

03;04;10

## Получение водорода из метана в электронно-пучковой плазме

© Р.Г. Шарафутдинов, А.Е. Зарвин, В.Ж. Мадирбаев,  
В.В. Гагачев, Г.Г. Гартвич

Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск  
E-mail: molkin@itp.nsc.ru  
Новосибирский государственный университет  
E-mail: zarvin@phys.nsu.ru

Поступило в Редакцию 29 марта 2005 г.

Проведено исследование процессов, протекающих в разреженном потоке метана при активации высокоэнергетическим пучком электронов. Варьировались энергия и ток пучка активирующих электронов, расход и давление торможения газа. Показано, что в условиях электронно-пучковой активации инициируются реакции, приводящие к конверсии метана в молекулярный водород. Измерены зависимости коэффициента конверсии от управляющих параметров процесса. Достигнута высокая скорость протекания химических реакций.

Анализ тенденций развития технологий переработки природного газа показывает, что наряду с традиционной химией и катализом, обеспечившими в XX веке создание мощной химической промышленности, интенсивно ведется разработка новых технологий, в которых реакции протекают в газовой фазе, а не на поверхности катализатора, скорость реакции определяется не нейтральными, а возбужденными и ионизованными частицами, сечения взаимодействия которых на несколько порядков больше.

Можно выделить три основных этапа в инициировании и осуществлении плазмохимических реакций. Во-первых, энергия от внешнего источника передается электронной компоненте плазмы. Во-вторых, электронный газ передает полученную энергию тяжелым частицам в процессах нагрева, возбуждения внутренних степеней свободы атомов и молекул, ионизации, диссоциации. Происходит перераспределение энергии внешнего источника между молекулами реагентов и создаются химически активные частицы. Обычно доля энергии, идущая на нагрев газа, невелика. В основном энергия электронов расходуется на воз-

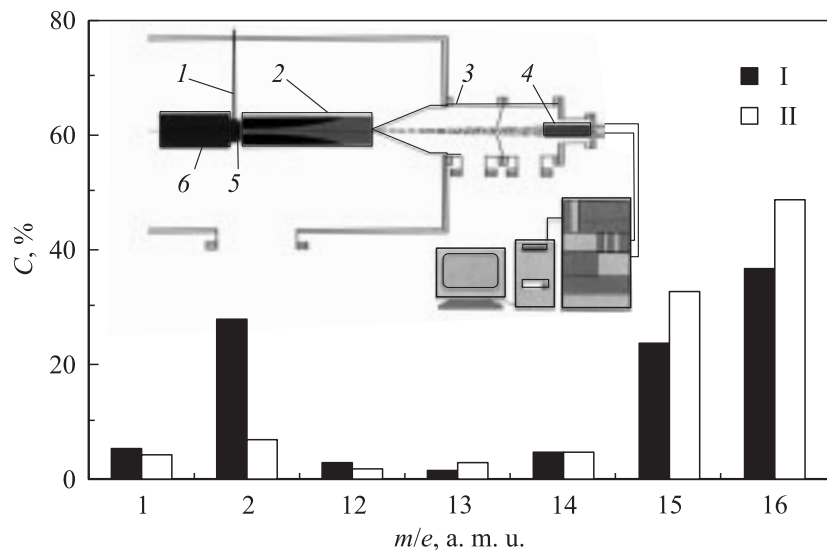
буждение внутренних степеней свободы атомов и молекул. В-третьих, происходят химические превращения в полученной химически активной среде. Таким образом, в плазмохимических процессах участвуют все виды частиц, присутствующих в плазме: электроны, ионы, нейтральные частицы в основном и возбужденных состояниях, при этом роль электронной компоненты плазмы в иницировании реакций является определяющей.

Работы по плазменной конверсии метана в водород ведутся во многих странах [1–7]. Однако до сих пор не преодолены обнаруженные недостатки, сдерживающие создание промышленных технологий на основе термической плазмы и различных видов разряда: малый ресурс работы, высокие энергозатраты, влияние электродов на процессы в потоке, большая скорость обратных реакций [8–10].

Эти проблемы стимулировали поиск более удобного, управляемого и эффективного способа инициации плазмохимических реакций. В настоящей работе использован электронный пучок — поток электронов с энергией порядка нескольких килоэлектронвольт, источником которого является высоковольтная электронная пушка с полым катодом.

