

УДК 537.924

НУЛЬМЕРНАЯ МОДЕЛЬ СВЧ-РАЗРЯДА В ВОДЕ ПРИ БАРБОТИРОВАНИИ МЕТАНА ЧЕРЕЗ РАЗРЯДНУЮ ЗОНУ

© 2024 г. Ю. А. Лебедев^{а,*}, Т. С. Батукаев^а, И. В. Билера^а,
А. В. Татаринов^а, А. Ю. Титов^а, И. Л. Эпштейн^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*e-mail: lebedev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 31.05.2024 г.

После доработки 20.06.2024 г.

Принята к публикации 22.06.2024 г.

В нульмерном приближении проведено моделирование СВЧ-разряда внутри пузырька с метаном в кипящей воде с учетом изменения размера плазменного пузыря. Также проведено моделирование процесса закалки продуктов реакций после отрыва пузыря от поверхности электрода. Рабочее давление — одна атмосфера. Показано, что основными продуктами являются H_2 , CO_2 и CO . Отношение концентраций CO_2 и CO зависит от отношения начальных потоков паров воды и метана. Рассчитанные концентрации основных продуктов разложения метана и воды хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: СВЧ-разряд в воде, получение водорода из метана, паровой риформинг, моделирование

DOI: 10.31857/S0367292124080108, **EDN:** NZRWWM

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время растет интерес к получению водорода и водородсодержащих газов. Ожидается, что водородное топливо станет безопасным и доступным источником энергии для устойчивого развития с точки зрения загрязнения воздуха, энергетической безопасности и изменения климата.

В настоящее время ведутся обширные исследования по использованию водорода в качестве замены традиционных источников энергии. Водород удовлетворяет главному условию — экологичности и при этом обладает самой высокой теплотворной способностью по сравнению с другими видами топлива (тепло, выделяемое при сгорании водорода, составляет $142 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$ по сравнению с $47 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$ для бензина, $29.7 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$ для этанола, $15 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$ для древесины, $27 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$ для угля и $54 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$ для природного газа [1]).

Ответ на вопрос, сможет ли водород удовлетворить мировые потребности в качестве энергоносителя, не столь очевиден. Эта проблема подробно рассмотрена в [2] и обоснован вывод о том, что на начальном этапе развития водород-

ной энергетики наиболее реальным способом преодоления сложных проблем транспортировки и хранения водорода является его рассредоточенное малотоннажное производство непосредственно в местах потребления.

Основными рассматриваемыми методами получения водорода из углеводородов (чаще всего используется метан) являются паровой риформинг, углекислотный риформинг, парциальное окисление и пиролиз [3–5]. При этом основным промышленным методом получения водорода является паровой риформинг в присутствии катализатора, но ведутся широкие исследования по поиску альтернативных путей получения водорода.

В последнее время большое внимание уделяется проблеме получения водорода с использованием низкотемпературной плазмы [6–23]. Для этого используются различные типы электрических разрядов. Это барьерные, высокочастотные, СВЧ, дуговые разряды в газовых средах, содержащих углеводороды или пары спирта.

Одним из новых типов разряда, изучаемых для решения различных прикладных задач и, в част-

ности, для получения водорода, является СВЧ-разряд в жидких углеводородах и водных растворах спиртов [24–41]. Разряд является нестационарным, и плазмохимические процессы протекают в газовом пузыре, расположенном внутри жидкости на конце СВЧ-антенны. По истечении определенного времени, необходимого для увеличения размеров пузыря до значений, которое обеспечивает равенство нулю результирующих сил гравитации, поверхностного натяжения и возникающей разности давлений, пузырь отрывается от антенны, и плазма в нем исчезает. При этом за счет испарения жидкости в объем пузыря происходит естественная закалка продуктов реакций.

В настоящей работе представлена нестационарная нульмерная модель процессов в СВЧ-разряд в воде при атмосферном давлении при барботировании метана через область разряда с учетом закалки продуктов после прекращения разряда. Результаты моделирования сопоставлены с результатами экспериментов. Эксперименты проводились на установке, предназначенной для получения и исследования СВЧ-разряда в жидкостях при атмосферном давлении и подробно описанной в [40, 41]. В качестве жидкости использовалась вода, измерения проводились при падающей СВЧ-мощности 600 Вт и расходах метана 25–75 мл/мин.

Заметим, что известны результаты экспериментов по проведению парового риформинга метана в СВЧ-разряде в воде при давлении около 10 кПа [42–44].

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Разряд представляет собой последовательность растущих на торце электрода-антенны пузырей, которые, достигнув определенного размера, отрываются от электрода, всплывают и схлопываются на поверхности воды. После отрыва от электрода разряд в пузыре прекращается, газовая температура внутри пузыря резко падает до температуры кипения воды и пузырь с продуктами, образовавшимися в результате плазмохимических процессов и последующей закалки, поднимается вверх (рис. 1, 2).

В работе описана нестационарная нульмерная модель при условии постоянства давления, равного 1 атмосфере. Через внешние стенки пузыря задается поток паров испаряющейся воды, а также вводится газ метан. Поток вводимого пара соот-

ветствует испарению кипящей воды внутри пузыря (рис. 2).

Модель включает в себя уравнения неразрывности для всех нейтральных и заряженных компонент плазмы вида

$$\frac{d(V_r c_i)}{dt} = V_r R_i + a F_{\text{CH}_4} c_{\text{CH}_4} + b F_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1)$$

Здесь c_i — мольные концентрации компонент, моль/м³; $a = 1$ при $c_i = c_{\text{CH}_4}$ и $b = 1$ при $c_i = c_{\text{H}_2\text{O}}$ соответственно, в остальных случаях: $a = b = 0$.

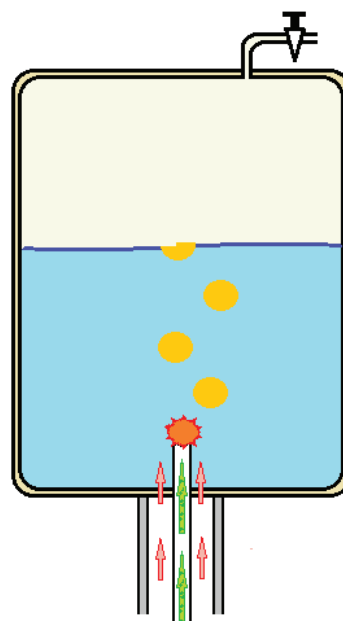


Рис. 1. Схема образования плазменных пузырей в воде. Стрелками внутри центральной трубки-антенны показана подача метана. Стрелки вне трубки-антенны — СВЧ-волны. На торце центральной электрода-антенны расположен пузырь с плазмой. Всплывающие пузыри находятся вне зоны разряда, они содержат продукты химических реакций, происходящих в процессе закалки.

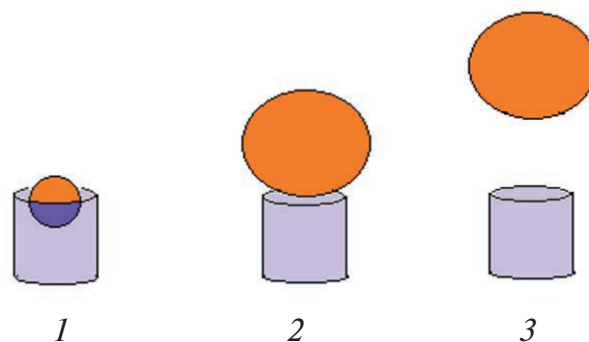


Рис. 2. Эволюция пузыря в нульмерной модели: 1 — пузырь в начальный момент, 2 — пузырь в момент отрыва, 3 — всплытие пузыря.

