

04.1

## Плазмолиз метана при помощи высокочастотного плазмотрона

© А.В. Водопьянов<sup>1</sup>, Д.А. Мансфельд<sup>1,2</sup>, С.В. Синцов<sup>1,2</sup>, Р.А. Корнев<sup>2</sup>, Е.И. Преображенский<sup>1</sup>,  
Н.В. Чекмарев<sup>1</sup>, М.А. Ремез<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: avod@ipfran.ru

Поступило в Редакцию 4 октября 2022 г.

В окончательной редакции 12 октября 2022 г.

Принято к публикации 13 октября 2022 г.

Экспериментально исследована возможность конверсии метана в водород при помощи высокочастотного индукционного плазмотрона атмосферного давления. Исследованы зависимости степени конверсии метана и скорости наработки водорода от условий процесса. Продемонстрировано, что степень конверсии метана в водород может достигать значений, близких к 100%.

**Ключевые слова:** плазмолиз метана, высокочастотный плазмотрон, водород.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.23.53950.19383

В настоящее время водород признан одним из самых чистых энергоносителей будущего, который можно будет использовать в качестве сырья для производства химических веществ или в качестве топлива для энергетических систем. В связи с этим значительный интерес вызывают способы производства водорода, свободные от выбросов парниковых газов. Одним из таких способов может оказаться пиролиз метана в плазме (плазмолиз) [1–4]. Ранее плазмолиз метана при помощи дуговых плазмотронов рассматривался как способ получения ацетилена, демонстрировалась высокая степень конверсии [5,6]. Кроме того, плазмолиз метана рассматривался как способ получения углеродных нанопорошков и углеродных нанотрубок [7,8].

Среди разрядов атмосферного давления дуговые разряды обладают максимальной эффективностью преобразования электроэнергии в энтальпию газа [9,10]. Но ограниченные в пространстве токовые каналы не позволяют рассчитывать на 100% степень конверсии метана, часть газа может проходить через более холодные области. Скользящая дуга [11] или барьерный разряд [12] также не обладают однородностью параметров газового потока. В настоящей работе для конверсии метана предлагается использовать высокочастотный (ВЧ) плазмотрон, в котором можно создать однородный поток горячего газа с необходимыми параметрами для полной конверсии метана. Равновесная диссоциация метана начинается примерно при 500°C и становится полной к 1000°C. Равновесные продукты между 1000 и 2500°C представляют собой твердый углерод и молекулярный водород. Зависимость равновесного состава от температуры приведена на рис. 1. Расчет проводился при помощи программного комплекса TEPRA [13]. В плазмотронах в качестве плазмообразующего газа чаще всего используют аргон. Принимая во внимание характерную для ВЧ-плазмотрона температуру аргона в центре плазмы 8000 К и среднemasсовую температуру

всего потока аргона 4000–5000 К, получаем, что для нагрева метана до 1300–2500 К необходим поток аргона, превосходящий поток метана в 3–12 раз.

Экспериментальное исследование плазмолиза метана при помощи ВЧ-плазмотрона проводилось на установке, схематично изображенной на рис. 2. Источником ВЧ-излучения является генератор на основе лампы ГУ23-А с мощностью до 60 кВт и частотой 5.28 МГц. ВЧ-излучение возбуждало и поддерживало разряд в плазмотроне с вихревой стабилизацией газового потока. Диаметр кварцевой трубы плазмотрона составлял 90 мм, использовался четырехвитковый медный водоохлаждаемый индуктор. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон марки вч (99.99%). Устойчивая работа ВЧ-плазмотрона была возможна в широком диапазоне параметров: напуск плазмообразующего газа 2–20 м<sup>3</sup>/ч, мощность 2–40 кВт. Напуск метана осуществлялся в нижней части плазменного факела при помощи трех симметрично расположенных сопел. Напуск газов контролировался при помощи поплавковых ротаметров. Разложение метана и остывание смеси про-

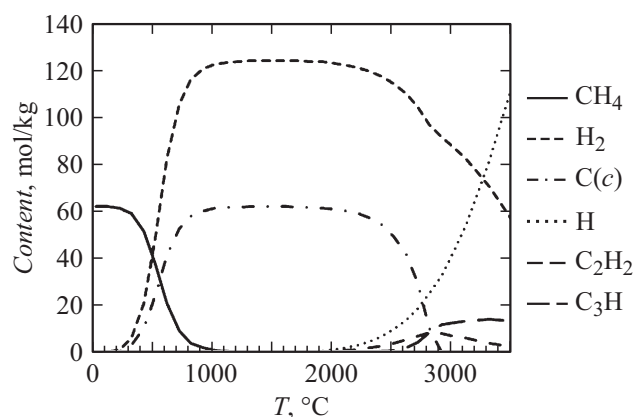


Рис. 1. Диаграмма равновесного состава метана.

