

PACS numbers: 81.05.U-, 81.07.De, 81.15.Gh, 81.16.Hc, 82.33.Xj, 88.30.R-, 88.30.rh

## **Получение углеродного наноматериала и водорода при совмещённом действии на природный газ плазмы СВЧ-разряда и металлического катализатора**

А. Г. Жерлицын, В. П. Шиян, В. С. Косицын, Ю. В. Медведев\*,  
С. И. Галанов\*, О. И. Сидорова\*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
просп. Ленина, 30,  
634050 Томск, Россия*

*\*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
просп. Ленина, 36,  
634050 Томск, Россия*

Представлены результаты экспериментальных исследований конверсии природного газа в углеродный наноматериал (УНМ) и водород при совмещённом воздействии на природный газ плазмы СВЧ-разряда атмосферного давления и металлического катализатора. Показано, что при данном способе реализации процесса возрастают степень конверсии (до 70%), выход водорода и УНМ, в том числе углеродных нанотрубок (УНТ) до 70%. Приведены описание конструкции и параметры микроволнового плазмохимического реактора, реализующего новый способ получения УНМ и водорода из углеводородного сырья.

Представлено результати експериментальних досліджень конверсії природного газу у вуглецевий наноматеріал (ВНМ) і водень при суміщеному впливі на природний газ плазми СВЧ-розряду атмосферного тиску та металевого катализатора. Показано, що при такому способі реалізації процесу зростає ступінь конверсії (до 70%), вихід водню й ВНМ, в тому числі вуглецевих нанотрубок (ВНТ) до 70%. Наведено опис конструкції та параметри мікрохвильового плазмохемічного реактора, що реалізує новий спосіб одержання ВНМ та водню з углеводневої сировини.

The results of experimental investigations of the natural-gas conversion into carbon-based nanomaterial (CNM) and hydrogen at combined effect of both the microwave-discharge plasma of atmospheric pressure and the metallic catalyst on the natural gas are presented. As shown, at this method of the process realization, the conversion degree grows up to 70%, hydrogen and CNM yield including carbonic nanotubes (CNT) grows up to 70%. The construction description and parameters of the microwave plasma-chemical re-

actor realizing this new method of fabrication of CNT and hydrogen from hydrocarbon raw material are presented.

**Ключевые слова:** природный газ, СВЧ-разряд, плазма, водород, углеродный наноматериал.

*(Получено 19 октября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

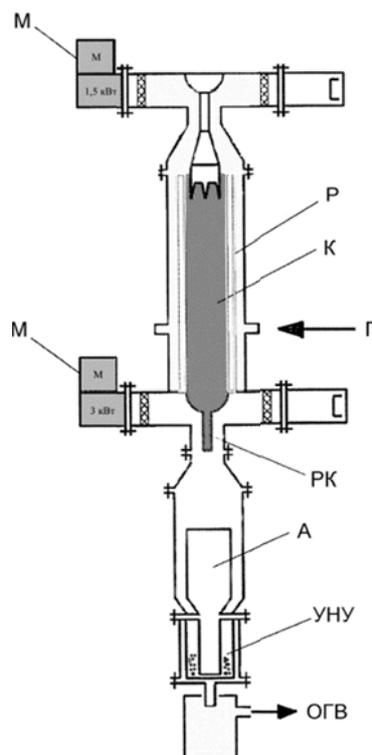
Одним из направлений глубокой переработки углеводородного сырья является конверсия природного газа ( $\text{CH}_4 = 95\text{--}97\%$ ) в углерод и водород. Среди многих существующих в настоящее время способов реализации данного процесса особое внимание обращает на себя использование плазмы СВЧ-разряда. Как отмечается в работе [1] данный тип разряда позволяет осуществлять ряд эндотермических плазмохимических процессов с высокой энергетической эффективностью. В частности, в [2] рассмотрен процесс термического разложения метана на углерод и водород при воздействии микроволнового импульсно-периодического псевдокоронного разряда атмосферного давления на предварительно нагретый метан. Отмечено, что генерацией плазмой СВЧ-разряда химически активных частиц, способствующих разложению метана, обеспечивается ускорение реакции при воздействии разряда.