V_r — текущий объем пузыря, м^3 ; R_i — суммарная скорость реакции i -й компоненты, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; F_{CH_4} — объемная скорость поступления метана в плазменный пузырь, $\text{м}^3/\text{с}$, $F_{\text{H}_2\text{O}} = \bar{F}_{\text{H}_2\text{O}}(T - T_0) / T_0$ — объемная скорость поступления испаряемого водяного пара в плазменный пузырь в момент времени t , $\bar{F}_{\text{H}_2\text{O}}$ — константа, величина которой примерно равна потоку водяного пара внутрь пузыря при обычном кипении на ранней стадии [45], $\text{м}^3/\text{с}$. Ее значение в расчетах являлось варьируемым параметром. T — текущая газовая температура внутри пузыря, $T_0 = 373 \text{ К}$ — температура кипения воды. Константы скоростей реакций электронных процессов рассчитывались как функции значений приведенного поля E_{mw}/N с помощью программы BOLSIG+ [46]. Здесь E_{mw} — некоторое однородное по пространству пузыря поле внутри плазмы, $\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$, N — концентрация тяжелых частиц, м^{-3} . Ссылки на используемые сечения взаимодействия электронов с нейтральными частицами приведены в табл. 1 [47–56].

Расширение пузыря с плазмой при условии постоянного давления происходит за счет следующих процессов: 1) изменения суммарного числа частиц за счет химических процессов, 2) постоянного потока метана через подводящую трубку, 3) испарения окружающей воды внутрь пузыря с плазмой, 4) изменение температуры плазмы за счет химических реакций и омического нагрева:

$$\frac{dV_r}{dt} = V_p + F_{\text{CH}_4} + F_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{V_r}{T} \frac{dT}{dt}, \quad (2)$$

где $V_p = (V_r RT / p) \sum r_i$, r_i — скорость тех реакций, в которых происходит изменение числа частиц, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, p — давление, Па.

Для вычисления температуры использовалось уравнение теплопроводности, записанное в виде

$$\begin{aligned} V_r \sum c_i C_{p_i} \frac{dT}{dt} = & \alpha P_{in} + P_{vap} + V_r \sum Q_i \\ & + F_{\text{CH}_4} c_{\text{CH}_4} (h_{\text{CH}_4}^0 - h_{\text{CH}_4}) + \\ & + F_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} (h_{\text{H}_2\text{O}}^0 - h_{\text{H}_2\text{O}}) - \\ & - 8\sqrt{V_r} \lambda_{\text{H}_2} (T - T_0). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь C_{p_i} — теплоемкость при постоянном давлении i -й компоненты, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; P_{in} — мощность, поглощенная разрядом от СВЧ источника ($f = 2.45 \text{ ГГц}$), являющаяся заданным параметром, которая по оценке из данных экспери-

ментов составляет 200–300 Вт; α — доля СВЧ энергии, идущая в разогрев газа; P_{vap} — мощность, затрачиваемая на испарение поступающего пара в пузырь, $P_{vap} = -L\rho_{vap}F_{\text{H}_2\text{O}}$, где L — удельная теплота парообразования воды, $\text{Дж}/\text{кг}$; ρ_{vap} — плотность водяного пара при температуре кипения, $\text{кг}/\text{м}^3$; Q_i — тепловые эффекты реакций, $\text{Вт}/\text{м}^3$; λ_{H_2} — коэффициент теплопроводности водорода, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $h_{\text{CH}_4}^0$, $h_{\text{H}_2\text{O}}^0$ — энтальпии метана и воды, поступающих в пузырь, $\text{Дж}/\text{моль}$; h_{CH_4} , $h_{\text{H}_2\text{O}}$ — энтальпии метана и воды при температуре T . Для простоты считалось, что коэффициенты теплопроводности всех компонент газовой смеси одинаковы и равны коэффициенту теплопроводности для молекулярного водорода. Такое допущение соответствует максимальному отводу тепла.

Удельная мощность $P = P_{in}/V_r$ связана с электронной проводимостью σ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) следующим выражением:

$$P = \sigma E_{mw}^2. \quad (4)$$

Отсюда определяется СВЧ-поле в плазме $E_{mw} = \sqrt{P / \sigma}$.

Проводимость плазмы [57]

$$\sigma = \varepsilon_0 \nu n_e / \bar{n} \quad (5)$$

определяется электронной плотностью $n_e = c_e N_A$, м^{-3} , с нормировкой $\bar{n} = (\varepsilon_0 m_e / e^2)(\omega^2 + \nu^2)$, м^{-3} , и частотой столкновений ν электронов с тяжелыми нейтральными частицами плазмы, с^{-1} . Здесь m_e и e масса и заряд электрона, N_A — число Авогадро, моль^{-1} .

Для описания термических процессов используется набор реакций GRI-Mech Version 3.0 [58], дополненный реакциями для C, C₂ и для заряженных частиц (табл. 1). Список нейтральных компонент, учитываемый при моделировании процессов в плазме следующий O, O¹(D), O₂, H, OH, H₂, HO₂, H₂O₂, CH, CO, CH₂, HCO, CH₃, CH₂O, CH₄, CO₂, CH₂OH, CH₃O, CH₃OH, C₂H, C₂H₂, HCCO, C₂H₃, CH₂CO, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆, H₂O, C, HCCOH, CH₂CHO, CH₃CHO, C₃H₈, C₃H₇, C₂, C₂O.

Список учитываемых заряженных частиц: H₂O⁺, H₃O⁺, H₅O₂⁺, CO⁺, CH₄⁺, C₂H₂⁺, C₂H₄⁺, C₂H₆⁺, H₂⁺, H₃⁺, O₂⁺, e, H⁺, O⁺, OH⁺.

3. ПРОЦЕДУРА РАСЧЕТА

Заданными параметрами расчета являлись поглощенная мощность P , начальный объем пузыря V_0 , начальная температура T_0 , значение объ-

Таблица 1. Схема плазмохимических процессов для заряженных частиц, дополненная реакциями для $O^1(D)$, C, C_2 в смеси паров воды и метана.

