

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-3-123-128>

УДК 661.961.6

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ

М. К. Скаков¹, Т. Р. Туленбергенов^{2,3}, И. А. Соколов^{2,3}, А. Ж. Миниязов², А. А. Агатанова^{2,3*}

¹ РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан

² Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

³ НАО «Университет имени Шакарима города Семей», Семей, Казахстан

* E-mail для контактов: agatanova@nnc.kz

В данной работе представлены результаты экспериментов по получению водорода с помощью пиролиза метана с применением сверхвысокочастотного (СВЧ) разряда на установке для прикладных исследований ПМ-6. Впервые получены результаты экспериментов по влиянию параметров установки (мощность СВЧ-разряда, соотношение газов) на эффективность конверсии природного газа в водород. Реализована технология получения водорода с использованием СВЧ-разряда с максимальной степенью конверсии метана до 82% и селективностью водорода до 15%. Результаты проведенных исследований получения водорода из метана в среде аргона с использованием СВЧ-разряда могут быть использованы в экспериментах по разложению метана с применением катализаторов для улучшения эффективности процесса разложения.

Ключевые слова: пиролиз, сверхвысокочастотный разряд, конверсия метана, углерод, селективность водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Выброс парниковых газов в атмосферу из-за непрерывного сжигания ископаемого топлива представляет серьезную угрозу глобального изменения климата. На сегодняшний день экологически безопасным кандидатом в качестве топлива является водород. Главная трудность использования водорода в качестве топлива считается его отсутствие в природе в чистом виде, поскольку он активно формирует ковалентные связи с другими атомами [1]. Таким образом, необходимо развивать экологически чистые и экономически выгодные методы получения водорода.

В зависимости от используемого сырья доступны широко распространённые методы получения водорода, такие как электролиз воды, пиролиз метана, паровая конверсия углеводородов, газификация угля и т.д. [2–3]. На данный момент в качестве сырья, для получения водорода, рассматриваются вода, уголь, нефть, природный газ и биомасса. В результате стоимость водорода формируется из следующих затрат: метод получения, стоимость и качеством сырья, суммы капитальных и эксплуатационных затрат на производство, объемы и условия поставок. Например, стоимость «зеленого» водорода обходится значительно дороже, чем производство «серого» водорода – получаемого из ископаемого топлива, т.к. для получения водорода таким методом нужна электрическая энергия. В результате КПД производства водорода электролизом воды составляет меньше 50%. В свою очередь, недостаток получения водорода из природного топлива – это выбросы в атмосферу большого количества диоксида углерода. Утилизация данного газа требует значительных капитальных и эксплуатационных расходов, тем самым существенно повышая стоимость конечного продукта. В ли-

тратуре было предложено множество решений, с целью получения водорода различными методами [4–8], которые позволяют преодолеть технические, экономические и экологические трудности для масштабного применения водорода как энергоносителя.

В настоящее время многочисленные исследования нацелены на изучение производства водорода путем расщепления природного газа без выделения в атмосферу вредных веществ. Например, получение водорода пиролизом метана с использованием возобновляемых источников энергии является экологически чистым методом. Расширение масштабов применения таких реакторов, увеличение их производительности и эффективности остается важной задачей. В связи с этим, пиролиз метана постепенно получает широкое промышленное применение. На сегодняшний день компания *Monolith Inc.* известна как первая компания по производству водорода и углерода пиролизом метана [9]. С 2012 года данная компания занимается производством водорода, аммиака и углеродной сажи в промышленном масштабе. Компания [10] также применяет технологию пиролиза метана, а углерод используют в качестве сырья в разных отраслях промышленности. Твёрдый углерод, полученный в результате разложения метана, может негативно влиять на процесс, но имеет применение в промышленности.

Твердый углерод нетоксичен, его легко хранить и применять в других отраслях. Например, можно использовать для получения синтетического графита, графена, фуллеренов, углеродных нанотрубок и применять в машиностроении и т.д. Помимо этого, применение углерода в электронике имеет огромный потенциал, т.к. он идеальный проводник, который может переносить электроны гораздо быстрее, чем

кремний. Таким образом, доходы от углерода могут снизить себестоимость производства водорода [11].

