, уксусный альдегид и пр.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kotsuspyros, S.-M. Yan, K. Beker, et al. Destruction of hydrocarbons in non-thermal, ambient-

pressure, capillary discharge// *International Journal of Mass Spectrometry*. 2004, v.233, p.305-315.

2. Zdenko Machala, Marcela Morvova, Emmanuel Marode, Imrich Morva. Removal of cyclohexanone in transition electric discharge at atmospheric pressure// *Jorn. Phys. D: Appl. Phys.* 2000, v.33, p.3198-3213.
3. Yan Xuefeng, Hu Zhen. Experiment and Analysis on the Treatment of Gaseous Benzene Using Pulsed Corona Discharge Plasma // *Jorn. Plasma Source Sci. & Technol.* 2004, v.6, №2, p.2241-2247.
4. Belen Sarmiento, J. Javier Brey, Victor J. Rico, Inmaculada G. Viera Hydrogen production by reforming of hydrocarbons and alcohols in a dielectric barrier discharge // *Journal of Power Sources*. 2007, v.169, p.140-143.
5. А.И. Щедрин, Д.С. Левко. Влияние воздуха на концентрацию молекулярного водорода при конверсии этанола посредством неравновесной плазмы газового разряда // *ЖЭТФ*. 2008, т.88, с.107-110.

*Статья поступила в редакцию 02.06.2010 г.*

### METHANOL AND ETHANOL VAPOUR CONVERSION IN GAS DISCHARGE WITH STRONGLY NON-UNIFORM DISTRIBUTION OF ELECTRIC FIELD ON ATMOSPHERIC PRESSURE

*V.I. Golota, L.M. Zavada, O.V. Kotyukov, D.V. Kudin, S.V. Rodionov, A.S. Pismenetskii, Yu.V. Dotsenko*

The barrierless gas discharge of negative polarity with strongly non-uniform distribution of electrical field in the methanol and ethanol vapour was studied. It is shown that level of methanol and ethanol conversion depended from power consumed by the discharge and exposition time for gas mixture in discharge zone. The condition for deep conversion of the methanol and ethanol vapours were determined. The water and carbon dioxide are the end products for the methanol and ethanol conversion. Formaldehyde and formic acid are the intermediates products in the conversion of methanol. And ethanol has a number of different compounds, including acetic acid, acetaldehyde, etc.

### КОНВЕРСИЯ ПАРИ МЕТАНОЛУ І ЕТАНОЛУ У РОЗРЯДІ ІЗ СИЛЬНО НЕОДНОРІДНИМ РОЗПОДІЛОМ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМУ ТИСКУ

*В.І. Голота, Л.М. Завада, О.В. Котюков, Д.В. Кудін, С.В. Родіонов, А.С. Письменецький, Ю.В. Доценко*

Досліджуються безбар'єрні газові розряди негативної полярності з сильно неоднорідним розподілом електричного поля в парах етанолу та метанолу. Показано, що ступінь конверсії залежить від потужності, вкладеної в розряд, та часу перебування газової суміші в зоні розряду. Визначені умови для глибокої конверсії парів етанолу та метанолу. Кінцевими продуктами конверсії етанолу та метанолу є вода та вуглекислий газ. Проміжними продуктами конверсії метанолу є формальдегід та мурашина кислота, а етанолу - цілий ряд різних сполук, що включає оцтову кислоту, оцтовий альдегід та інші.