№	Реакции	Константы скоростей реакций $m^{3(n-1)} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, n – порядок реакции. Энергия активации – Дж/моль. T (К), T_e (эВ)	Лит-ра
Диссоциация электронным ударом			
1	$CH_4 + e \rightarrow CH_3 + H + e$	$k(E/N)$	[47, 48]
2	$CH_4 + e \rightarrow CH_2 + H_2 + e$	$k(E/N)$	[47, 48]
3	$CH_4 + e \rightarrow CH + H_2 + H + e$	$k(E/N)$	[47, 48]
4	$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H + H + e$	$k(E/N)$	[49, 50]
5	$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_3 + H + e$	$k(E/N)$	[49, 50]
6	$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_2 + H_2 + e$	$k(E/N)$	[49, 50]
7	$C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_5 + H + e$	$k(E/N)$	[49, 50]
8	$C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_2 + 2H_2 + e$	$k(E/N)$	[49, 50]
9	$C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_2 + H_2 + e$	$k(E/N)$	[49, 50]
10	$e + H_2O \rightarrow H + OH + e$	$k(E/N)$	[51]
Ионизация прямым электронным ударом			
11	$CH_4 + e \rightarrow CH_4^+ + 2e$	$k(E/N)$	[47]
12	$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2^+ + 2e$	$k(E/N)$	[49]
13	$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_4^+ + 2e$	$k(E/N)$	[49]
14	$C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_6^+ + 2e$	$k(E/N)$	[49]
15	$CO + e \rightarrow CO^+ + 2e$	$k(E/N)$	[47]
16	$H_2 + e \rightarrow H_2^+ + 2e$	$k(E/N)$	[47]
17	$CO_2 + e \rightarrow CO_2^+ + 2e$	$k(E/N)$	[47]
18	$H_2O + e \rightarrow H_2O^+ + 2e$	$k(E/N)$	[51]
Реакции возбуждения			
19	$e + O \rightarrow e + O^1(D)$	$k(E/N)$	[49]
Прилипание			
20	$e + H_2O \rightarrow H^- + OH$	$k(E/N)$	[51]
21	$e + H_2O \rightarrow O^- + H_2$	$k(E/N)$	[51]
22	$e + H_2O \rightarrow OH^- + H$	$k(E/N)$	[51]
23	$e + CO_2 \rightarrow CO + O^-$	$k(E/N)$	[47]
24	$e + CO \rightarrow C + O^-$	$k(E/N)$	[47]
25	$e + O_2 \rightarrow O^- + O$	$6.452 \cdot 10^8$	[52]
Отлипание			
26	$e + OH^- \rightarrow OH + 2e$	$k(E/N)$	[53]
27	$e + H^- \rightarrow H + 2e$	$6.02 \cdot 10^{11}$	[54]
28	$e + O^- \rightarrow O + 2e$	$2.4 \cdot 10^{10}$	[54]
29	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$9.03 \cdot 10^7$	[55]
30	$H^- + O_2 \rightarrow HO_2 + e$	$7.26 \cdot 10^8$	[55]

Таблица 1. Продолжение

№	Реакции	Константы скоростей реакций $\text{м}^{3(n-1)} \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, n – порядок реакции. Энергия активации – Дж/моль. T (К), T_e (эВ)	Лит-ра
31	$\text{OH}^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e$	$6.02 \cdot 10^9$	[55]
32	$\text{O}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e$	$3.614 \cdot 10^8$	[55]
33	$\text{OH}^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + e$	$6.023 \cdot 10^8$	[55]
34	$\text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + e$	$3.9 \cdot 10^8$	[55]
Ион-молекулярные реакции			
35	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$	$3.01 \cdot 10^8$	[55]
36	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}_3\text{O}^+$	$8.431 \cdot 10^8$	[55]
37	$\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$	$2.288 \cdot 10^9$	[55]
38	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^+$	$9.033 \cdot 10^7$	[55]
39	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4^+$	$3.32 \cdot 10^8$	[55]
40	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}^+$	$1.23 \cdot 10^9$	[55]
41	$\text{H}_2 + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}_3^+$	$1.2 \cdot 10^9$	[55]
Реакции с участием C, C ₂ и O ¹ (D)			
42	$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^7$	[56]
43	$\text{C}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$6.62 \cdot 10^7 \exp(-33256.62 / (RgT))$	[56]
44	$\text{C}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}$	$3.6 \cdot 10^8$	[56]
45	$\text{C}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	$8.97 \cdot 10^6 \exp(-4096.83 / (RgT))$	[56]
46	$\text{C}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{O} + \text{H}$	$5 \cdot 10^7$	[56]
47	$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \leftrightarrow \text{CH} + \text{OH}$	$7.826 \cdot 10^5 T^{0.67} \exp(-164413.35 / (RgT))$	[56]
48	$\text{CH} + \text{CH} \leftrightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2$	$5 \cdot 10^6$	[56]
49	$\text{CH}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2 + \text{M}$	$1.7 \cdot 10^8 \exp(-267748.2 / (RgT))$	[56]
50	$\text{CH} + \text{O} \leftrightarrow \text{C} + \text{OH}$	$1.517 \cdot 10^7 \exp(-19786.11 / (RgT))$	[56]
51	$\text{C} + \text{C} + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2 + \text{M}$	$299.71 \exp(-4179.93 / (RgT))$	[56]
52	$\text{C} + \text{CH} \leftrightarrow \text{C}_2 + \text{H}$	$5 \cdot 10^7$	[56]
53	$\text{O}^1(\text{D}) + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$	$4.8 \cdot 10^7$	[55]
54	$\text{O}^1(\text{D}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_3 + \text{OH}$	$1.8 \cdot 10^8$	[55]
55	$\text{O}^1(\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	$1.33 \cdot 10^8$	[55]
Ион-ионная рекомбинация			
56	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$6.203 \cdot 10^{10}$	[55]

Таблица 1. Окончание

№	Реакции	Константы скоростей реакций $\text{м}^{3(n-1)} \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, n – порядок реакции. Энергия активации – Дж/моль. T (К), T_e (эВ)	Лит-ра
57	$\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$6.323 \cdot 10^{10}$	[55]
58	$\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$1.855 \cdot 10^{11}$	[55]
59	$\text{OH}^- + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	$1.158 \cdot 10^{11}$	[55]
60	$\text{H}^- + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	$1.38 \cdot 10^{11}$	[55]
61	$\text{H}^- + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2$	$1.38 \cdot 10^{11}$	[55]
Электрон-ионная рекомбинация			
62	$e + \text{CH}_4^+ \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	$3 \cdot 10^{10} (T_e \times 38.69)^{-0.5}$	[55]
63	$e + \text{C}_2\text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$3.5 \cdot 10^{10} (T_e \times 38.68)^{-0.71}$	[55]
64	$e + \text{C}_2\text{H}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	$2.88 \cdot 10^{10} (T_e \times 38.68)^{-0.71}$	[55]
65	$e + \text{C}_2\text{H}_6^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}$	$3.33 \cdot 10^{10} (T_e \times 38.68)^{-0.71}$	[55]
66	$e + \text{CO}^+ \rightarrow \text{C} + \text{O}$	$3.81 \cdot 10^{12} T_e^{-0.55}$	[55]
67	$e + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}^1(\text{D})$	$6.5 \cdot 10^{10} (T_e \times 11610 / 300)^{0.7}$	[55]
68	$e + \text{H}_5\text{O}_2^+ \rightarrow \text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1.444 \cdot 10^{12} (0.026 / T_e)^{0.08}$	[55]
69	$e + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$6 \cdot 10^{10} / T_e^{0.7}$	[55]
70	$e + \text{O}_2^+ \rightarrow 2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-14} N_A (0.026 / T_e)^{0.5}$	[55]
71	$e + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	$6 \cdot 10^{10}$	[51]
72	$e + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}$	$6 \cdot 10^{10}$	[51]

емной скорости поступления метана F_{CH_4} , начальная объемная скорость поступления испаряемого водяного пара $\bar{F}_{\text{H}_2\text{O}}$. Скорость поступления метана бралась из эксперимента, $\bar{F}_{\text{H}_2\text{O}}$ варьировалась в интервале $(0.5-5) F_{\text{CH}_4}$.

Оценка времени роста пузыря до момента его отрыва от поверхности антенны из результатов экспериментов дает значение порядка 10^{-3} с. При моделировании процессов после отрыва пузыря от антенны считалось, что СВЧ-поле внутри пузыря становится равным нулю и, следовательно, процессы при электронном ударе (диссоциации, ионизации) не происходят. Поступление метана в пузырь прекращается. За счет интенсивного испарения воды происходит быстрое снижение газовой температуры, что соответствует интенсивному процессу закалки.

Расчет проводился до времени 0.1 с, что примерно соответствует времени всплытия пузырька на поверхность.