В настоящей работе рассматривается новый способ конверсии природного газа в водород и углерод, основанный на совмещённом воздействии на природный газ катализатора и СВЧ-поля [3]. Приводится описание плазмохимической установки, в которой реализован данный способ конверсии. Представлены результаты экспериментальных исследований конверсии природного газа в углеродный наноматериал (УНМ) и водород в плазме СВЧ-разряда атмосферного давления в микроволновом плазмохимическом реакторе.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальная установка для конверсии природного газа в углерод и водород реализована в соответствии со схемой (рис. 1).

Установка включает в себя: реактор, источники СВЧ-энергии, сборники углерода, систему фильтров. Реактор, основной элемент установки, выполнен двухкамерным. Одна из камер представляет собой цилиндр, выполненный из нержавеющей стали, в котором размещена радиопрозрачная труба диаметром 54 мм, длиной 360 мм с катализатором. Вторая камера (разрядная) представляет отрезок коаксиальной линии, переходящий в круглый волновод. В первой камере осуществляется нагрев катализатора, а в разрядной камере



**Рис. 1.** Схема установки. М — магнетрон; Р — реактор; К — катализатор; Г — вход газа; РК — разрядная камера; А — агломератор; УНУ — уловитель наночастиц углерода; ОГВ — выход остаточного газа и водорода.

поджигается необходимый для осуществления конверсии природного газа СВЧ-разряд. В отличие от традиционного высокотемпературного пиролиза метана в данной установке нагрев катализатора осуществляется СВЧ-энергией от магнетронного генератора с выходной мощностью 1,5 кВт на частоте 2450 МГц. Для контроля температуры катализатора по высоте камеры реактора выполнены 3 кварцевых окна. Контроль температуры осуществлялся с помощью пирометра типа «Кельвин» с пределами измерения 200–2000°C.

Подача природного газа осуществлялась в нижнюю часть камеры реактора, а подвод СВЧ-энергии, воздействующей на катализатор, организован сверху реактора посредством подстраиваемого волноводно-коаксиального перехода (ВКП). Посредством такого же ВКП осуществлен ввод СВЧ-энергии в разрядную камеру от второго магнетрона с выходной регулируемой мощностью до 3 кВт ( $f_p = 2450$  МГц) в режиме непрерывной генерации. При этом оба магнетрона установки с целью развязки каждого со своей нагрузкой и измерения уровня отражённой мощности подключены к нагрузкам через цир-

куляторы (на рисунке не показано). Для сбора продуктов плазмохимической реакции предусмотрены агломератор и система фильтров с циклонными уловителями наночастиц углерода.

Эндотермическая реакция (75 кДж/моль) разложения метана на водород и углерод  $\text{CH}_4 = \text{C}_T + 2\text{H}_2$  осуществлялась в описываемой установке следующим образом.

На первом этапе металлический катализатор (Fe, Ni, Mo, Ti, TiNi, AlNi) нагревается в реакторе с помощью СВЧ-энергии в токе азота до температур порядка 520–560°C за счет диссипативных потерь на катализаторе. Затем в реактор подавался холодный природный газ с расходом 0,05–1,0 м<sup>3</sup>/час, отключалась подача азота, включалась система формирования дополнительного разряда, типа тлеющего, для инициирования СВЧ-разряда, основанная на принципе отдельной подачи газов (азота и метана) в зону СВЧ-факела [4, 5], и зажигался СВЧ-разряд в разрядной камере. При этом происходило снижение температуры катализатора до значений 450–480°C в зависимости от расхода природного газа. О начале реакции свидетельствовало снижение температуры в реакторе и появление водорода в выходных газах. Одновременно велось визуальное наблюдение за ходом процесса через кварцевое окно разрядной камеры по свечению разряда и наличию потока углерода.

Наработанные продукты реакции за счет незначительного разряжения в системе транспортировались через ряд фильтров в сборники углерода.

Плазмохимическая конверсия метана, реализованная в установке, происходит, по нашему мнению, следующим образом. На разогретом катализаторе происходит предварительное возбуждение молекул метана и начало реакции образования непредельных углеводородов (этилена, ацетилена), которые газовым потоком транспортируются в разрядную камеру, где и осуществляется, собственно, плазмохимическая реакция. Факелом плазмы продукты реакции выносятся в постреакторное пространство.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе реализации разработанной технологии конверсии метана на основе совмещенного воздействия катализатора и плазмы СВЧ-разряда было показано, что при данных условиях возрастают степень конверсии (до 70%), выход водорода и углеродного наноматериала [6]. Параметры процесса конверсии природного газа и состав УНМ представлены в табл. 1. Состав УНМ и поперечный размер нанотрубок определялся на дифрактометре типа Shimadzu XRD6000.

