

EXPERIMENTAL INVESTIGATION IN PARTIAL OXIDATION PROCESS OF METHANE, STIMULATED BY PLASMA OF ATMOSPHERIC PRESSURE MICROWAVE DISCHARGE

Rusanov V.D., Jivotov V.K., Babaritsky A.I., Dyomkin S.A., Smirnov R.V., Chebankov F.N.,
Moskovsky A.S.*, Bibikov M.B., Kononov G.M., Sytnov O.V., Gerasimov E.N.

Institute of Hydrogen Energy and Plasma Technology, RRC "Kurchatov Institute", Kurchatov sq.1,
Moscow, 120382 Russia.

Introduction

Essential obstacle in a way of development of hydrogen energy there is a problem of storage and transportation of hydrogen. For this reason perspective to reception of hydrogen from cheap and accessible kinds of raw material in mobile and small-sized technological installations directly on a place of consumption. In the given work as fuel methane, the basic component of natural gas was considered, thus the intermediate stage of conversion of methane in hydrogen syn-gas (a mix CO and H₂) was. The further enrichment of this mix by hydrogen is made by means of shift reaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ and is not a theme of the presented work.

One of approaches to a considered problem is realization of reaction in plasma of the electric discharge. The urgency of a choice of the microwave discharge is caused by that in previous works the big efficiency of the energy input from the microwave discharge was found out in comparison with thermal heating for process of pyrolysis of methane [1].

In work two types of the microwave discharge were used: stationary torch discharge and pulsed-periodic discharge. The purpose of the work was research of efficiency of plasma input of energy in relation to thermal input of energy in system.

Experimental installations

Stationary installation

Installation consists of the plasmachemical reactor, the block of reagents preparation and the exhaust block. The scheme of the microwave radiation input in the plasmachemical reactor is shown on figure 1. As a source of microwave radiation generator KIE-5 (2,45 GHz) with adjustable output power in a range 1 - 5 KW is used. Absorption of the microwave power from magnetron by the discharge with the help of adjustment of the matching was possible up to values more than 90% i.e. practically full

absorption was achieved. The length of an internal conductor of a coaxial line can be easily changed even then discharge is burning, achieving the discharge zone overlapping with the burning zone. Input mix of fuel and air was carried out through a ring collector and "belt" of 60 apertures in diameter of 2 mm in a wall of the discharge chamber. Typical values of the air flow rate through the reactor in experiments was 6 - 7 (N)m³/hour (near 2 l/s).

Pulsed-periodic installation

As a source of the microwave radiation the pulsed generator with adjustable average output power in a range 40 - 160 W, duration of a pulse 1 μs, frequency 1 kHz is used. The discharge in this system burned in the form of narrow channels (a microwave - streamers directed on to electric field) on a sharp edge of an internal metal tube in diameter of 2 sm, and absorbed more than 90% of falling microwave power. The discharge did not demand special initiation, and lighted up itself. Filling by plasma formations of all cross section of a reactor was achieved by rotation of a plane of polarization of the microwave radiation. Values of the fuel and air mix flow rate got out such to provide same plasma energy input, as well as on stationary installation.

Results and discussion

During experiment energy input in preliminary heating of reagents, the energy absorbed by the discharge, a ratio between fuel and an oxidizer ($S = [\text{CH}_4]/2[\text{O}_2] = 1$ in a case) were supervised. In a case when $S < 1$ reaction of partial oxidation goes in plenty of oxidizer that results in full combustion of a part of fuel (and to entering additional thermal energy input). The term a relative degree of conversion - α^* in this case was entered, representing expression for a degree of conversion of that part of fuel which participated in reaction of partial oxidation. The structure of a mix on an output received as a result of the gas analysis was processed by specially developed technique submitted in detail in [2]. Dependences of a relative degree of conversion α^* were analyzed from plasma and thermal energy inputs.

*Phone: (095) 196-7052, e-mail: i_m_s_p@mail.ru

The data for comparison of their efficiency are given on fig. 2.