В коммерческих фирмах активно разрабатываются способы предотвращения накопления углерода в реакторах. Например, в компании [12] разработан импульсный реактор с повышенным потоком газа, в котором накопление углерода снижается турбулентностью. Также, в [13] используется дополнительное органическое вещество для активации образования углеродных нанотрубок. Это предотвращает отложение сажи на стенках реактора в виде нанодисперсного углерода.

Исследование процесса плазмохимического разложения метана является актуальной темой в научно-исследовательских работах, т.к. реакция пиролиза считается сложным процессом. Для разрыва химической связи между молекулами углерода и водорода необходимо большое количество энергии $\Delta H = +74,9$ кДж/моль [14]. Использование микроволновой энергии для генерации плазмы оказывается эффективным, доступным и относительно дешевым способом. По данным из литературы при конверсии метана с помощью СВЧ-разряда наблюдаются минимальные энергозатраты (0,9–1 эВ/мол) при степени разложения до 90% [15, 16]. В то время как в дуговом разряде энергозатраты составляют 14,3 эВ/моль [17]. Помимо этого, главным отличием пиролиза метана в СВЧ-разряде по сравнению с устоявшимися методами является:

- высокая энергоэффективность системы за счет высоких температур;
- высокая концентрация активных частиц в плазме (радикалов, возбужденных молекул, ионов), которая позволяет значительно увеличить скорость химической реакции [18].

Учитывая результаты предыдущих экспериментов на установке для прикладных исследований ПМ-6, в котором селективность водорода оценивалась всего 4–5% [19], задача данного исследования является определение условий максимальной степени конверсии метана и селективности водорода с применением сверхвысокочастотного разряда. Эксперименты были проведены на установке, разработанной в филиале «Институт атомной энергии» Национального ядерного центра Республики Казахстан.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ

Экспериментальная установка для изучения плазмохимического разложения метана в сверхвысокочастотном разряде показана на рисунке 1. Основу установки составляет СВЧ-генератор – магнетрон частотой 2,45 ГГц с прямоугольным волноводом WR340 (сечением 275×98×138 мм), реакционная камера (кварцевая трубка $\varnothing 27$ мм) и сферическая аналитическая камера ($\varnothing 450$ мм).

Схема установки ПМ-6 представлена на рисунке 2. Принцип работы установки заключается в следующем. Микроволны с максимальной мощностью до 6 кВт генерируются в магнетроне и распространя-

ются по системе волновода. Перпендикулярно волноводу расположена реакционная камера (рисунок 2).



Рисунок 1. Внешний вид установки для прикладных исследований ПМ-6

Использование трубки из кварца в качестве реакционной камеры объясняется высокой температурой плавления, устойчивостью к коррозии и механической стабильностью в суровых эксплуатационных условиях. Подача смеси рабочих газов осуществляется с вихревым потоком из системы газоподдачи в кварцевую трубку. Такой напуск помогает стабилизировать плазму в центре реакционной трубки и предотвращает быстрый нагрев стенок кварцевой камеры. Таким образом, вихревой напуск газов защищает трубку от горячей плазмы, поскольку температура в процессе разложения метана может достигать до 1700–1800 °С. Область плазмохимической реакции разложения метана является зона пересечения смеси газов с микроволнами в волновод.