Моделирование проводилось при помощи программы Comsol 3.5a [59], использующей метод конечных элементов.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для проведения расчетов необходимо задать поток водяного пара, поступающего в пузырь за счет испарения. Проанализируем влияние величины $M = \bar{F}_{\text{H}_2\text{O}} / F_{\text{CH}_4}$ на полученные в расчете величины. Рассмотрим три значения величины $M = 5, 3, 0.5$. На рис. 3 показаны рассчитанные значения газовой температуры для этих случаев.

Нагрев газа осуществлялся в основном за счет омического нагрева электронной компоненты.

Суммарный тепловой эффект за счет всех химических процессов приводит к падению температуры.

На ранних временах порядка 10^{-7} – 10^{-5} с рост диаметра пузыря связан с ростом газовой температуры. На временах, превышающих 10^{-4} с, рост пузыря осуществляется в основном за счет потока испаряющейся воды, и поэтому при больших M диаметр пузыря больше (рис. 4). Величина приведенного поля зависит как от СВЧ поля, так и от температуры. На участке от 10^{-8} до 10^{-7} с изменение величины приведенного поля связано только с изменением концентрации электронов, так как газовая температура на этих временах постоянна.

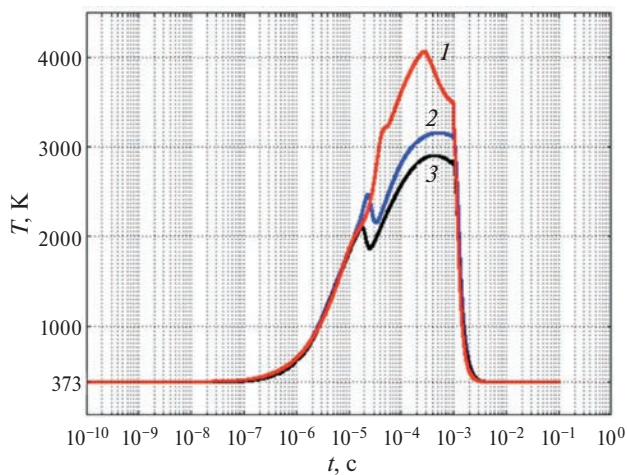


Рис. 3. Зависимость газовой температуры в пузыре от времени для разных значений величины M при значении $P = 200$ Вт, $F_{\text{CH}_4} = 50$ мл/мин: 1 – $M = 0.5$; 2 – $M = 3$, 3 – $M = 5$.

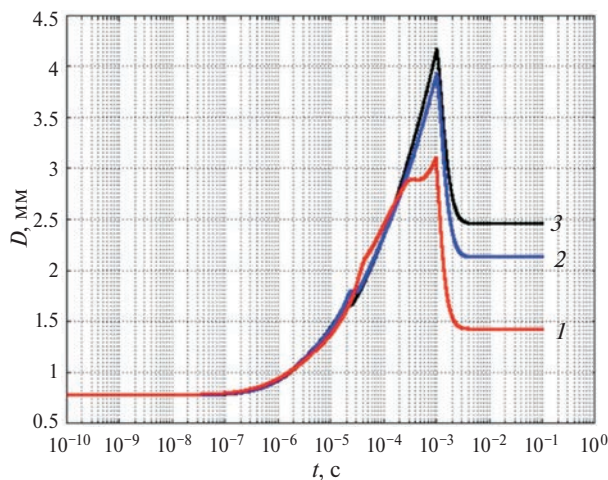


Рис. 4. Эволюция размера плазменного пузыря: 1 – $M = 0.5$; 2 – $M = 3$, 3 – $M = 5$. $P = 200$ Вт, $F_{\text{CH}_4} = 50$ мл/мин.

На этих временах концентрация электронов падает с ростом потока водяного пара, так как с ростом водяного пара увеличивается гибель электронов за счет процесса прилипания. На временах 10^{-5} – 10^{-4} с приведенное поле увеличивается в связи с резким ростом газовой температуры, величина приведенного поля больше для меньшего значения потока водяного пара, так как для этого случая газовая температура больше (рис. 5).

На рис. 6 показаны временные зависимости концентраций заряженных компонент для начального отношения потоков $M = 3$.

Для всех рассчитанных нами случаев при временах более 10^{-5} с концентрация электронов

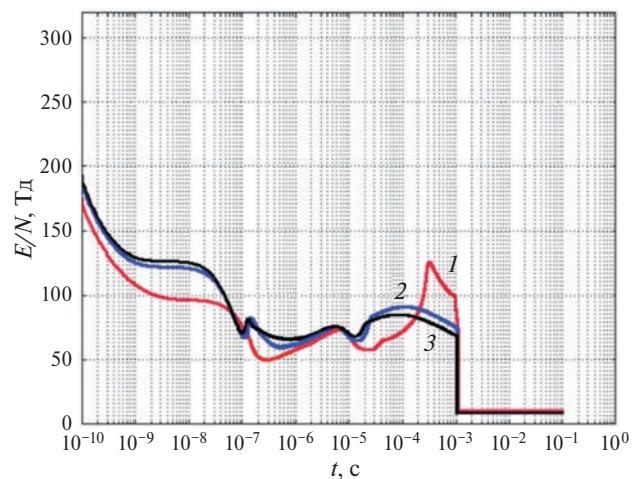


Рис. 5. Эволюция среднего приведенного поля: 1 – $M = 0.5$; 2 – $M = 3$, 3 – $M = 5$. $P = 200$ Вт, $F_{\text{CH}_4} = 50$ мл/мин.

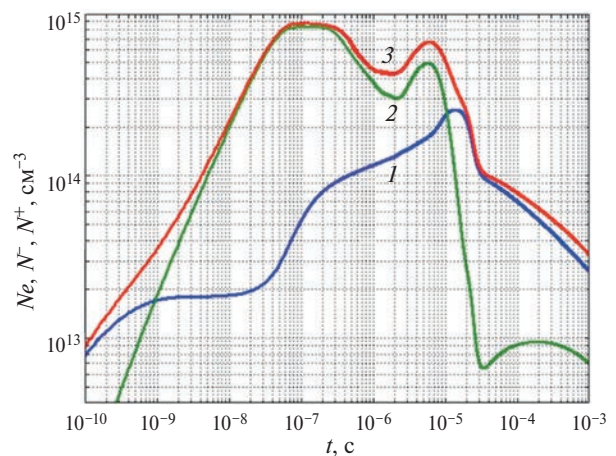


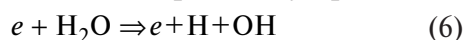
Рис. 6. Концентрации основных заряженных частиц до отрыва пузыря от антенны: 1 – электроны; 2 – сумма концентраций отрицательных ионов, 3 – сумма концентраций положительных ионов. $M = 3$, $P = 200$ Вт, $F_{\text{CH}_4} = 50$ мл/мин.

больше суммарной концентрации отрицательных ионов. На меньших временах — наоборот. Основными отрицательно заряженными частицами являются ионы OH^- и O^- (рис. 6).

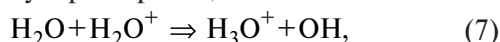
Концентрация электронов меняется в диапазоне $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Основным положительным ионом является ион H_3O^+ . При уменьшении потока водяного пара на временах $10^{-6} - 10^{-4} \text{ с}$ существенными становятся углеводородные ионы (C_2H_2^+ , C_2H_4^+ , CH_4^+).

На рис. 7 показаны временные зависимости концентраций основных компонент для разных значений M . Основными полученными компонентами являются молекулярный водород, окись углерода и диоксид углерода.