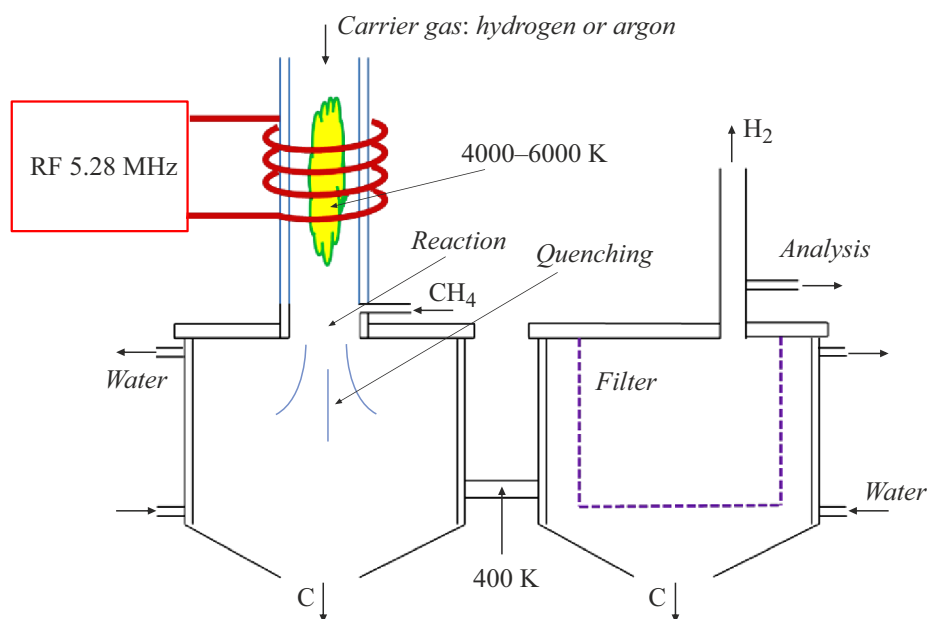


Рис. 2. Схема установки пиролиза метана.

исходило в реакторе. В значительной мере остывший газ далее поступает в фильтр. Реактор и фильтр представляют собой герметичную цилиндрическую камеру с водоохлаждаемыми стенками, конусообразным дном и герметичным сборником твердофазных продуктов. В фильтре использовано высокотемпературное фильтровальное полотно марки ФНИ-3. Далее полностью очищенный от твердых фракций газ выводится из системы. В процессе экспериментов непрерывно проводились измерения объемных долей метана, водорода, кислорода, углекислого и угарного газов при помощи газоанализатора ТЕСТ-1. Также для детального исследования и дополнительного контроля производился отбор проб для дальнейшего анализа методом хромато-масс-спектрометрии [14]. Для контроля работы установки непрерывно проводилось измерение значений мощности, поглощенной в охлаждаемых контурах плазмотрона, реактора и фильтра.

В процессе измерения степени разложения в каждом режиме работы установки состав газа анализировался непрерывно, а эксперимент был организован по следующей схеме. После продувки системы аргоном зажигался ВЧ-разряд. После этого в систему подавался метан с заданным потоком; при определенной мощности плазмотрона проводились измерения состава газа на выходе из системы. Время установления стационарного распределения по компонентам в выходящем потоке составляло около 3 min. Далее изменялась мощность нагрева, измерения проводились при нескольких уровнях мощности. Затем нагрев выключался и проводился анализ состава газа без нагрева. После этого подача метана прекращалась и вся система вновь продувалась аргоном. Таким образом, проводились измерения при фиксированной подаче газов при нескольких мощностях

нагрева. Затем весь цикл измерений повторялся при другом соотношении аргона и метана.

Результатом измерения является объемное процентное содержание каждого газа (метана и водорода) в выходящем потоке в зависимости от мощности нагрева. В случае отсутствия ВЧ-нагрева (без плазмы) измеренное процентное содержание метана  $I_{\text{CH}_4}^0$  определяется подаваемыми газами:  $I_{\text{CH}_4}^0 = Q_{\text{CH}_4} / (Q_{\text{CH}_4} + Q_{\text{Ar}})$ , где  $Q_{\text{CH}_4}$  и  $Q_{\text{Ar}}$  — объемные расходы подаваемых в плазмотрон метана и аргона соответственно. В отсутствие плазмы водород на выходе отсутствует ( $I_{\text{H}_2}^0 = 0$ ).