Dependences given on fig. 2 were achieved at constant value of external energy input about 5 kJ/sm^3 , at power of the stationary discharge up to 4,5 kW and at average power of the pulsed-periodic discharge up to 150 W with preliminary heating up to $900 \text{ }^\circ\text{C}$. In experiments with stationary installation preliminary heating reagents was not used, therefore it is possible to make comparison of efficiency of only two types of energy input: from the discharge and from change of a ratio of reagents S.

Theoretical interpretation of the results achieved was carried out in the assumption of partial dissociation of methane in plasma of the microwave discharge that results in generation of CH_3^+ radicals. Presence of additional radicals results in essential kinetic acceleration of partial oxidation reaction of the methane, proceeding on the radical-chain mechanism. The good consent of calculation with the experiment with stationary installation was achieved for a degree of methane dissociation 0.25%.

Summary

From the given experimental data it is visible, that plasma of the microwave discharge renders not only thermal influence on reagents. In case of the stationary discharge it is visible, that effect from action of energy input by plasma stronger, rather than from same on size thermal energy input. In a case of the pulsed-periodic discharge a little effect can speak lower efficiency of radicals generation, and also high relative energy losses connected with the small flow rate of fuel and air mix.

References

1. Rusanov V.D., Etivane K., Babaritsky A.I., Baranov I.E., Dyomkin S.A., Jivotov V.K., Potapkin B.V., Rysantsev E.I. The plasma catalysis effect on example of methane dissociation into hydrogen and carbon. // Reports of RAS - 1997. - vol. 354, 2. - p. 1-3
2. Rusanov V.D., Babaritsky A.I., and others. Stimulation of methane partial oxidation process in the microwave discharge. // RAS, 2003, vol. 389, №3, p.324-327

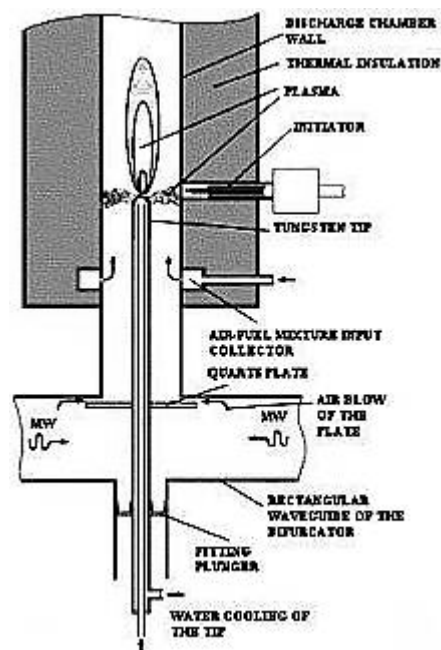


Fig. 1 Plasmachemical reactor of the stationary installation

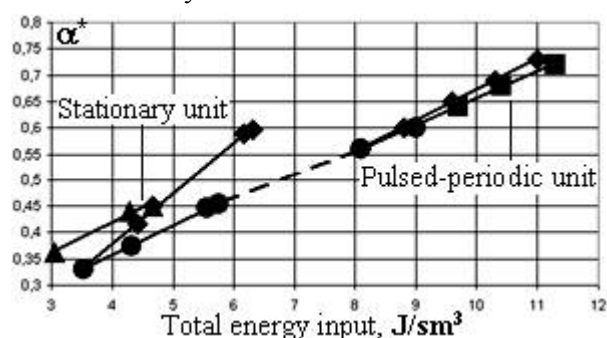


Fig. 2. Experimental dependences relative degree of conversion from total energy input. Curves on the left side – stationary installation, curves on the right side – pulsed-periodic installation.

- ◆ - Dependence from plasma energy input, others maintained the constant
- , ▲, ■ – Thermal energy input.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, СТИМУЛИРОВАННОГО ПЛАЗМОЙ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Русанов В.Д., Животов В.К., Бабарицкий А.И., Дёмкин С. А. Смирнов Р.В., Чебаньков Ф.Н.,
Московский А.С.^{*}, Бибииков М.Б., Коновалов Г.М., Сытнов О. В., Герасимов Е.Н.