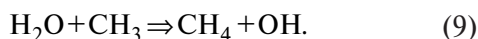
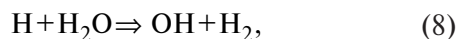
Первоначальными процессами разложения водяного пара для всех значений величины M являются диссоциация электронным ударом



и ион-молекулярная реакция

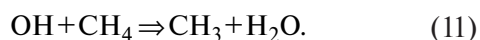
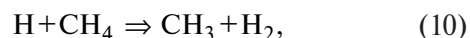


приводящие к образованию радикала OH и атома H . Основное разложение водяного пара проходит на временах $10^{-5} - 10^{-4} \text{ с}$ (рис. 7) в реакциях



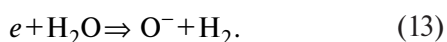
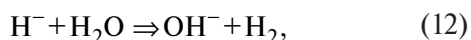
С ростом пузыря основное влияние на концентрацию водяного пара в пузыре оказывает испарение воды, так как количество поступающего в пузырь водяного пара растет с ростом температуры (рис. 7).

Основные процессы гибели метана — это реакции



Во всех случаях характерное время этих процессов порядка 10^{-4} с . Поэтому в пузыре во время его отрыва метана уже нет.

Наработка водорода проходит в несколько этапов по времени. На ранней стадии $10^{-10} - 10^{-6} \text{ с}$ водород образуется за счет процессов прилипания



На более поздних стадиях включаются химические реакции с участием молекул и радикалов.

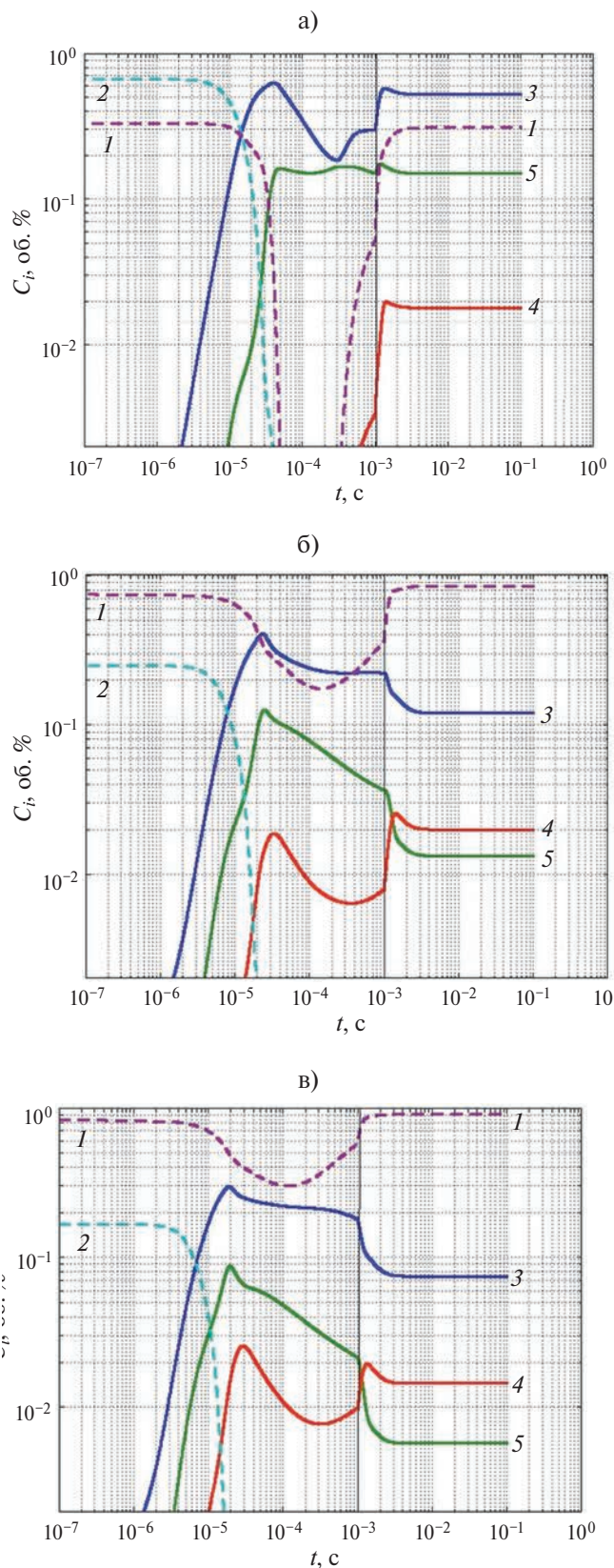
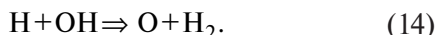


Рис. 7. Концентрации основных нейтральных частиц до отрыва пузыря от антенны для разных величин M : $M = 0.5$ (а); $M = 3$ (б), $M = 5$ (с); 1 — H_2O , 2 — CH_4 , 3 — H_2 , 4 — CO_2 , 5 — CO . $P = 200 \text{ Вт}$, $F_{\text{CH}_4} = 50 \text{ мл/мин}$.

На стадии 10^{-6} – 10^{-5} с основной вклад в образование H_2 дает реакция (10). При отношении входных потоков водяного пара и метана $M = 3$ и $M = 5$ доля водорода убывает на поздних стадиях вплоть до момента отрыва пузыря. Особенно это заметно при соотношении $M = 5$. Такое уменьшение водорода объясняется увеличением потока F_{H_2O} водяного пара внутрь пузыря за счет роста его температуры. Таким образом доля водорода уменьшается за счет увеличения доли водяного пара. Небольшой рост концентрации водорода при $M = 0.5$ на временах, превышающих 10^{-4} с, объясняется большим влиянием процесса

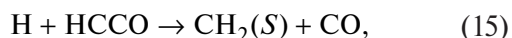


Влияние этого процесса сказывается при малом значении величины M , так как в этом случае увеличивается доля атома H , а доля водяного пара уменьшается.

Из рис. 7 видно, что соотношение выхода диоксида углерода и окиси углерода зависит от отношения потоков водяного пара и метана M . С увеличением величины M выход CO_2 увеличивается, а выход CO уменьшается.

Основные пути конверсии метана и воды в окись углерода показаны на рис. 8.

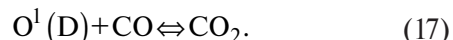
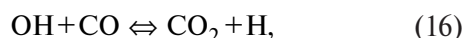
Диссоциация метана и водяного пара при электронном ударе приводит к образованию в начальный момент атома H и радикалов CH_3 и OH . В дальнейшем возможны два пути образования окиси углерода. Первый путь — образование метанола при рекомбинации CH_3 и OH . Метанол переходит в радикалы состава CH_3O ($CH_3O\cdot$ и $\cdot CH_2OH$) и формальдегид. Потом образующийся формальдегид конвертируется в CO через CHO . Второй путь — образование радикала $HCCO$ в реакции ацетилена и атома O и последующего процесса



где $CH_2(S)$ — синглетное состояние радикала CH_2 .

Первый путь преобладает для больших значений M , а второй для маленьких M (рис. 9).

Диоксид углерода образуется из окиси углерода в реакциях



Во всех случаях образование CO_2 связано с гибелью CO . Основным процессом образования CO_2 в случае больших потоков водяного пара (рис. 7б, 8) является реакция (16). Отметим, что реакция (16) идет в сторону образования CO для не слишком больших температур. Поэтому для $M = 5$ и 3 для времен больше 10^{-5} с и газовой температуры больше 2000 К реакция (16) идет в обратную сторону и приводит к гибели CO_2 . Для случая $M = 0.5$ скорость реакции (16) очень мала. Это связано с тем, что количество гидроксильного радикала OH мало (Основной канал образования OH — диссоциация водяного пара под действием электронного удара). В случае $M = 0.5$ образование CO_2 происходит в процессе (17), скорость которого мала по сравнению со скоростью процесса (16) в случаях $M = 3$ и $M = 5$ (рис. 10). Поэтому в этом случае концентрация CO_2 мала по сравнению с концентрацией CO .

