

УДК 537.523.9

## КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ИМПУЛЬСНЫМ БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2020 г. В. Е. Маланичев<sup>1, \*</sup>, М. В. Малашин<sup>1</sup>, В. Ю. Хомич<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: mve.191@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2019 г.

После доработки 10.07.2019 г.

Принята к публикации 22.10.2019 г.

В статье моделировался и исследовался экспериментально процесс взаимодействия барьерного разряда с природным газом в плазмохимическом реакторе с коаксиальной конфигурацией электродов. Полученные зависимости концентрации углеводородов от средней удельной энергии, которая вкладывалась в разряд, носят линейный характер. Предложено объяснение наблюдаемых результатов.

DOI: 10.31857/S0040364420010123

### ВВЕДЕНИЕ

Плазма барьерного разряда (БР) характеризуется как неравновесная с значительным превышением температуры электронов над температурой ионов. Барьерный разряд рассматривается как перспективный инструмент для инициации химических реакций, которые в традиционных промышленных технологиях требуют повышенных температур и давлений газовой среды либо применения катализаторов.

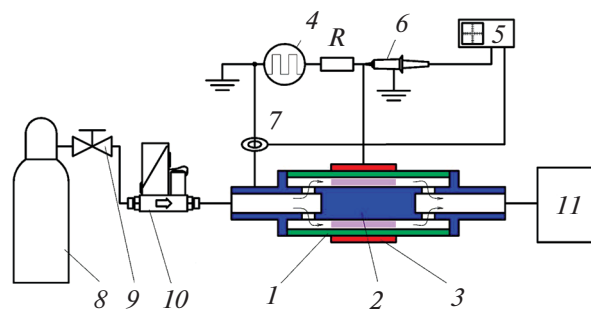
В настоящей работе БР применялся для инициации химических превращений в природном газе. Такое исследование актуально, так как обработка природного газа может использоваться в качестве предварительного этапа в процессе парциального окисления метана и способствовать увеличению выхода синтез-газа, как было показано в работе [1]. Также обработка природного газа барьерным разрядом позволяет получить прямой синтез более сложных углеводородов из метана [2]. С целью достижения лучших показателей вышеперечисленных процессов необходимо детальное понимание механизма воздействия барьерного разряда на природный газ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

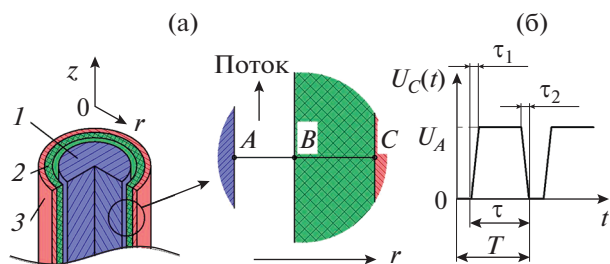
На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Применяемый в исследовании плазмохимический реактор (ПХР) состоит из диэлектрической трубки 1 (боросиликатное стекло) с внешним диаметром 25 мм и толщиной стенки 1.5 мм, внутри которой находится заземленный стержень из латуни 2 диаметром 18 мм. Внешний электрод 3 длиной 115 мм выполнен из алюминиевой фольги, которая плотно прилегает к внеш-

ней стенке диэлектрической трубки. На него с помощью специального генератора 4 [3] подавались прямоугольные униполярные высоковольтные импульсы частотой 4 кГц, амплитудой 15 кВ и длительностью 60 мкс. Регистрация электрофизических параметров производилась с помощью осциллографа 5, посредством высоковольтного щупа 6 (Tektronix P6015A) и пояса Роговского 7.

В плазмохимический реактор подавался природный газ ( $\text{CH}_4$  – 93.8 об. %,  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 3.7 об. %,  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 1.1 об. % и незначительное количество азота, кислорода, аргона и др.). Расход  $G_{\text{нг}}$  изменялся от 0.4 до 18 л/мин. После прохождения области разряда продукты реакции анализировались либо газовым хроматографом, либо квадр-



**Рис. 1.** Экспериментальная установка: 1 – диэлектрик (стекло), 2 – внутренний заземленный электрод, 3 – внешний электрод, 4 – генератор высоковольтных импульсов, 5 – осциллограф, 6 – высоковольтный пробник напряжения, 7 – датчик тока (пояс Роговского), 8 – баллон с исходным газом, 9 – вентиль, 10 – регулятор расхода газа, 11 – измеритель состава выходного газа (хроматограф/масс-анализатор), R – токоограничивающий резистор (100 Ом).



**Рис. 2.** Схема газоразрядной ячейки (а): 1 – внутренний заземленный электрод, 2 – диэлектрик, 3 – внешний электрод; форма импульсов напряжения, прикладываемых к внешнему электроду (б):  $T = 250$  мкс,  $\tau = 60$  мкс,  $\tau_1 = \tau_2 = 100$  нс.