Институт Водородной Энергетики и Плазменных Технологий, РНЦ «Курчатовский институт», пл.
Курчатова д.1, Москва, 120382 Россия.

Введение

Существенным препятствием на пути развития водородной энергетики остается проблема хранения и транспортировки водорода. По этой причине перспективным становится способ получения водорода из дешевых и доступных видов сырья в мобильных и малогабаритных технологических установках непосредственно на месте потребления. В данной работе в качестве топлива рассматривался метан, основной компонент природного газа, при этом промежуточным этапом конверсии метана в водород был синтез-газ (смесь CO и H₂). Дальнейшее обогащение этой смеси водородом производится при помощи реакции сдвига CO + H₂O = CO₂ + H₂ и не является темой настоящей работы.

Одним из подходов к рассматриваемой проблеме является проведение реакции в плазме электрического разряда. Актуальность выбора именно СВЧ разряда обусловлена тем, что в предшествующих работах была обнаружена большая эффективность энергозатрата от микроволнового разряда по сравнению с термическим нагревом для процесса пиролиза метана [1].

В работе использовались два типа СВЧ разряда: стационарный факельный и импульсно – периодический. Целью работы было исследование эффективности плазменного энергозатрата по отношению к термическому вводу энергии в систему.

Экспериментальные установки

Стационарная установка.

Установка состояла из плазмохимического реактора, блока подготовки реагентов и блока выведения продуктов из реактора. Схема ввода СВЧ излучения в плазмохимический реактор и его устройство показаны на рис 1. В качестве источника СВЧ-излучения использован генератор КИЭ-5 (2,45 ГГц) с регулируемой

мощностью выхода в диапазоне 1 - 5 кВт. Поглощение разрядом СВЧ мощности от магнетрона с помощью настройки согласования доходило до значений более 90%, т.е. достигалось практически полное поглощение. Длину внутреннего проводника коаксиальной линии можно легко изменять даже при горящем разряде, достигая совмещения зоны разряда с зоной горения. Ввод топлива - воздушной смеси осуществлялся через кольцевой коллектор и «пояс» из 60 отверстий диаметром 2 мм в стенке разрядной камеры. Типичные значения расхода воздуха через реактор в экспериментах составляли 6 - 7 м³(н)/ч (около 2 л/с).

Импульсно-периодическая установка.

В качестве источника СВЧ излучения использован импульсный генератор с регулируемой средней мощностью выхода в диапазоне 40 ÷ 160 Вт, длительностью импульса 1 мкс, частота следования 1 КГц. Разряд в этой системе горел в форме узких каналов (СВЧ-стримеров направленных по электрическому полю) на острой кромке внутренней металлической трубки диаметром 2 см, и поглощал более 90% падающей СВЧ-мощности. Разряд не требовал специальной инициации, а загорался сам. Заполнение плазменными образованиями всего поперечного сечения реактора достигалось путем вращения плоскости поляризации СВЧ – излучения. Значения расхода топливо-воздушной смеси выбирались такими, чтобы обеспечить такой же плазменный энергозатрат, как и на стационарной установке.

Результаты и обсуждение

В ходе эксперимента контролировались мощность предварительного нагрева реагентов, мощность, поглощённая разрядом, соотношение между топливом и окислителем ($S = [\text{CH}_4]/2[\text{O}_2] = 1$ в случае парциального окисления). В случае, когда $S < 1$ реакция парциального окисления идёт с избытком

* Тел (095) 196-7052, e-mail: i_m_s_p@mail.ru

окислителя, что приводит к полному сгоранию части топлива (и внесению дополнительного теплового энергоклада). В этом случае был введён термин относительная степень конверсии - α^* , представляющий собой выражение для степени конверсии той части топлива, которое участвовало в реакции парциального окисления. Полученный в результате газового анализа состав смеси на выходе обрабатывался по специально разработанной методике подробно представленной в [2]. Анализировались зависимости относительной степени конверсии α^* от плазменного и тепловых энергокладов. Данные для сравнения их эффективности приведены на рис. 2.