После отрыва пузыря от поверхности СВЧ электрода ($t \geq 10^{-3}$ с) омический нагрев газа резко прекращается и за счет испарения жидкости в объем пузыря происходит естественная закалка продуктов реакций. Получены скорости закалки ($-dT/dt$) порядка 10^7 К/с для всех M (рис. 11). Это значение соответствует одному из наибольших значений известных способов закалки [60]. Заметим, что закалка изменяет отношение CO_2/CO .

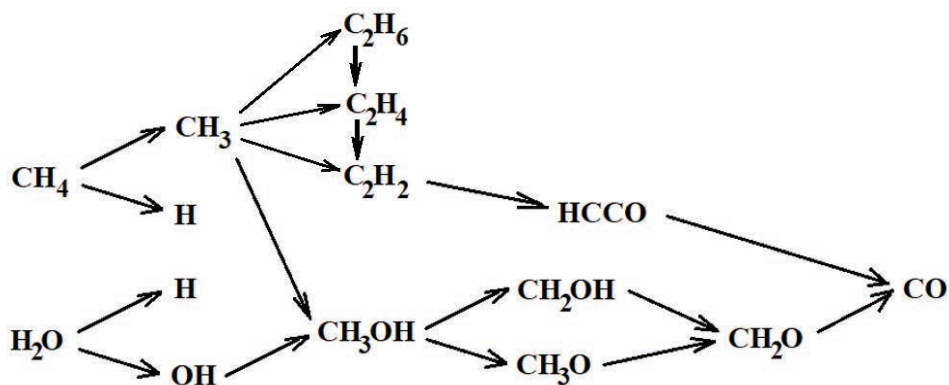


Рис. 8. Схема образования CO из метана и паров воды.

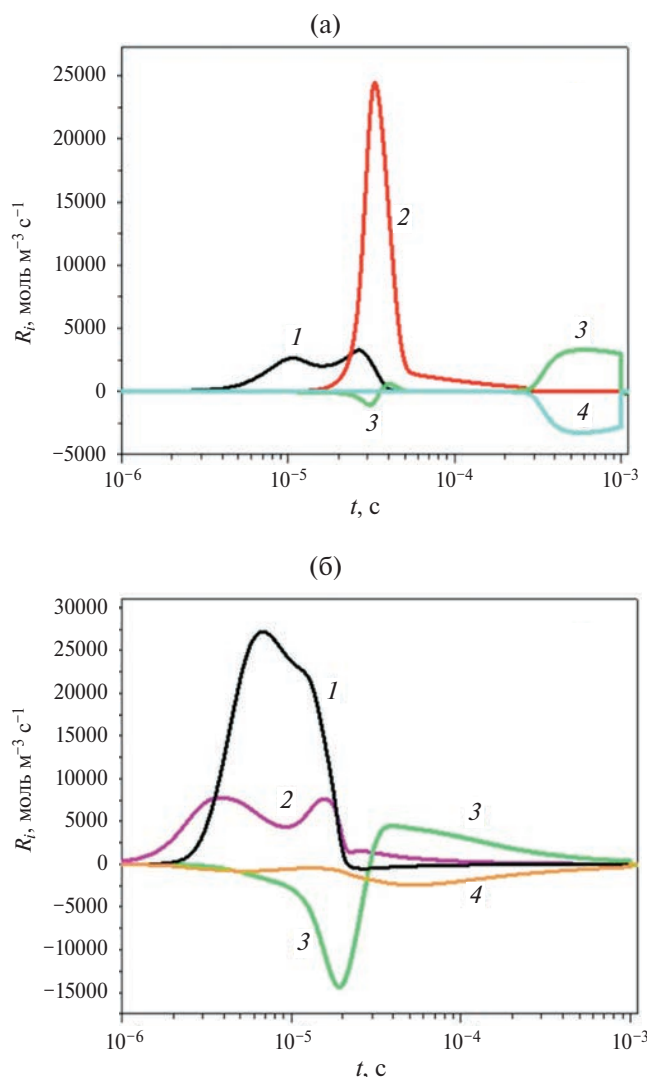
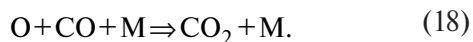


Рис. 9. Скорость основных процессов образования и гибели CO: $M = 0.5$ (а); 1 – $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{H}_2 + \text{CO}$; 2 – $\text{H} + \text{HCCO} = \text{CH}_2 + \text{CO}$; 3 – $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$; 4 – $\text{O}^1(\text{D}) + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$; $M = 5$ (б); 1 – $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{H}_2 + \text{CO}$; 2 – $\text{H} + \text{HCO} = \text{H}_2 + \text{CO}$; 3 – $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$; 4 – $\text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + e$; $P = 200$ Вт.

Временные зависимости концентраций основных продуктов в процессе закалки приводятся на рис. 7. Видно, что в процессе закалки в случае $M = 3$ и 5 меняется соотношение концентраций CO_2 и CO (рис. 7б), концентрация CO_2 становится больше концентрации CO. Во всех трех случаях образование CO_2 происходит в основном за счет реакции (16) и частично в реакции



Суммарная скорость образования диоксида углерода на временах, превышающих 10^{-7} с совпадает с суммой скоростей реакций (16), (18).

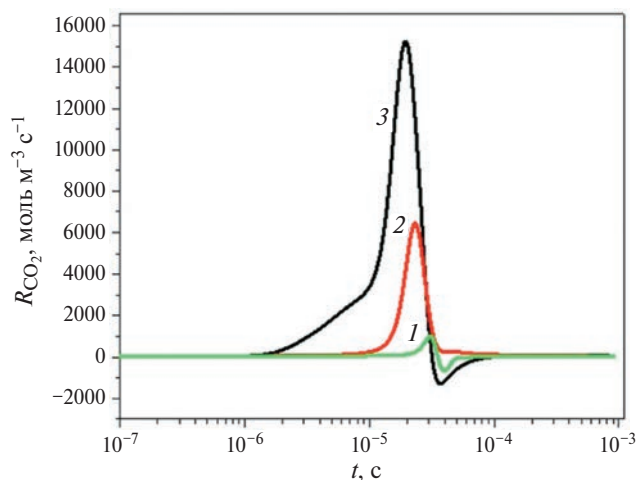


Рис. 10. Суммарная скорость образования и распада CO_2 : 1 – $M = 0.5$; 2 – $M = 3$, 3 – $M = 5$. $P = 200$ Вт, $F_{\text{CH}_4} = 50$ мл/мин.

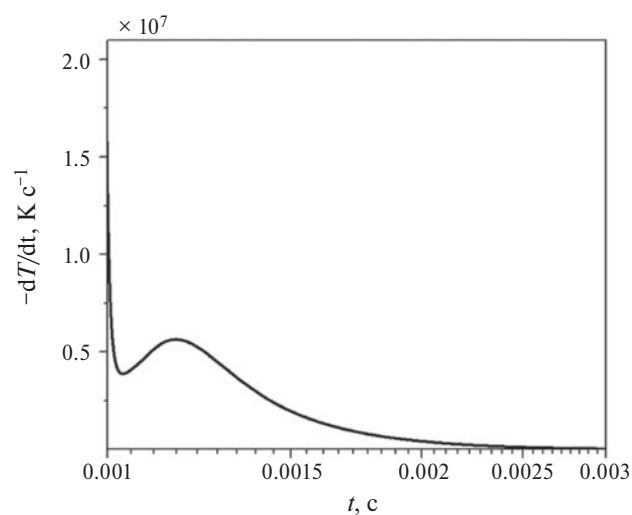
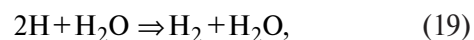


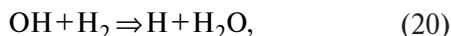
Рис. 11. Скорость закалки в зависимости от времени; $M = 3$; $P = 200$ Вт, $F_{\text{CH}_4} = 50$ мл/мин.