полным масс-спектрометром MKS Instruments – Cirrus™300. Хроматограф имеет три параллельных аналитических канала, что позволяет одновременно анализировать все компоненты газа. Хроматограф оснащен тремя детекторами: одним пламенно-ионизационным и двумя детекторами по теплопроводности. В системе использовались набивная колонка с молекулярными ситами CaA, колонка с Porapak Q и капиллярная колонка HP-PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl, соединенная с пламенно-ионизационным детектором. Масс-спектрометр измерял ионный ток для соотношения массы к заряду от 1 до 48.

## ОПИСАНИЕ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ

Для оценки ожидаемых результатов конверсии природного газа проведено численное моделирование. При расчете использовалась модель, имитирующая электрический пробой в газе атмосферного давления. Для геометрии модели реактора (рис. 2а) рассчитывались изменения приведенной напряженности электрического поля, концентрации и энергии электронов и ионов и других частиц вдоль радиуса  $r$ . Задавались следующие исходные данные: расстояние между заземленным электродом и диэлектриком  $AB = 1.5$  мм, толщина диэлектрика  $BC = 2$  мм, потенциал в точке А  $\varphi_A = 0$  (внутренний электрод заземлен), временная зависимость напряжения в точке С от времени  $U_C(t)$  (рис. 2б), исходный состав подаваемого в ПХР газа (СН<sub>4</sub> – 93.8 об. %, С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> – 3.7 об. %, С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> – 1.1 об. %), давление  $P_{\text{ПХР}} = 1$  атм, температура газа  $T = 20^\circ\text{C}$ . Список реакций представлен в таблице.

Поскольку электрический пробой является сложным процессом и межэлектродный зазор намного меньше протяженности электродов, рассматривалась одномерная осесимметричная модель. Зависимость плотности электронов от времени вычислялась решением уравнения

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot [-n_e(\mu_e \mathbf{E}) - D_e \nabla n_e] = R_e,$$

где  $n_e$  – концентрация электронов (м<sup>-3</sup>),  $\mu_e$  – подвижность электронов (м<sup>2</sup>/(В с)),  $\mathbf{E}$  – напряженность электрического поля (В/м),  $D_e$  – коэффициент диффузии электронов (м<sup>2</sup>/с). Второе слагаемое отражает движение электронов под действием электрического поля, третье – диффузию электронов из областей с более высокой электронной плотностью в сторону более низкой,  $R_e$  отображает возникновение или поглощение электронов вследствие плазмохимических реакций и рассчитывается по формуле

$$R_e = \sum_{j=1}^M x_j k_j N_n n_e.$$

Здесь  $M$  – количество реакций,  $x_j$  – мольная доля исходного вещества для реакции  $j$ ,  $N_n$  – концентрация нейтральных частиц (м<sup>-3</sup>),  $k_j$  – коэффициент скорости реакции  $j$  (м<sup>3</sup>/с)

$$k_j = \gamma \int_0^{\infty} \epsilon \sigma_j(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon.$$

В данном уравнении  $\gamma = (2/m_e)^{0.5}$ ,  $m_e$  – масса электрона (кг),  $\epsilon$  – энергия (эВ),  $\sigma_j$  – поперечное сечение столкновений (м<sup>2</sup>),  $f(\epsilon)$  – функция распределения электронов по энергиям (эВ<sup>-1.5</sup>).

Зависимость электрического потенциала в каждой точке зазора от времени определялась решением уравнения Пуассона

$$-\nabla(\epsilon_0 \nabla \varphi - \mathbf{P}) = \rho,$$

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная (Ф/м),  $\varphi$  – электрический потенциал (В),  $\mathbf{P}$  – вектор электрической поляризации (Кл/м<sup>2</sup>),  $\rho$  – объемная плотность заряда (Кл/м<sup>3</sup>). Удельная подвижность электронов  $\mu_e N$  рассчитывалась решением уравнения

$$\mu_e N = \frac{\gamma}{2} q_e \left( \int_0^{\infty} \sum_j x_j \sigma_j(\epsilon) \epsilon f_0 d\epsilon \right)^{-1}.$$

Здесь  $N$  – общая концентрация частиц в газе (м<sup>-3</sup>),  $q_e$  – заряд электрона (Кл),  $f_0$  – изотропная часть функции распределения электронов, иногда называемая “функцией вероятности энергии электронов” (эВ<sup>-1.5</sup>) [4]. Коэффициент диффузии электронов определяется уравнением

$$D_e N = \frac{\gamma}{3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon}{Q(\epsilon)} f_0 d\epsilon,$$

где  $Q$  – полное сечение взаимодействия (м<sup>2</sup>).