При включенном ВЧ-нагреве (с плазмой) часть метана преобразуется в водород и сажу, а полный поток газа на выходе увеличивается. На выходе из системы регистрируются процентное содержание метана  $I_{\text{CH}_4}^1$  и процентное содержание водорода  $I_{\text{H}_2}^1$ . Для вычисления полного потока выходящего газа предполагаем, что весь прореагировавший метан преобразуется в водород. Полный поток газа  $Q_{\text{out}} = Q_{\text{Ar}} / (1 - I_{\text{CH}_4}^1 - I_{\text{H}_2}^1)$ . Степень разложения метана вычислялась по формуле  $\eta_{\text{CH}_4} = 1 - I_{\text{CH}_4}^1 Q_{\text{out}} / Q_{\text{CH}_4}$ . Максимальный тепловой КПД (около 50%) достигается при мощности 10–20 kW и расходе плазмообразующего газа более 5 m<sup>3</sup>/h. Дальнейшее повышение мощности приводит к плавному снижению теплового КПД плазмотрона данной конструкции. Для различных значений заданной мощности плазмотрона находились оптимальные величины потока плазмообразующего газа и соотношения  $Q_{\text{CH}_4} / Q_{\text{Ar}}$ . На рис. 3 приведены зависимости степени конверсии метана (a) и потока водорода на выходе из реактора (b) от потока метана на входе в систему при близких к оптимальным по мощности и расходу плазмообразующего газа режимах работы плазмотрона. Повышение мощности

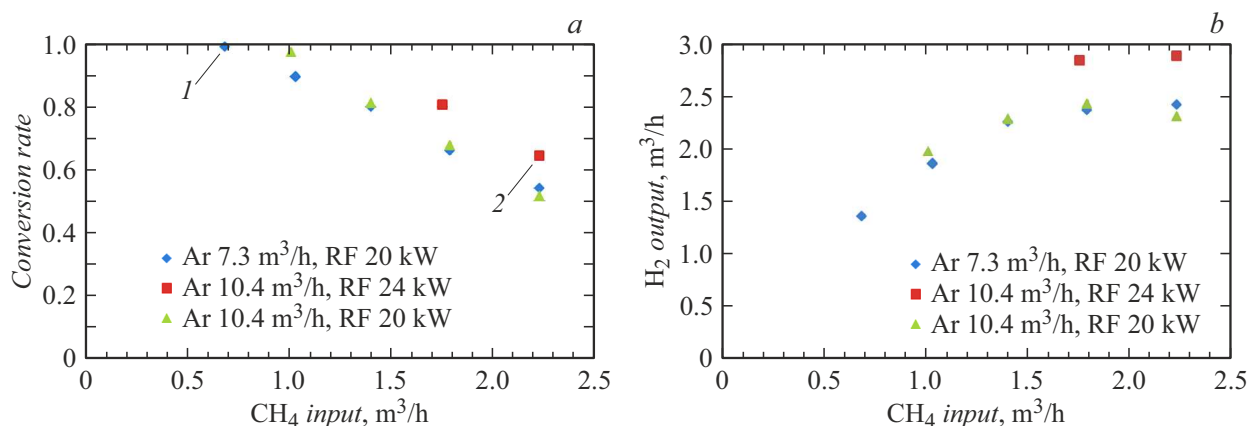


Рис. 3. Степень конверсии (а) и поток водорода на выходе системы (б) в зависимости от потока метана.

приводит к увеличению среднemasовой энтальпии плазмообразующего газа, поэтому степень конверсии метана становится выше. В то же время изменение потока плазмообразующего газа в пределах 5–10 м<sup>3</sup>/h не приводит к существенным изменениям степени конверсии метана. Снижая поток метана, можно найти соотношение  $\frac{Q_{\text{CH}_4}}{Q_{\text{Ar}}}$ , при котором  $\eta_{\text{CH}_4} = 1$ , а повышая подаваемый поток метана, можно добиться больших значений потока водорода на выходе, но при меньшей степени конверсии. При этом затраты энергии на производство водорода оказываются существенно (в 1.8 раза) ниже, чем в случае с конверсией 100%. Погрешность измерения степени конверсии метана и величины потока водорода составляет в данных измерениях около 5% и определяется в основном точностью измерений оптических ячеек газового анализатора ТЕСТ-1, в том числе „уходом нуля“ за время проведения серии измерений.