Изменение концентрации окиси углерода также обусловлено только этими реакциями. Таким образом в процессе закалки во всех случаях происходит переход CO в CO_2 . Но в случае $M = 0.5$ концентрация окиси углерода остается больше концентрации диоксида углерода, так как в пузыре газа в начальный момент его отрыва отношение концентрации CO к концентрации CO_2 намного больше, чем в остальных случаях (рис. 7а).

После отрыва пузыря от поверхности электрода происходит резкое снижение температуры газовой смеси. Атомарный водород рекомбинирует



а молекулярный водород гибнет, взаимодействуя с радикалами O и OH



При отношении входных потоков метана и водяного пара $M = 0.5$ процесс рождения (19) преобладает. Доля водорода растет. При отношении входных потоков метана и водяного пара $M = 3$ и $M = 5$ процесс гибели водорода (20) преобладает над рождением (19), и доля водорода уменьшается.

Для проверки справедливости модели были проведены первые эксперименты на установке [40, 41]. Эксперименты проводились для падающей мощности 600 Вт, 70% из которых расходуется на нагрев воды.

Поскольку в экспериментах на выходе реактора использовался холодильник для удаления паров воды, то для сравнения расчетных значений с результатами хроматографического анализа продуктов плазменного разложения смеси метана и паров воды, мольные доли получившихся продуктов пересчитывались без учета воды согласно формуле

$$x_{C_i} = \frac{c_i}{(\sum c_i - c_{\text{H}_2\text{O}})}.$$

На рис. 12 показано сопоставление расчетных и экспериментальных значений мольных долей основных продуктов разложения метана и водяного пара в зависимости от потока метана. Отметим неплохое согласие расчетных и экспериментальных значений. Мольная доля водорода составляет около 80% и слабо зависит от потока

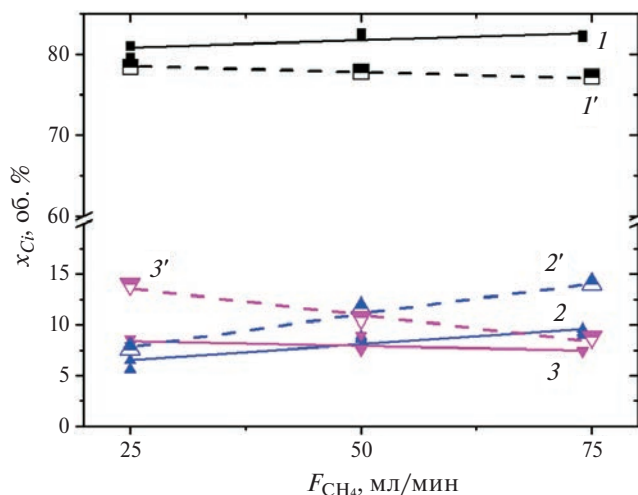


Рис. 12. Продукты разложения метана и водяного пара в зависимости от потока метана. 1, 2, 3 — мольные доли H_2 , CO и CO_2 соответственно, эксперимент; 1', 2', 3' — мольные доли H_2 , CO и CO_2 , расчет ($\bar{F}_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ мл/мин, $P = 200$ Вт).

метана. Видно, что при увеличении потока метана F_{CH_4} отношение CO_2/CO уменьшается. Это подтверждает сделанный выше вывод, что соотношение выхода диоксида углерода к выходу окиси углерода уменьшается с уменьшением величины M .

Представленная модель процессов в СВЧ-разряде в воде с барботированием метана позволяет оценить такую важную характеристику процесса получения водорода, как его энергетическую эффективность при известной поглощенной плазмой мощности. Расчет дает размер газового пузыря с момент его отрыва от антенны, время которого определяется 10^{-3} с, а также содержание водорода в нем. Использование этих данных дает величину энергетической эффективности 51 л/кВт·ч при расчете по поглощенной мощности и 18 л/кВт·ч при расчете по падающей мощности. Значение энергетической эффективности, рассчитанной по падающей мощности, в экспериментах (рис. 12) было 23.5 л/кВт·ч. Видно хорошее согласие рассчитанного и определенного экспериментально значений энергетической эффективности. Это подтверждает эффективность разработанной модели.

5. ВЫВОДЫ

Разработана нульмерная нестационарная модель СВЧ-разряда метана в воде с учетом изменения размера плазменного пузыря. Модель также включает закалку продуктов реакций за счет испарения жидкости в объем пузыря после его отрыва от поверхности электрода. Получены концентрации основных продуктов разложения в разряде метана в зависимости от отношения потоков метана и паров воды, испаряемых в пузырь. Проведено сравнение полученных результатов с результатами экспериментальной работы. Показано, что основными продуктами являются H_2 (до 80 об. %), CO_2 и CO . Отношение концентраций CO_2 и CO зависит от отношения начальных потоков паров воды и метана. При увеличении начального отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ отношение CO_2/CO растет. Основными ионами являются отрицательные ионы OH^- и O^- , и положительные ионы H_3O^+ .