В случае тяжелых частиц (ионов и нейтральных) уравнение, включающее вектор плотности

Список реакций, которые учитывались в модели

Взаимодействие электрона с нейтральными частицами			
процесс	источник	процесс	источник
упругие соударения		диссоциация	
$\text{CH}_3 + e \rightarrow \text{CH}_3 + e$	Морган <sup>1</sup>	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$	[6]
$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4 + e$	»	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + e$	[6]
$\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + e$	»	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$	[6]
$\text{C}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + e$	»	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 + e$	[6]
Ионизация		$\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + e$	[7]
$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4^+ + 2e$	[6]	$\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + e$	[7]
$\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + 2e$	[7]	$\text{C}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} + e$	[7]
$\text{C}_2\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H} + 2e$	[7]	$\text{C}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + e$	[7]
$\text{C}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6^+ + 2e$	[7]	$\text{C}_3\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_2 + e$	[7]
$\text{C}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CH}_3 + 2e$	[7]	$\text{C}_3\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 + e$	[7]
$\text{C}_3\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{CH}_2 + 2e$	[7]	$\text{C}_3\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4 + e$	[7]
$\text{C}_3\text{H}_6 + e \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + 2e$	[7]	$\text{C}_3\text{H}_7 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 + e$	[7]
$\text{C}_3\text{H}_7 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{CH}_3 + 2e$	[7]	$\text{C}_3\text{H}_7 + e \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} + e$	[7]
$\text{C}_3\text{H}_7 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + 2e$	[7]		

Взаимодействие нейтральных частиц

Процесс	Коэффициент скорости реакции	Источник
$\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	$2.34 \times 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3$	$6.91 \times 10^{-15} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$5.00 \times 10^{-14} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	$3.01 \times 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$3.01 \times 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$3.01 \times 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3$	$1.02 \times 10^{-20} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$5.74 \times 10^{-18} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$	$3.07 \times 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$4.00 \times 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$2.26 \times 10^{-18} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3$	$1.17 \times 10^{-21} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3$	$1.33 \times 10^{-21} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	$2.01 \times 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4$	$7.15 \times 10^{-17} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1.73 \times 10^{-18} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_3$	$2.13 \times 10^{-23} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$5.99 \times 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$	$2.89 \times 10^{-19} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	$2.41 \times 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]

Окончание

Процесс	Коэффициент скорости реакции	Источник
$C_2H_5 + C_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_8$	$1.91 \times 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[9]
$C_2H_5 + C_3H_7 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	$2.41 \times 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[9]
$C_2H_5 + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + C_2H_6$	$1.61 \times 10^{-15} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$C_2H_6 + C_3H_7 \rightarrow C_3H_8 + C_2H_5$	$4.20 \times 10^{-20} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$C_3H_7 + C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	$2.81 \times 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$C_3H_8 + H \rightarrow C_3H_7 + H_2$	$4.23 \times 10^{-15} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[8]
$CH_3 + CH_3 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + CH_4$	$1.56 \times 10^{-26} \text{ см}^6/(\text{молекула}^2 \text{ с})$	[10]
$CH_3 + CH_4 + C_2H_3 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	$4.91 \times 10^{-30} \text{ см}^6/(\text{молекула}^2 \text{ с})$	[11]
$CH_3 + CH_4 + C_2H_5 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	$1.00 \times 10^{-28} \text{ см}^6/(\text{молекула}^2 \text{ с})$	[11]
$CH_4 + C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6 + CH_4$	$9.20 \times 10^{-30} \text{ см}^6/(\text{молекула}^2 \text{ с})$	[11]
$CH_4 + C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5 + CH_4$	$3.66 \times 10^{-30} \text{ см}^6/(\text{молекула}^2 \text{ с})$	[11]
$CH_4 + C_2H_2 + H \rightarrow C_2H_3 + CH_4$	$2.81 \times 10^{-31} \text{ см}^6/(\text{молекула}^2 \text{ с})$	[8]
Взаимодействие нейтральных частиц с ионами		
$CH_2^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_4^+ + H_2$	$8.40 \times 10^{-10} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[12]
$CH_4^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + CH_3$	$4.23 \times 10^{-10} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[12]
$C_2H_3^+ + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^+ + C_2H_4$	$2.91 \times 10^{-10} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[12]
$C_2H_3^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + C_2H_2$	$8.90 \times 10^{-10} \text{ см}^3/(\text{молекула с})$	[12]

<sup>1</sup>Данные взяты из базы данных "Морган" [www.lxcat.net/Morgan](http://www.lxcat.net/Morgan) от 3 января 2019.

диффузионного потока  $\mathbf{j}_i = \rho w_i \mathbf{V}_i$  ( $\text{кг с}^{-1} \text{ м}^{-2}$ ) для  $i$ -го компонента, имеет вид

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla w_i = \nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i.$$