Как видно из табл. 1, в состав УНМ входят углеродные нанотрубки с удельной поверхностью от 30 до 100 м<sup>2</sup>/г, аморфный углерод с удельной поверхностью 200–400 м<sup>2</sup>/г, а также в небольшом количе-

ТАБЛИЦА 1. Параметры процесса конверсии природного газа.

Состав катализатора	Конверсия метана, %	Концентрация $H_2$ , % об.	Содержание нанотрубок углерода и размер по о.к.р.		Содержание аморфного углерода, %
			%	нм	
TiNi	42,4	52,3	46,13	9,12	45,00
AlNi	15,8	28,3	33,14	10,57	55,00
Ni	79,5	84,9	56,51	7,12–14,92	21,24
Fe	54,5	69,4	78,24	3,70–12,40	4,04
Mo	77,6	84,6	24,91	26,26–37,22	64,89
Ti	27,9	43,4	23,05	5,8–11,6	67,00

ТАБЛИЦА 2. Типы образующихся нанотрубок и их размеры.

Состав катализатора	Многослойные, % (размер по о.к.р. нм.)	Однослойные, % (размер по о.к.р. нм.)	Луковичные, % (размер по о.к.р. нм.)
Ni	19,4 (14,9)	45,0 (7,8)	35,6 (7,1)
Fe	28,2 (12,40)	38,8 (7,3)	33,0 (3,7)
Mo	47,0 (26,3)	32,9 (37,2)	20,1 (37,2)

стве фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  (5–7%). Химический состав катализатора значительно влияет на количество образующихся нанотрубок, их соотношение и размер. Типы образующихся УНТ (многослойные, однослойные, луковичные) и их размеры представлены в табл. 2.

После выяснения роли и степени влияния плазмы СВЧ-разряда на эффективность процесса конверсии метана в результате исследований, выполненных на горячем и холодном катализаторе [6], был поставлен ряд экспериментов по оценке степени конверсии, энергетической эффективности, энергетической цены процесса в зависимости от расхода плазмообразующего газа и величины СВЧ-мощности, вводимой в разрядную камеру (удельного энергозатрата).

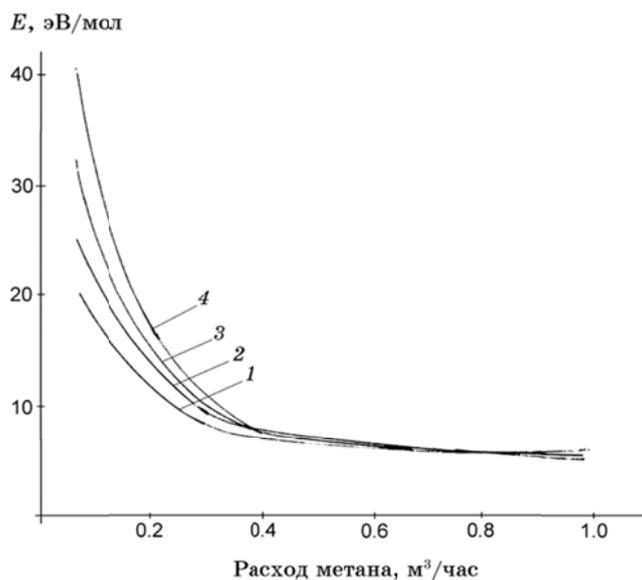
В экспериментах выходная мощность СВЧ-генератора варьировалась в пределах 0,9–2,5 кВт.

Расход газа в пределах от 0,05 м<sup>3</sup>/час до 1 м<sup>3</sup>/час. При данных показателях мощностей и расходов реализовался энергозатрат от 5 до 40 эВ/мол.