Эксперименты выполнены на стенде ВС-4 Института теплофизики СО РАН [11], дооснащенном форкамерой и состыкованной с ней электронной пушкой, эмитирующей пучок электронов вдоль оси струи. Принципиальная схема измерений приведена в верхней части рис. 1. На выходе форкамеры с кольцевым соплом 5 соосно с электронным пучком активирующей пушки 6 устанавливался кварцевый реактор — узкая протяжная труба 2, геометрические размеры которой подбирались так, чтобы обеспечить низкое давление на входе и торможение потока на выходе из реактора. Метан подавался 1 на переработку в виде сверхзвуковой струи, в которой создавалась электронно-пучковая плазма. Отбор пробы для анализа массового состава продуктов реакции производился с оси потока скиммером молекулярно-пучковой системы 3 непосредственно за выходным срезом реактора. Детектирование сформированного сверхзвукового молекулярного пучка осуществлялось монополярным масс-спектрометром МХ-7304 4 с модернизированной системой управления и регистрации масс-спектров.

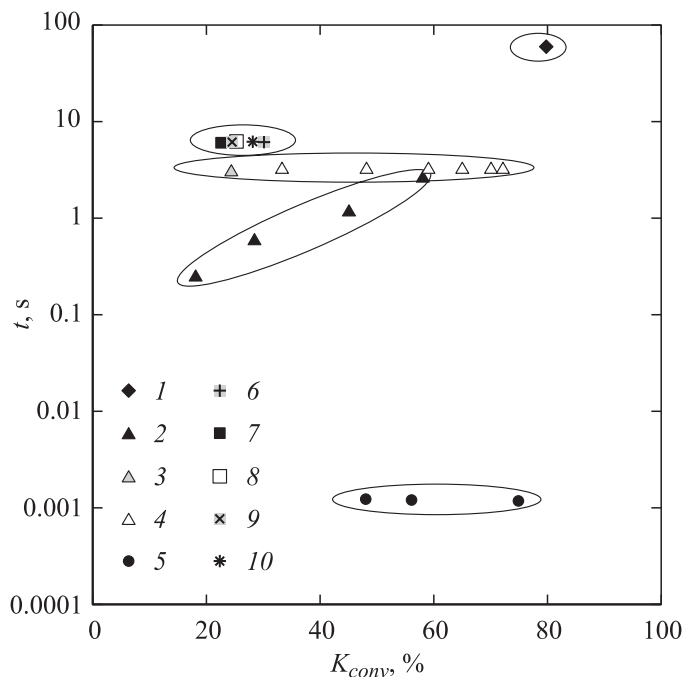
Использование для инициации химических реакций сочетания сверхзвуковой струи с высокоэнергетическим электронным пучком обусловлено тем, что, во-первых, функция распределения энергий электронов в реакторе существенно сдвинута в сторону больших энергий по



**Рис. 1.** Принципиальная схема измерений и пример результатов переработки метана в водород при электронно-пучковой активации: 1 — подача рабочей смеси, 2 — реактор, 3 — генератор молекулярного пучка, 4 — датчик масс-спектрометра, 5 — кольцевое сопло, 6 — электронная пушка.

сравнению с разрядной плазмой, и, во-вторых, резкое падение плотности в струе обеспечивает „запирание“ обратных реакций, ведущих к уменьшению концентрации образующихся продуктов плазмохимической реакции.

Пример результатов измерений в потоках чистого метана приведен в нижней части рис. 1. Сравняется соотношение интенсивностей ионных пиков (доля в процентах)  $C$ , зарегистрированных с помощью масс-спектрометра в активируемом (I — электронная пушка включена) и нейтральном (II — электронного пучка нет) потоках. Включение пучка электронов приводит к падению интенсивности пика иона метана ( $m/e = 16 - \text{CH}_4^+$ ) и продуктов его диссоциативной ионизации ( $m/e = 15 - \text{CH}_3^+$ ,  $14 - \text{CH}_2^+$ ,  $13 - \text{CH}^+$ ,  $12 - \text{C}^+$ ) при одновременном возрастании пика иона молекулярного водорода ( $m/e = 1 - \text{H}_2^+$ ).



