

03;04

Исследование стимулирования барьерным разрядом плазмохимических реакций

© В.Е. Маланичев^{1,2}, М.В. Малашин¹, С.И. Мошкунов¹,
С.В. Небогаткин¹, В.Ю. Хомич¹, В.М. Шмелев²

¹ Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

E-mail: mve.191@gmail.com

Поступило в Редакцию 22 декабря 2016 г.

Исследовано стимулирование барьерным разрядом реакций на примере реакции окисления метана кислородом воздуха до смеси монооксида углерода и водорода. В плазмохимическом реакторе экспериментально продемонстрирована возможность увеличения количества синтез-газа на выходе с помощью предварительной обработки исходной смеси плазмой. Исходной являлась смесь воздуха и метана при атмосферном давлении в соотношении 7:1. Состав выходного газа был измерен с помощью хроматографа. Показано, что при обработке разрядом количество синтез-газа на выходе из реактора увеличивается на 15%. Селективность реакции по водороду и монооксиду углерода увеличилась на 3.2 и 6.5% соответственно.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.10.44615.16613

Синтез-газ представляет собой смесь монооксида углерода и водорода. Его применяют в процессах синтеза метанола, гидроформилирования и в процессе Фишера–Тропша для синтеза синтетического топлива и масла [1,2].

Существует несколько способов получения синтез-газа: паровая конверсия метана, углекислотная конверсия метана, парциальное (иногда называется частичное) окисление метана кислородом, газификация каменного угля. Также существуют технологии получения синтез-газа из биомассы и твердых бытовых отходов [1–5].

Было подсчитано, что при производстве метанола, аммиака и при синтезе Фишера–Тропша около 60–70% от стоимости всего процесса связано с образованием синтез-газа [6]. Снижение затрат на производство синтез-газа будет иметь непосредственное влияние на общую стоимость этих процессов.

В настоящей работе изучается получение синтез-газа путем частичного окисления метана (1), так как такой метод имеет ряд преимуществ, таких как экзотермическая реакция, в результате которой получаем смесь оксида углерода и молекулярного водорода в соотношении 1:2 соответственно (такое соотношение необходимо для дальнейших химических процессов), и отсутствие коррозии узлов установки (которая неизбежна при паровой конверсии):

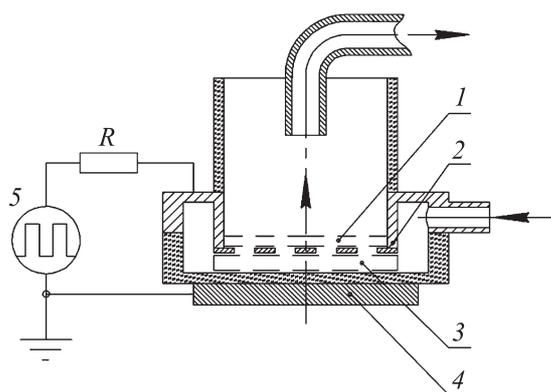


В настоящее время для увеличения эффективности частичного окисления метана применяют родиевые или платиновые катализаторы [7–9]. В таких условиях достигается селективность реакции по водороду (S_{H_2}) от 25 до 85% и селективность по монооксиду углерода (S_{CO}) от 70 до 96%. Недостатком такого метода является высокая цена катализаторов и их быстрая деградация.

Руководствуясь теоретическими предпосылками, можно утверждать, что с помощью предварительной обработки исходной смеси возможно повысить выход и селективность синтез-газа [10]. В различных плазмохимических реакторах (ПХР) были получены значения селективности по водороду (S_{H_2}) от 15 до 60% и оксиду углерода (S_{CO}) от 35 до 80% [11–13].

В экспериментах нами использовалась плазма барьерного разряда с диэлектриком (ДБР), так как она является неравновесной. В таком разряде проводить физико-химические реакции более эффективно, чем в равновесной плазме, так как активация исходного газа происходит с помощью электронов, обладающих высокими энергиями. Также в рассматриваемом устройстве обработанный газ, не успев вернуться в исходное состояние, попадает в зону горения по причине того, что зона обработки плазмой и зона горения близко расположены.

В экспериментах использовался ПХР с плоскопараллельной конфигурацией электродов (см. рисунок). Верхний электрод 2 был выполнен в виде стальной сетки диаметром 52 mm, нижний, заземленный электрод 4 сплошной. Электроды разделял диэлектрик (выполненный из стекла) толщиной 2 mm и воздушный зазор 3 величиной 1.5 mm. В реактор подавалась смесь воздуха и метана в соотношении 7:1. Суммарный расход газа составлял 6.9 l/min. Исходный газ проходил предварительную обработку разрядом в области 3 и далее, проходя через сеточный электрод, попадал в зону горения 1. Инициация



Экспериментальная установка: 1 — зона горения; 2 — сеточный электрод; 3 — разрядный промежуток; 4 — заземленный электрод; 5 — высоковольтный источник; R — токоограничивающий резистор.

горения производилась путем воспламенения смеси на выходе из реактора, далее фронт пламени перемещался к сеточному электроду 2, и в дальнейшем самоподдерживающийся процесс горения происходил вблизи сеточного электрода. Химический состав выходного потока измерялся с помощью хроматографа марки МЗ700, который имел три параллельных аналитических канала, что позволяло одновременно анализировать все компоненты газа. Хроматограф был 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 НО-PLOT Al_2O_3/KCl .

К сеточному электроду прикладывались прямоугольные высоковольтные импульсы с амплитудой 10.5 kV, длительностью $60 \mu s$ с частотой 4 kHz. Импульсы формировались с помощью специального генератора 5 [14,15].