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arutyunov V.S.* // Combust. Plasma Chem. 2021. V. 19. P. 245.
2. *Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y.* // Catal. Today. 2009. V. 139. P. 244.
3. *Abbas H.F., Daud W.M.A.W.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 1160.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036>
4. *Dincer I., Acar C.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 11094.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>
5. *Nikolaidis P., Poullikkas A.* // Renew. and Sustain. Energy Rev. 2017. V. 67. P. 597.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>
6. *Slovetskii D. I.* // High Energy Chem. 2006. V. 40. P. 86.
<https://doi.org/10.1134/S0018143906020044>
7. *Burlica R., Shih K. Y., Hnatiuc B., Locke B. R.* // Indust. Engin. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 9466.
<https://doi.org/10.1021/ie101920n>
8. *Mizeraczyk J., Urashima K., Jasiński M., Dors M.* // Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. 2014. V. 8. P. 89.
9. *Mizeraczyk J., Jasiński M.* // The European Phys. J. Appl. Phys. 2016. V. 75. P. 24702.
<https://doi.org/10.1051/epjap/2016150561>
10. *Nedybaliuk O.A., Chernyak V.Y., Fedirchuk I.I., Demchina V.P., Bortyshevsky V.A., Korzh R.V.* // Quest. Atomic Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 276.
11. *Lian H.Y., Liu J.L., Li X.S., Zhu X., Weber A.Z., Zhu A.M.* // Chem. Engineer. J. 2019. V. 369. P. 245.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.069>
12. *Wang B., Lü Y., Zhang X., Hu S.* // J. Natural Gas Chem. 2011. V. 20. P. 151.
[https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60160-0](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60160-0)
13. *Henriques J., Bundaleska N., Tatarova E., Dias F.M., Ferreira C.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 345.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.101>
14. *Bundaleska N., Tsyganov D., Saavedra R., Tatarova E., Dias F.M., Ferreira C.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 9145.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.016>
15. *Wang Y.F., You Y.S., Tsai C.H., Wang L.C.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 9637.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.104>
16. *Hrycak B., Czyłkowski D., Miotk R., Dors M., Jasiński M., Mizeraczyk J.* // Open Chem. 2015. V. 13. P. 317.
<https://doi.org/10.1515/chem-2015-0039>
17. *Miotk R., Hrycak B., Czyłkowski D., Dors M., Jasiński M., Mizeraczyk J.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 035022.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/3/035022>
18. *Bardos L., Baránková H., Bardos A.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2017. V. 37. P. 115.
<https://doi.org/10.1007/s11090-016-9766-6>
19. *Yan J., Du C.* Hydrogen Generation from Ethanol Using Plasma Reforming Technology. Hangzhou: Springer, Zhejiang University Press, 2017.
20. *Bundaleska N., Tsyganov D., Tatarova E., Dias F.M., Ferreira C.M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 5663.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.194>
21. *Levko D.S., Tsybalyuk A.N., Shchedrin A.I.* // Plasma Phys. Rep. 2012. V. 38. P. 913.
<https://doi.org/10.1134/S1063780X1210008X>
22. *Shchedrin A.I., Levko D.S., Chernyak V.Y., Yukhimenko V.V., Naumov V.V.* // JETP Lett. 2008. V. 88. P. 99.
<https://doi.org/10.1134/S0021364008140063>
23. *Wang W., Zhu C., Cao Y.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 1951.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.170>
24. *Adamovich I., Agarwal S., Ahedo E., Alves L.L., Baalrud S., Babaeva N., Bogaerts A., Bourdon A., Bruggeman P.J., Canal C., Choi E.H., Coulombe S., Zoltan Donkó Z., Graves D.B., Hamaguchi S., Hegemann D., Hori M., Kim H.-H., Kroesen G.M.W., Kushner M.J., Laricchiuta A., Li X., Magin T.E., Mededovic Thagard S., Miller V., Murphy A.B., Oehrlein G.S., Puac N., Sankaran R.M., Samukawa S., Shiratani M., Šimek M., Tarasenko N., Terashima K., Thomas Jr.E., Trieschmann J., Tsikata S., Turner M.M., Van Der Walt I.J., Van De Sanden M.C.M., von Woedtke T.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. P. 373001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac5e1c>
25. *Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. V. 10. P. 82.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/10/1/311>
26. *Foster J.E.* // Phys. Plasmas. 2017. V. 24. P. 055501.
<https://doi.org/10.1063/1.4977921>
27. *Rezaei F., Vanraes P., Nikiforov A., Morent R., Geyter N.* // Materials. 2019. V. 12. P. 2751.
<https://doi.org/10.3390/ma12172751>
28. *Locke B.R.* // Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. 2012. V. 6. P. 194.
29. *Rybkin V.V., Shutov D.A.* // Plasma Phys. Rep. 2017. V. 43. P. 1089.
30. *Vanraes P., Bogaerts A.* // Appl. Phys. Rev. 2018. V. 5. P. 031103.
<https://doi.org/10.1063/1.5020511>
31. *Lebedev Yu.A.* // Plasma Phys. Rep. 2017. V. 43. P. 676.
<https://doi.org/10.1134/S1063780X17060101>
32. *Horikoshi S., Serpone N.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 47196.
33. *Lebedev Yu.A.* // High Temp. 2018. V. 56. P. 811.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X18050280>
34. *Lebedev Yu.A.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 1678.
<https://doi.org/10.3390/polym13111678>

35. Nomura S., Toyota H., Mukasa S., Yamashita H., Maehara T., Kawashima A. J. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 073306.
<https://doi.org/10.1063/1.3236575>
36. Nomura S., Toyota H., Tawara M., Yamashita H. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 231502.
<https://doi.org/10.1063/1.2210448>
37. Liu J.L., Zhu T.H., Sun B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 12841.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.041>
38. Sun B., Zhao X., Xin Y., Zhu X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 24047.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.052>
39. Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epshtein I.L., Titov A.Y. // High Energy Chem. 2022. V. 56. P. 448.
<https://doi.org/10.1134/S001814392206011X>
40. Batukaev T.S., Bilera I.V., Krashevskaya G.V., Lebedev Yu.A., Epstein I.L. // Plasma Proc. Polym. 2023. V. 20. P. e2300015.
<https://doi.org/10.1002/ppap.202300015>
41. Batukaev T.S., Bilera I.V., Krashevskaya G.V., Lebedev Yu.A. // Processes. 2023. V. 11. P. 2292.
<https://doi.org/10.3390/pr11082292>
42. Wang Q., Wang J., Zhu T., Zhu X., B. Sun B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 34105.
43. Wang Q., Wang J., Sun J., Sun S., Zhu X., Sun B. // Chemical Engineer. J. 2023. V. 465. P. 142872.
44. Wang Q., Sun S., Yang Y., Zhu X., Sun B. // Energy. 2024. V. 289. P. 130023.
45. Сердюков В.С. Экспериментальное исследование микрохарактеристик и теплообмена при кипении жидкостей в условиях различных давлений: Дис. ... канд. физ.-матем. наук. Новосибирск, 2020.
46. Hagelaar G., Pitchford L. // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. P. 722.
47. Trinit Database. www.lxcat.net. Retrieved on May, 2024.
48. Janev R.K., Reiter D. // Phys. Plasmas. 2002. V. 9. P. 4071.
49. Morgan Database. www.lxcat.net. Retrieved on May, 30, 2024.
50. Janev R.K., Reiter D. // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.
51. Avtaeva S., General A., Kel'man V. // J. Phys. D: Applied Phys. 2010. V. 43. P. 315201.
52. Aoki H., Kitano K., Hamaguchi S. // Plasma Sources Sci. Technol. 2008. V. 17. P. 025006.
53. Pancheshnyi S., Biagi S., Bordage M., Hagelaar G., Morgan W., Phelps A., Pitchford L. // Chem. Phys. 2012. V. 398. P. 148.
54. Rehman F., Lozano-Parada J.H., Zimmerman W.B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 17678.
55. Wang W., Snoeckx R., Zhang X., Cha M., Bogaerts A.J. // Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 8704
56. Tsyganov D., Bundaleska N., Tatarova E., Dias A., Henriques J., Rego A., Ferraria A., Abrashev M.V., Dias F.M.M., Luhrs C.C., Phillips J. // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V.2 5. P. 015013.
57. Раўзер Ю.П. Физика газового разряда, М.: Наука, 1992.
58. GRI-Mech 3.0 <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/>
59. COMSOL Multiphysics. <https://comsol.com/chemicalreactionengineering>
60. Пархоменко В.Д., Полак Л.С., Сорока П.И., Цыбулев П.Н., Мельников Б.И., Гуськов А.Ф. Процессы и аппараты плазмохимической технологии. Киев: Вища школа, 1979.

0D MODEL OF MICROWAVE DISCHARGE IN WATER WITH BARBOTAGE OF METHANE THROUGH THE DISCHARGE ZONE

Yu. A. Lebedev^{a,*}, T. S. Batukaev^a, I. V. Bilera^a, A. V. Tatarinov^a, A. Yu. Titov^a, and I. L. Epstein^a

^a*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

^{*}*e-mail: lebedev@ips.ac.ru*

A microwave discharge inside of a methane bubble in boiling water is modeled in a 0D approximation taking into account the change in the size of the plasma bubble. The process of quenching the reaction products after the bubble detaches from the electrode surface is also simulated. The working pressure is 1 atm. It is shown that the main reaction products are H₂, CO₂, and CO. The ratio of CO₂ and CO concentrations depends on the ratio of the initial flows of water vapor and methane. The calculated concentrations of the main decomposition products of methane and water are in good agreement with experimental data.

Keywords: microwave discharge in water, hydrogen production from methane, steam reforming, modeling