Здесь  $\rho$  – плотность газовой смеси ( $\text{кг/м}^3$ );  $w_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента;  $\mathbf{u}$  – вектор скорости потока частиц, усредненный по массе ( $\text{м/с}$ );  $R_i$  – слагаемое, отображающее уменьшение или увеличение  $i$ -го компонента вследствие ионизации, диссоциации или рекомбинации ( $\text{кг м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ );  $\mathbf{V}_i = D_i \mathbf{d}_i$  – скорость диффузии частиц  $i$ , где  $D_i$  – коэффициент диффузии ( $\text{м}^2/\text{с}$ )  $i$ -го компонента,  $\mathbf{d}_i$  – движущая сила в диффузии ( $1/\text{м}$ ) [5]. Из соотношения Эйнштейна

$$D_i = \frac{k_B T \mu_i}{q_i},$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана ( $\text{Дж/К}$ ),  $q_i$  – заряд ионизованных частиц. Таким образом, учтен перенос частиц в сторону стенок разрядного промежутка вследствие диффузии в многокомпонентной среде [5]. Также при расчете как одно из граничных условий вводился процесс вторичной электронной эмиссии для точки  $A$  (рис. 2а) В точке  $B$  учитывался процесс накопления заряда:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \mathbf{nJ}_{\text{ion}} + \mathbf{nJ}_e.$$

Здесь  $\rho_s$  – плотность заряда на поверхности ( $\text{Кл/м}^2$ );  $\mathbf{nJ}_{\text{ion}}$ ,  $\mathbf{nJ}_e$  – нормальные составляющие ионного и электронного токов ( $\text{А/м}^2$ ).

Для моделирования химических превращений, инициируемых и стимулируемых БР, использовалось 23 разновидности частиц (заряженные частицы:  $e$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH_4^+$ ,  $C_2H_3^+$ ,  $C_2H_4^+$ ,  $C_2H_5^+$ ,  $C_2H_6^+$ ,  $C_3H_8^+$ ; нейтральные частицы:  $H$ ,  $H_2$ ,  $C$ ,  $CH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_3H_8$ ), которые участвовали в 70 реакциях, приведенных в таблице. Учитывались реакции, обладающие наибольшей скоростью [10]. Условно они были разделены на четыре группы: взаимодействие электронов с нейтральными частицами, взаимодействие нейтральных частиц между собой, взаимодействие нейтральных частиц и ионов, рекомбинация ионов на поверхности. В таблице представлены все, за исключением последней. Рассматриваемая система уравнений решалась методом конечных элементов. В каждый последующий шаг по времени использовались химический состав и электрофизические параметры, полученные в результате расчета предыдущего шага.

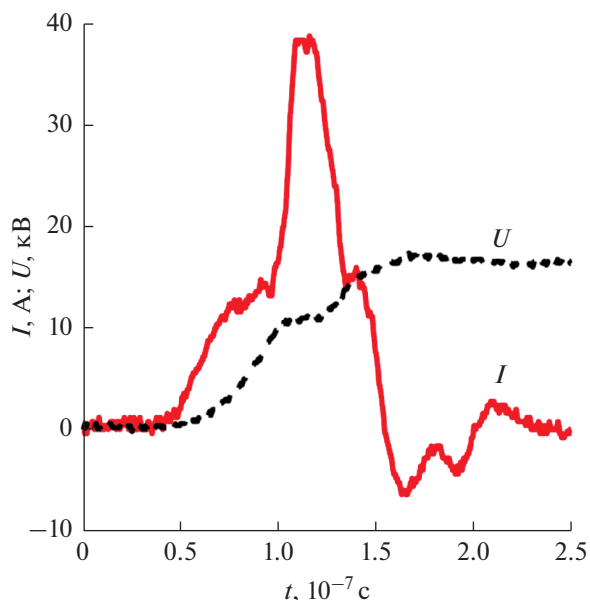


Рис. 3. Типичные осциллограммы тока и напряжения при  $f = 4$  кГц и расходе 1.2 л/мин.

### ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперимент заключался в изменении формы горения барьерного разряда от мультисканальной до объемной при изменении скорости обновления газовой среды в разрядном промежутке ПХР при постоянных параметрах питающего напряжения. При больших расходах разряд горел

с большей степенью однородности по объему (более детально это исследовалось в [13–16]), суммарный ток разряда при этом менялся слабо. Энергия в импульсе составляла около 19 мДж при средней мощности  $P_{dis} = 75.2$  Вт. Типичная осциллограмма тока и напряжения на переднем фронте представлена на рис. 3.

Частота, форма и амплитуда импульсов напряжения в экспериментах не менялись, но, как отмечено выше, изменялся расход газа. По этой причине средняя удельная энергия  $E_{sp}$  изменялась от 0.05 до 3.25 эВ на молекулу.

На рис. 4 представлены приведенная напряженность электрического поля и концентрация электронов в зависимости от координаты  $r$  в моменты нарастания импульса напряжения и спада. Данная зависимость является типичной для каждого импульса напряжения, и ее количественные значения от импульса к импульсу отличаются незначительно. Значение приведенного электрического поля в области диэлектрика (справа на графике) меньше нуля, что связано с оседанием электронов на диэлектрической стенке. Форма графика в районе значений  $r = 9–9.25$  мм обусловлена наработкой электронов при ударной ионизации.