Приведённые на рис. 2 зависимости снимались при постоянном значении внешнего энергоклада около 5 КДж/см³, при мощности стационарного разряда 4,5 КВт и при средней мощности импульсно – периодического разряда 150 Вт с предварительным нагревом до 900 °С. В экспериментах на стационарной установке не использовался предварительный нагрев реагентов, поэтому возможно произвести сравнение эффективностей только двух типов энергоклада: от разряда и от изменения соотношения реагентов S.

Теоретическая интерпретация полученных результатов проводилась в предположении частичной диссоциации метана в плазме микроволнового разряда, что приводит к генерации радикалов CH_3^+ . Наличие дополнительных радикалов приводит к существенному кинетическому ускорению реакции парциального окисления метана, протекающей по радикально-цепному механизму. Хорошее согласие расчёта с экспериментом на стационарной установке было достигнуто для степени диссоциации метана 0.25%.

Выводы

Из приведённых экспериментальных данных видно, что плазма микроволнового разряда оказывает не только чисто термическое воздействие на реагенты. В случае стационарного разряда видно, что эффект от действия плазменного энергоклада более сильный, нежели от такого же по величине теплового. В случае же импульсно-периодического разряда малость эффекта может объясняться более низкой эффективностью генерации радикалов, а также высокими относительными теплотерями

связанными с малым расходом топливовоздушной смеси.

Литература

1. Русанов В.Д., Этван К., Бабарицкий А.И., Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В.К., Потапкин Б.В., Рязанцев Е.И. Эффект плазменного катализа на примере диссоциации метана на водород и углерод. // Доклады РАН. - 1997. - Т. 354, 2. - С. 1-3
2. Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., и др. Стимулирование процесса парциального окисления метана в микроволновом разряде. // ДАН, 2003, том 389, №3, с.324-327

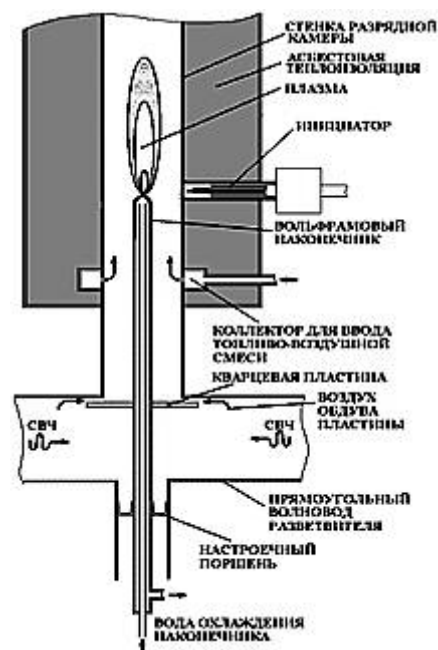


Рис. 1 Плазмохимический реактор стационарной установки

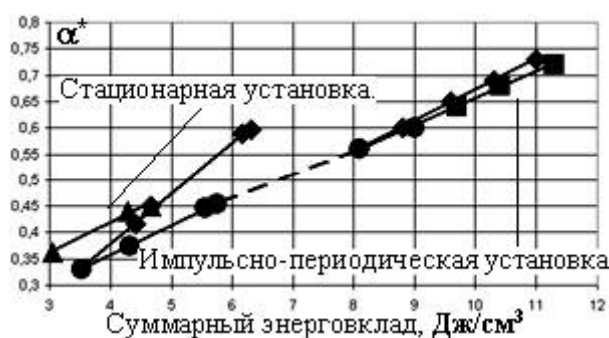


Рис. 2. Экспериментальные зависимости относительной степени конверсии от суммарного энергоклада. Левое семейство кривых - стационарная установка, правое – импульсно-периодическая.

- ◆ - Зависимость от плазменного энергоклада, остальные поддерживаются постоянными.
- , ▲, ■ – тепловой энергоклад.