Для верификации полученных данных в наиболее интересных режимах работы производился отбор проб с последующим анализом состава газа при помощи хромато-масс-спектрометрии. Так, в режиме, соответствующем 100% конверсии метана (отмечено цифрой 1 на рис. 3, а), состав газа на выходе: Н<sub>2</sub> — 15.6%, СН<sub>4</sub> — 0.3%, С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> — 1.1%, Ar — 83%. В режиме, соответствующем максимальному потоку водорода (отмечено цифрой 2 на рис. 3, а), состав газа следующий: Н<sub>2</sub> — 20.1%, СН<sub>4</sub> — 3.2%, С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> — 1.5%, Ar — 75.2%. Данные хромато-масс-спектрометрии подтверждают измерения, сделанные при помощи газоанализатора на основе оптических ячеек.

В результате экспериментальных исследований продемонстрирована возможность прямой конверсии метана в водород при помощи плазмы ВЧ-разряда. Показано, что степень конверсии метана в водород может достигать значений, близких к 100%. Увеличивая поток метана, можно добиться существенно большей производительности по водороду (в 1.8 раза) при тех же энергозатратах.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность А.Ю. Созину за помощь в проведении диагностики газов, А.В. Самохину и Н.В. Алексею за интерес к работе и полезные замечания.

## Финансирование работы

Работа проводилась при финансовой поддержке ООО „Востек“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] C. Guéret, M. Daroux, F. Billaud, Chem. Eng. Sci., **52** (5), 815 (1997). DOI: 10.1016/S0009-2509(96)00444-7
- [2] G. Chen, X. Tu, G. Homm, A. Weidenkaff, Nat. Rev. Mater., **7** (5), 333 (2022). DOI: 10.1038/s41578-022-00439-8
- [3] G. Fau, N. Gascoin, P. Gillard, J. Steelant, J. Anal. Appl. Pyrolys., **104**, 1 (2013). DOI: 10.1016/j.jaap.2013.04.006
- [4] A.I. Pushkarev, A.M. Zhu, X.S. Li, R.V. Sazonov, High Energy Chem., **43** (3), 156 (2009). DOI: 10.1134/S0018143909030023
- [5] L. Polak, Pet. Chem. U.S.S.R., **7** (2), 136 (1967). DOI: 10.1016/0031-6458(67)90032-9
- [6] I.V. Bilera, Yu.A. Lebedev, Pet. Chem., **62** (4), 329 (2022). DOI: 10.1134/S0965544122010145
- [7] J.R. Fincke, R.P. Anderson, T.A. Hyde, B.A. Detering, Ind. Eng. Chem. Res., **41** (6), 1425 (2002). DOI: 10.1021/ie010722e
- [8] M. Gautier, V. Rohani, L. Fulcheri, Int. J. Hydrogen Energy, **42** (47), 28140 (2017). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.021
- [9] М.Ф. Жуков, *Электродуговые нагреватели газа (плазмотроны)* (Наука, М., 1973).
- [10] O.V. Penkov, M. Khadem, W.-S. Lim, D.-E. Kim, J. Coat. Technol. Res., **12** (2), 225 (2015). DOI: 10.1007/s11998-014-9638-z

- [11] A. Fridman, S. Nester, L.A. Kennedy, A. Saveliev, O. Mutaf-Yardimci, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **25** (2), 211 (1999). DOI: 10.1016/S0360-1285(98)00021-5
- [12] A.H. Khoja, M. Tahir, N.A.S. Amin, *Energy Convers. Manag.*, **183**, 529 (2019). DOI: 10.1016/j.enconman.2018.12.112
- [13] Б.Г. Трусов, *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение*, № 2, 240 (2012).
- [14] А.Ю. Созин, В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, А.П. Котков, Н.Д. Гришнова, А.И. Скосырев, Г.В. Пушкарев, *Журн. аналитической химии*, **76** (5), 387 (2021). DOI: 10.31857/s0044450221030129 [A.Yu. Sozin, V.A. Krylov, O.Yu. Chernova, T.G. Sorochkina, A.P. Kotkov, N.D. Grishnova, A.I. Skosyrev, G.V. Pushkarev, *J. Anal. Chem.*, **76** (5), 535 (2021). DOI: 10.1134/S1061934821030126].