В процессе взаимодействия разряда с метаном происходит диссоциация метана на  $CH_3$  и  $H$ . Это наиболее вероятная реакция диссоциации метана. Распределение концентрации радикала  $CH_3$  в зазоре в момент разряда на переднем фронте импульса напряжения (ПФИН) и на заднем фронте (ЗФИН) показаны на рис. 5а. На рис. 5б приведе-

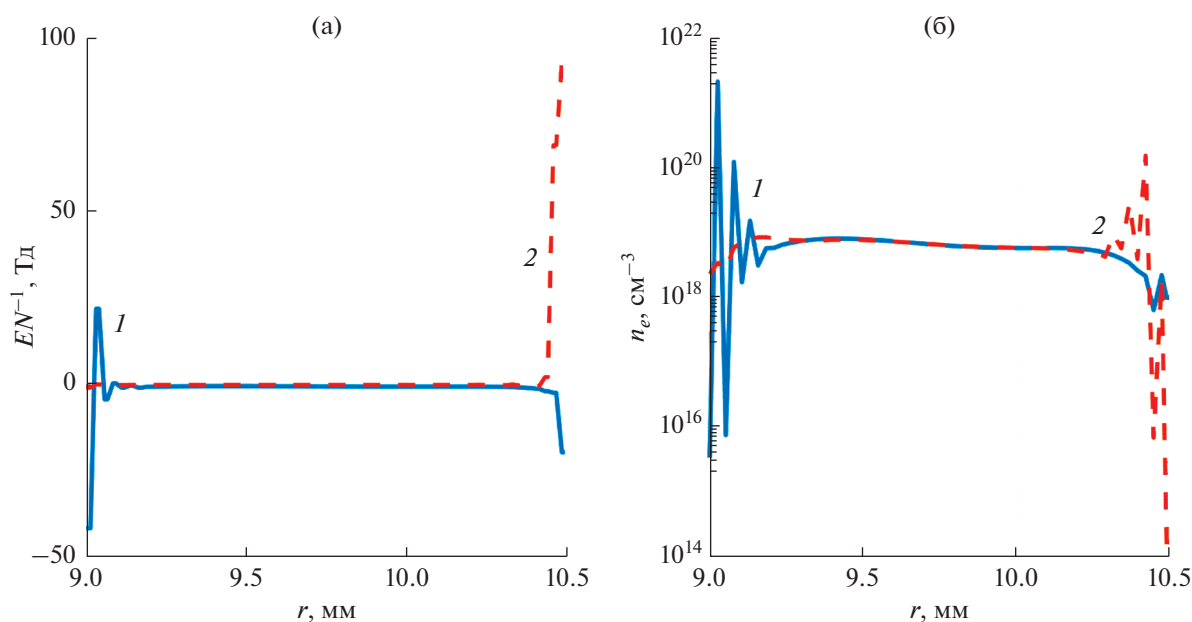


Рис. 4. Зависимости приведенного электрического поля (а) и концентрации электронов (б) в разрядном промежутке от координаты  $r$  при нарастании (1) и спаде (2) импульса напряжения.

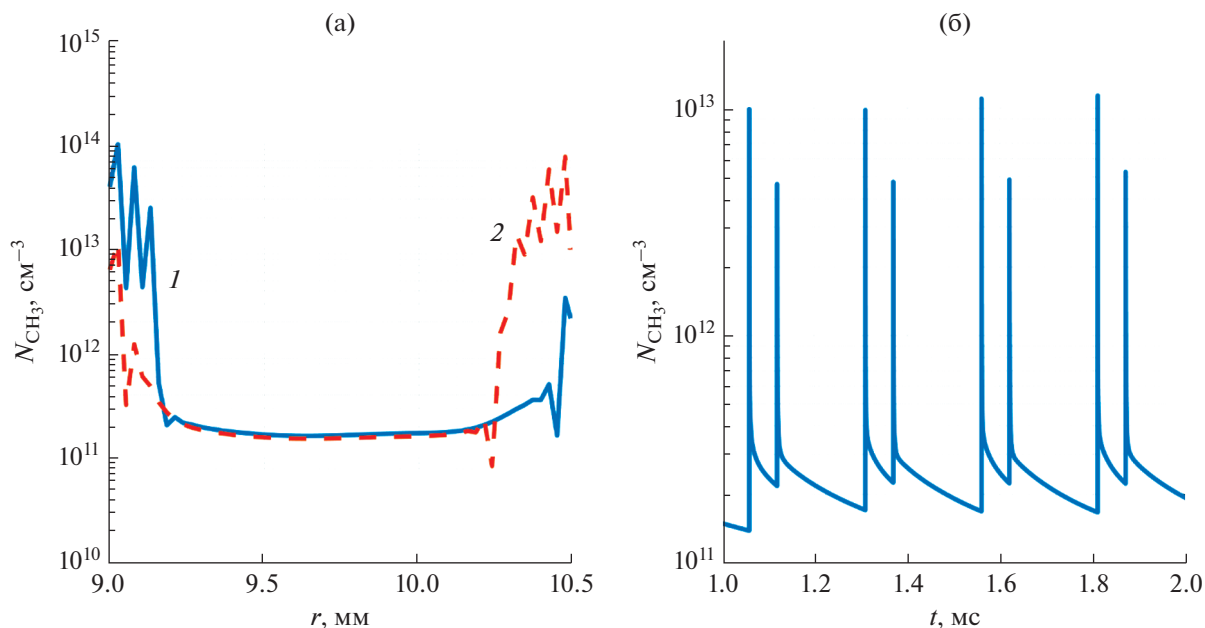


Рис. 5. Зависимость концентрации  $\text{CH}_3$  в разрядном промежутке от координаты  $r$  в моменты нарастания (1) и спада (2) импульса напряжения (а) и зависимость усредненной по координате  $r$  концентрации  $\text{CH}_3$  от времени (б).