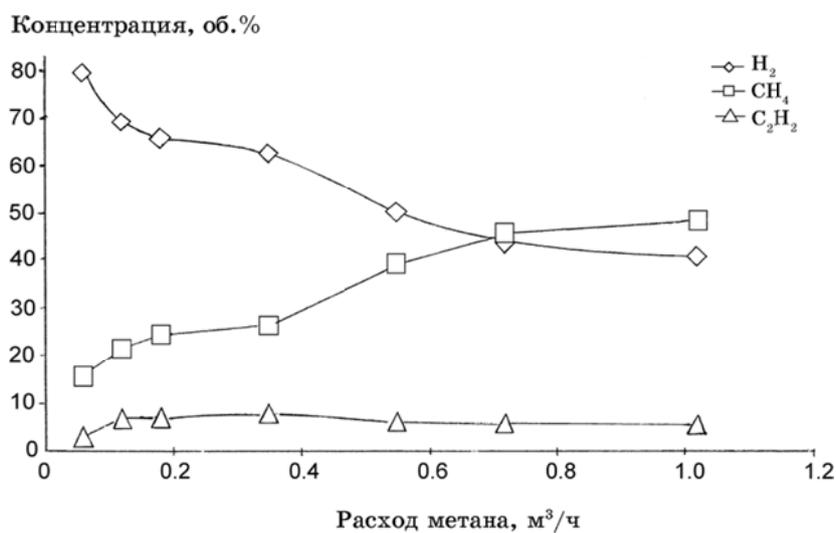
Эксперименты выполняли при атмосферном давлении. Степень конверсии метана определялась хроматографическим методом.

На рисунке 2 представлены экспериментальные зависимости удельного энергозатрата в расчете на 1 молекулу от расхода газа.

Отсюда видно, что при расходе порядка  $0,4 \text{ м}^3/\text{час}$  удельный энерговклад составляет величину около  $5 \text{ эВ}/\text{мол}$  для разных уровней мощности, вводимой в разряд. Эта величина одного порядка с



**Рис. 2.** Зависимость удельного энерговклада от расхода природного газа. 1 — 900 Вт; 2 — 1200 Вт; 3 — 1680 Вт; 4 — 2100 Вт.



**Рис. 3.** Зависимость объемной концентрации продуктов реакции от расхода природного газа.

теоретически минимальной «энергетической ценой» конверсии метана, соответствующей 1 эВ/мол, что подтверждает перспективность разработанной технологии и установки для конверсии метана с использованием СВЧ-разряда. Снижение энергетической эффективности процесса при высоких удельных энергозатратах (при малых расходах) предположительно можно объяснить расходом части энергии разряда на возбуждение продуктов конверсии метана. Данный вопрос требует выполнения дополнительных исследований.

На рисунке 3 представлены зависимости объемной концентрации продуктов плазмохимической реакции (метана, водорода, ацетилена) при переменных расходах. Как следует из этих результатов, при расходах от 0,6 м<sup>3</sup>/час и выше, представляющих практический интерес, выход по водороду составляет ≥ 40% об. При этом зафиксировано присутствие в продуктах реакции около 5% об. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в данной работе экспериментальные результаты подтвердили практическую целесообразность использования СВЧ-разряда атмосферного давления в комбинации с катализатором для реализации конверсии метана в водород и углерод.

Значительная концентрация водорода в выходных газах делает перспективным данный способ конверсии для получения как наноуглеродного материала, так и водорода в промышленных масштабах.

Создан достаточно эффективный микроволновый плазмохимический реактор непрерывного действия для конверсии природного газа в наноуглеродный материал и водород.

Реализованная в данной работе плазмохимическая технология конверсии природного газа создает предпосылки экономичного получения водорода и УНТ для целей водородной энергетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Русанов, А. А. Фридман, *Физика химически активной плазмы* (Москва: Наука: 1984).
2. А. И. Бабарицкий, Е. Н. Герасимов, С. А. Демкин, В. К. Животов, А. А. Книченик, Б. В. Потапкин, В. Д. Русанов, Е. Н. Резанцев, Р. В. Смирнов, Г. В. Шолин, *ЖТФ*, **70**, вып. 11: 36 (2000).
3. Ю. В. Медведев, А. Г. Жерлицын и др., *Способ получения углерода и водорода из углеводородного газа и устройство для его осуществления*: Патент РФ

- №2317943 (Опубл. 27.02.2008 г. Бюл. № 6).
4. Yu. D. Korolev, O. V. Frants, N. V. Landl, V. G. Geyman, A. G. Zherlitsyn, V. P. Shiyan, and Yu. V. Medvedev, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **37**, No. 12: 2298 (2009).
  5. А. Г. Жерлицын, Ю. В. Медведев, В. П. Шиян и др., *Устройство для плазмохимической конверсии углеводородного газа: Патент РФ № 2393988* (Опубл. 10.07.2010 г. Бюл. № 19).
  6. А. Г. Жерлицын, В. П. Шиян, Ю. В. Медведев, С. И. Галанов, О. И. Сидорова, *Изв. вузов. Физика*, № 11/2: 356 (2009).