Анализ состава выходного газа производился для трех различных режимов: окисление метана без предварительной обработки плазмой ДБР (режим 1); частичное окисление метана с предварительной обработкой плазмой ДБР (режим 2); частичное окисление метана плазмой ДБР без процесса горения (режим 3).

Результаты измерения состава газа и расчета селективностей

Компонент / Селективность	Исходный состав газа	Режим 1	Режим 2
O ₂ , vol.%	17.5 ± 0.1	2.3 ± 0.4	2.2 ± 0.6
CH ₄ , vol.%	12.3 ± 0.4	0.0	0.0
CO ₂ , vol.%	0.1 ± 0.1	7.3 ± 0.5	6.7 ± 0.3
CO, vol.%	0.0	5.2 ± 0.4	6.0 ± 0.4
H ₂ , vol.%	0.0	5.5 ± 0.4	6.3 ± 0.4
S _{H₂} , %	–	22.4 ± 2.4	25.6 ± 2.5
S _{CO} , %	–	42.3 ± 4.7	48.8 ± 4.8

Селективность H₂ и CO рассчитывалась как

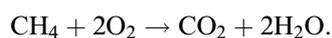
$$S_{H_2} = \frac{V_{obt.H_2}}{2V_{conv.CH_4}} \cdot 100,$$

$$S_{CO} = \frac{V_{obt.CO}}{V_{conv.CH_4}} \cdot 100.$$

В реакторе был реализован мультиканальный режим горения ДБР [16]. Характерное значение амплитуды пикового тока составляло 8 А, энергия, вкладываемая в разряд, 3 мДж. Значение средней мощности, вкладываемой в плазму, составляло 25 Вт.

Результаты измерения состава газа и расчет селективностей представлены в таблице. В этой таблице не указан состав выходного газа в режиме 3, так как различий между исходным газом и газом на выходе не было обнаружено.

Из таблицы видно, что в обоих режимах количество CO₂ увеличивается по сравнению с исходным составом. Это указывает на присутствие реакции полного окисления метана



Также можно отметить, что, когда исходный газ предварительно обрабатывается плазмой, выход CO₂ уменьшается на 0.6 vol.%, а количество CO и H₂ увеличивается на 1.8 vol.% каждый. Расчет селективности

показал, что S_{H_2} , S_{CO} при втором режиме возросли на 3.2 и 6.5% соответственно.

Принимая во внимание вышесказанное, можно сделать вывод, что после предварительной обработки исходного газа плазмой ДБР количество синтез-газа на выходе из ПХР увеличилось, что связано с активацией исходной смеси плазмой путем наработки химически активных частиц в газе.

Исследовалось стимулирование барьерным разрядом реакций на примере стимулирования реакции парциального окисления метана в ПХР. Рассматривалось три режима работы: когда предварительно исходный газ обрабатывается плазмой ДБР и далее поступает в зону горения, когда предварительно не обрабатывается и когда окисление происходило в плазме без процесса горения. В последнем случае выход синтез-газа не зафиксирован, но в режиме горения, когда газ предварительно был обработан плазмой, количество синтез-газа увеличилось по сравнению с режимом без предварительной обработки на 15%. Селективность реакции по водороду и монооксиду углерода увеличилась на 3.2 и 6.5% соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60194 „мол_а_дк“.

Список литературы

- [1] *Bharadwaj S.S., Schmidt L.D.* // Fuel Proc. Technol. 1995. V. 42. N 2. P 109.
- [2] *Satterfield C.N.* Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. New York: McGraw-Hill, 1991.
- [3] *van den Oosterkamp P.F., van den Brink R.W.* Synthesis Gas Generation–Industrial. Wiley: Encyclopedia of Catalysis, 2010.
- [4] *Рутберг Ф.Г., Гончаренко Р.Б., Кумкова И.И., Сафронов А.А.* // Известия Российской академии наук. Энергетика. 2015. № 4. С. 104.
- [5] *Рутберг Ф.Г., Братцев А.Н., Кузнецов В.А.* и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 17. С. 1.
- [6] *Haggin J.* // Chem. Eng. News. 1992. V. 70. N 17. P. 33.
- [7] *Neumann D., Veser G.* // AIChE J. 2005. V. 51. N 1. P. 210.
- [8] *Enger B.C., Lodeng R., Holmen A.* // Appl. Catal. A: General. 2008. V. 346. N 1. P. 1.
- [9] *Lyubovskiy M., Roychoudhury S., LaPierre R.* // Catal. Lett. 2005. V. 99. N 3. P. 113.

- [10] *Kado S., Urasaki K., Sekine Y., Fujimoto K.* // *Fuel*. 2003. V. 82. N 11. P 1377.
- [11] *Hwang N., Cha M., Lee D.* et al. // *Proc. ISNTPT-6*. 2008. P. 95.
- [12] *Nozaki T., Abe S., Moriyama S.* et al. // *Japan. J. Appl. Phys.* 2015. V. 54. P. 1.
- [13] *Bie C.D., Dijk J., Bogaerts A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. N 39. P. 22331.
- [14] *Малашин М.В., Мошкуннов С.И., Хомич В.Ю.* // *Прикладная физика*. 2010. № 5. С. 102.
- [15] *Khomich V.Yu., Malashin M.V., Moshkunov S.I.* et al. // *IEEE Transact. Plasma Sci.* 2014. V. 42. N 10. P. 3314.
- [16] *Khomich V.Yu., Malanichev V.E., Malashin M.V., Moshkunov S.I.* // *IEEE Transact. Plasma Sci.* 2016. V. 44. N 8. P. 1349.