на зависимость усредненной по зазору концентрации метила от времени в диапазоне, который соответствует четырем прямоугольным импульсам напряжения. В момент нарастания и спада импульса в зазоре развивается разряд. Восемь пиков на графике отвечают этому процессу. Такая

зависимость связана с тем, что во время развития разряда создается большое количество электронов с энергией выше пороговой для ионизации и диссоциации. Это способствует активному протеканию химических процессов. После завершения разряда происходят рекомбинация ионов и соединение активных радикалов. В результате возникают стабильные химические соединения, отличные от исходных.

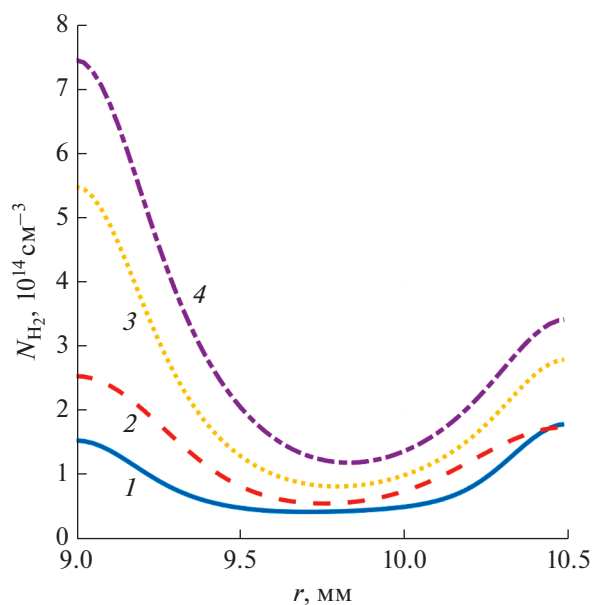
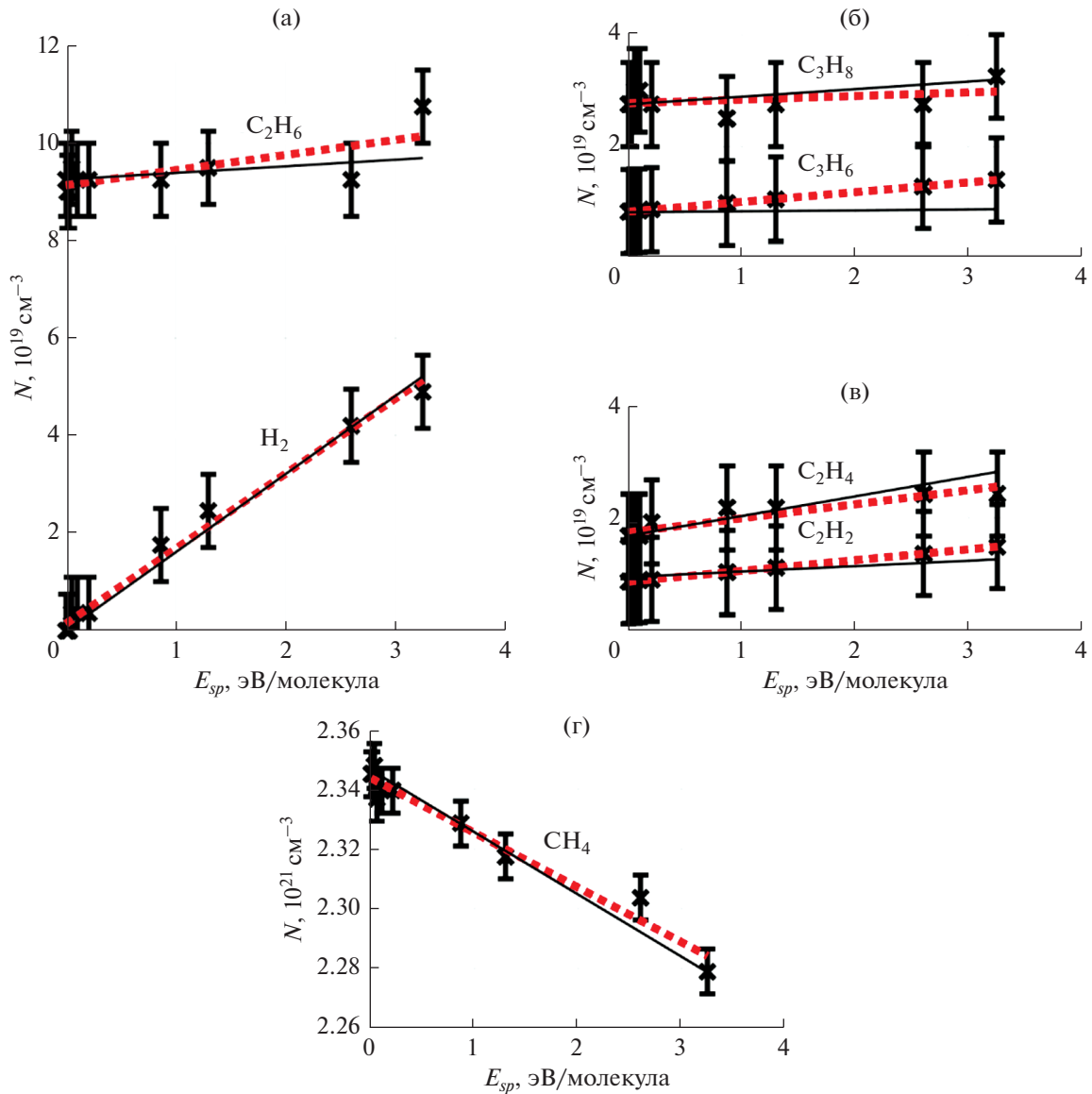