**Рис. 2.** Данные по времени пребывания газа в реакторе при различных способах конверсии: 1 — паровая конверсия, 2 — стримерный разряд [12], 3 — барьерный разряд [13], 4 — барьерный разряд [14], 5 — настоящая работа, 6 — СВС-катализаторы [15], MgO, 7 — то же, LaCaB<sub>6</sub>-MgO, 8 — то же, SmCaB<sub>6</sub>-MgO, 9 — то же, LaBaB<sub>6</sub>-MgO, 10 — то же, LaCaB<sub>6</sub>-MgO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NaCl.

При оптимальном соотношении между плотностями газового и электронного потоков в зоне активации достигнуты значения коэффициента конверсии метана в водород  $K_{conv} = 0.9 \div 0.95$  при коэффициенте использования метана до  $K_{use} = 0.5$ . Использование комбинации „сверхзвуковая струя–электронный пучок“ позволило при сравнимых степенях конверсии метана обеспечить, даже по сравнению с другими типами разряда, рекордно высокую скорость протекания реакции. Сравнение времени пребывания газа в реакторе  $t$  для различных способов конверсии в зависимости от коэффициента конверсии  $K_{conv}$  приведено на

рис. 2. Электронно-пучковая активация плазмохимических процессов в реакторе приводит к сдвигу функции распределения энергий вторичных электронов и в результате к возрастанию продуктивности реактора. Ион-молекулярные процессы, протекающие в такой плазме, свободны от влияния электродов, стенок и фонового газа. При этом высокая эффективность процесса сопровождается низкими (ниже 1 килоджоуля на грамм) энергозатратами на конверсию метана. Обеспечивается также возможность независимо варьировать как параметры струи, так и параметры электронного пучка и, следовательно, разряда в потоке с целью управления протеканием химических реакций и получения определенного продукта.

Таким образом, разработанная нами концепция позволяет создавать компактные устройства для переработки природного и нефтяного попутного газа. При изменении параметров в зоне реакции мы имеем возможность варьировать состав сопутствующих образованию водорода веществ от чистого углерода, выпадающего в виде сажи, до тяжелых жидких гидрокарбонатов. Разработка может быть использована для создания генератора водорода на автомобилях и электромобилях на топливных элементах.

## Список литературы

- [1] Bromberg L., Cohn D.R., Heywood J. et al. // Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Meeting. August 2002.
- [2] Supat K., Chavadej S., Lobban L.L. et al. // Energy & Fuels. 2003. V. 17. P. 474–481.
- [3] Fincke J.R., Anderson R.P., Hyde T. et al. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2002. V. 22. N 1. P. 105–136.
- [4] Zou J.-J., Zhang Y.-P., Liu C.-J. et al. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. V. 23. N 1. P. 69–82.
- [5] Yun Yang // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. V. 23. N 2. P. 283–296.
- [6] Yao S.L., Suzuki E., Meng N. et al. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2002. V. 22. N 2. P. 225–237.
- [7] Deminsky M., Jivotov V., Potapkin B. et al. // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. N 3. P. 413–418.
- [8] Ruzinska E., Kurdel M., Morvova M. // Proc. HAKONE-5. Milovy (Czech Republic). 1996. P. 290–294.
- [9] Kozlov K.V., Michel P., Wagner H.-E. // Proc. HAKONE-6. Corc (Ireland). 1998. P. 78–82.

- [10] *Thanyachotpaiboon K., Chavadej S., Caldwell T.A. et al. // AIChE Journal. 1998. V. 44. N 10. P. 2252–2257.*
- [11] *Зарвин А.Е., Шарафутдинов Р.Г. // Динамика разреженных газов. Новосибирск: Изд-во ИТ СО РАН, 1976. С. 19–37.*
- [12] *Gordon C.L., Lobban L.L., Mallinson R.G. // Advances in Hydrogen Energy / Ed. by Padro and Lau. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. P. 57–67.*
- [13] *Zhou L.M., Xue B., Kogelschatz U. et al. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1998. V. 18. N 3. P. 375–393.*
- [14] *Liu C.-J., Xue B., Eliasson B. et al. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2001. V. 21. N 3. P. 301–310.*
- [15] *Григорян Э.А., Мержанов А.Г. // Наука производству. 1998. № 3. С. 30–41.*