Рис. 6. Зависимость концентрации  $\text{H}_2$  в разрядном промежутке от координаты  $r$  при различных энерговкладах: 1 – 4.9 Дж/г (0.8 мэВ/молекула), 2 – 9.8 (1.6), 3 – 14.6 (2.4), 4 – 19.5 (3.3).

Изменение концентрации  $\text{H}_2$  в зазоре в зависимости от координаты  $r$  при различных энерговкладах представлено на рис. 6. Энерговклад 0.8 эВ на молекулу соответствует энерговкладу при одном импульсе напряжения. Большая концентрация водорода в левой стороне графика объясняется тем, что в этой части зазора во время разряда концентрация высокоэнергетичных электронов выше.

На рис. 7 приведены экспериментальные зависимости концентраций различных молекул от удельного энерговклада, которые наилучшим образом аппроксимируются линейной функцией (сплошные линии). Результаты численного моделирования (пунктир) близки к экспериментальным. Данные как эксперимента, так и моделирования показывают, что воздействие БР на природный газ приводит к образованию более сложных углеводородов. Конверсия метана при наибольшем энерговкладе составляла 3.68% селективности:  $\text{H}_2$  – 7.02%,  $\text{C}_2\text{H}_2$  – 11.56%,  $\text{C}_2\text{H}_4$  – 14.76%,  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 30.51%,  $\text{C}_3\text{H}_6$  – 16.84%,  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 15.01%. Сумма по селективности равна 95.70% и



**Рис. 7.** Зависимость концентрации молекул  $C_2H_6$  и  $H_2$  (а),  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$  (б),  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$  (в),  $CH_4$  (г) от среднего удельного энергозклада: сплошная линия – аппроксимация экспериментальных результатов, пунктир – данные моделирования.

отличается от 100% из-за того, что при анализе не учитывались осаждения на электрод и диэлектрик. Более детально этот вопрос исследовался в [17]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными смежных исследований [18, 19], которые были проведены в области больших удельных энергий (от 7 до 9 эВ на молекулу); при этом конверсия метана изменялась от 9.5 до 18%.

Необходимо отметить, что явной зависимости конверсии метана, а также количества продуктов на выходе от степени однородности разряда выявлено не было. Ожидалось, что в более однородном по объему разряде плазмохимические реакции будут протекать эффективнее, так как при одинаковом суммарном токе через разряд плот-

ность тока уменьшится, а значит, увеличится напряженность поля в межэлектродном зазоре. При повышенной напряженности электрического поля электроны в разряде обладают большей энергией и с большей вероятностью инициируют химические реакции. Такой эффект не был зарегистрирован экспериментально. Для объяснения причины этого необходимо рассмотреть этапы развития барьерного разряда [2, 20]. Условно можно выделить четыре этапа: первый – лавинный пробой в сторону анода, второй – развитие стримера в сторону катода, после достижения стримером катода третий – формирование устойчивого проводящего канала и заключительный четвертый этап – релаксация проводящего кана-

ла. На протяжении первых двух этапов в межэлектродном зазоре сохраняются высокие значения напряженности электрического поля (в это время эффективно разгоняются электроны) по сравнению с третьим и, тем более, четвертым этапами. Однако время первых двух этапов составляет порядка 5% от общего времени разряда. Таким образом, больше энергии в разряд вкладывается во время третьего этапа, но так как напряжение в зазоре в этот момент небольшое, то энергетический спектр электронов смещается в область более низких энергий, приводящих, главным образом, к нагреву среды. Безусловно, нагрев среды также увеличивает конверсию метана и концентрацию продуктов на выходе, но этот эффект слабо зависит от степени однородности разряда, а в основном от средней вкладываемой энергии, что хорошо видно из результатов эксперимента.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены моделирование и экспериментальное исследование процесса взаимодействия барьерного разряда с природным газом. Получены зависимости конверсии метана и концентрации продуктов на выходе от средней удельной энергии. Наилучшим образом эти зависимости аппроксимируются линейной функцией. Это связано с тем, что при воздействии разряда на газ, преобладает термический механизм инициации и стимуляции химических реакций. В процессе воздействия разряда на природный газ все продукты были получены путем конверсии метана в более сложные углеводороды. Основные продукты процесса взаимодействия при энерговкладе 3.25 эВ/молекула в порядке убывания селективности: этан – 30.51%, пропилен – 16.84%, пропан – 15.01%, этилен – 14.76%, ацетилен – 11.56%, водород – 7.02%. Конверсия метана при таком энерговкладе достигала 3.68%.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маланичев В.Е., Малашин М.В., Мошкунев С.И., Небогаткин С.В., Хомич В.Ю., Шмелев В.М. Исследование стимулирования барьерным разрядом плазмохимических реакций // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 10. С. 12.
2. Маланичев В.Е., Малашин М.В., Попов В.Е., Субботин Д.И., Суров А.В., Хомич В.Ю., Шаповалова О.В., Шмелев В.М. Термическая стимуляция как преобладающий механизм конверсии метана в барьерном разряде // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 31.
3. Малашин М.В., Мошкунев С.И., Хомич В.Ю. Генератор накачки лазера на парах меди на основе высоковольтного твердотельного коммутатора // Прикл. физика. 2010. № 5. С. 102.
4. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 800 p.
5. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport Phenomena. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 928 p.
6. Janev R.K., Reiter D. Collision Processes of  $\text{CH}_y$  and  $\text{CN}_y^+$  Hydrocarbons with Plasma Electrons and Protons // Phys. Plasmas. 2002. V. 9. № 9. P. 4071.
7. Janev R.K., Reiter D. Collision Processes of  $\text{C}_{2,3}\text{H}_y$  and  $\text{C}_{2,3}\text{H}_y^+$  Hydrocarbons with Electrons and Protons // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. № 2. P. 780.
8. Manion J.A., Huie R.E., Levin R.D. et al. NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8. Gaithersburg, Maryland, 2015. <http://kinetics.nist.gov/>
9. Tsang W. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3. Propane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 2. P. 887.
10. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just T., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. № 3. P. 411.
11. Bie C.D., Verheyde B., Martens T., Dijk J., Paulussen S., Bogaerts A. Fluid Modeling of the Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge // Plasma Processes Polym. 2011. V. 8. P. 1033.
12. Woodall J., Agúndez M., Markwick-Kemper A.J., Millar T.J. The UMIST Database for Astrochemistry 2006 // Astron. Astrophys. 2007. V. 466. № 3. P. 1197.
13. Khomich V.Yu., Malanichev V.E., Malashin M.V., Moshkunov S.I. Dielectric Barrier Discharge Uniformity Enhancement by Air Flow // IEEE Trans. Plasma Sci. 2016. V. 44. № 8. P. 1349.
14. Малашин М.В., Мошкунев С.И., Хомич В.Ю., Шершунова Е.А. Об однородности диффузного барьерного разряда в атмосферном воздухе между плоскими цилиндрическими электродами // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 9. С. 54.
15. Shershunova E.A., Malashin M., Moshkunov S., Khomich V. Diffuse DBD in Atmospheric Air at Different Applied Pulse Widths // Acta Polytechnica. 2015. V. 55. № 1. P. 59.
16. Chernyshev S.L., Gamirullin M.D., Kuryachii A.P., Litvinov V.M., Manuilovich S.V., Rusyanov D.A., Khomich V.Y., Moshkunov S.I., Rebrov I.E., Yamshchikov V.A. Electrogasdynamic Laminar Flow Control on a Swept Wing // Aerosp. Sci. Technol. 2016. V. 59. P. 155.
17. Farouk T., Farouk B., Gutsol A., Fridman A. Atmospheric Pressure Methane–Hydrogen DC Micro-Glow Discharge for Thin Film Deposition // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. № 17. P. 5202.
18. Kado S., Urasaki K., Sekine Y., Fujimoto K., Nozaki T., Okazaki K. Reaction Mechanism of Methane Activation Using Non-equilibrium Pulsed Discharge at Room Temperature // Fuel. 2003. V. 82. № 18. P. 2291.
19. Li X.-S., Zhu A.-M., Wang K.-J., Xu Y., Song Z.-M. Methane Conversion to  $\text{C}_2$  Hydrocarbons and Hydrogen in Atmospheric Non-Thermal Plasmas Generated by Different Electric Discharge Techniques // Catalysis Today. 2004. V. 98. № 4. P. 617.
20. Brandenburg R. Dielectric Barrier Discharges: Progress on Plasma Sources and on the Understanding of Regimes and Single Filaments // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. № 5. P. 1.