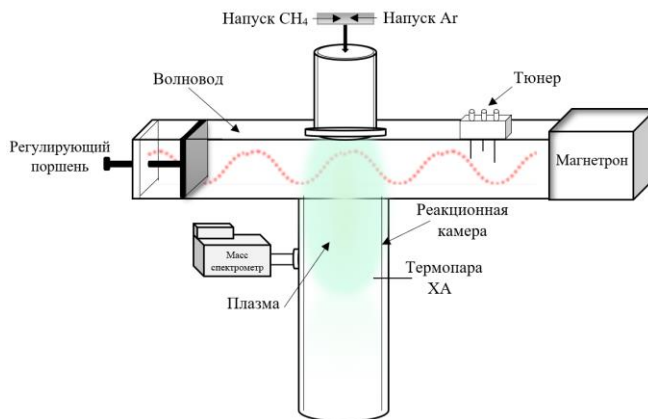


Рисунок 2. Схема установки ПМ-6

Температура газа в реакционной камере измерялась с помощью термопары типа ХА. Однако, из-за эффекта отражения микроволн СВЧ-излучения с поверхности металла термопары, температура плазмохимической реакции была измерена на 18 ± 3 см ниже зоны формирования разряда. Состав газов, выходящий из «горячей зоны», был исследован с помощью масс – спектрометра CIS 100.

Аргон применялся в качестве плазмообразующего газа СВЧ-разряда. Затем в реакционную камеру подавался метан. Плазма с использованием смеси рабочих газов аргона и метана имела зеленый цвет (рисунки 3, б). Для анализа влияния количества метана Q_{CH_4} и мощности СВЧ-генератора $W_{СВЧ}$ на степень конверсии метана были выбраны несколько значений расхода метана и параметров источника питания СВЧ, при которых наблюдается стабильный разряд. Расход аргона был одинаковым во всех экспериментах ($Q_{Ar} = 21 \pm 1$ л/мин). Углерод, осажденный на внутренних стенках реакционной камеры, затрудняет реакцию разложения в СВЧ-разряде, поскольку твердый углерод поглощает часть мощности от генератора СВЧ-излучения. На рисунке 3 показана реакционная камера установки перед зажиганием разряда, во время генерации СВЧ-плазмы и после осаждения углерода на внутренних стенках кварцевой трубки в результате пиролиза.

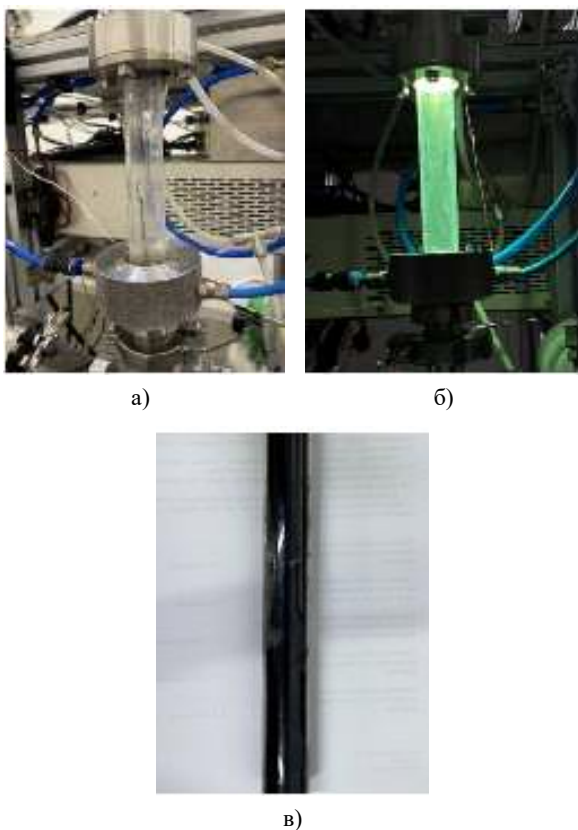


Рисунок 3. Реакционная камера: до эксперимента (а); во время эксперимента по конверсии метана (б); с осажденным углеродом после эксперимента (в)

Поскольку между кварцевым стеклом и углеродом нет химической связи, нанодисперсный порошок из углерода, осевший на стенке кварцевой трубки, механически отбирался и был собран для анализа после каждого эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ продуктов реакции проводился с помощью масс-спектрометра по парциальным давлениям газов. В процессе конверсии парциальное давление метана газа должно уменьшаться, а парциальные давления продуктов разложения – увеличиваться. Данный факт был подтвержден результатами масс-спектрометрического анализа. Диаграмма парциальных давлений газов представлена на рисунке 4, где $P_{H_2}(in)$ и $P_{CH_4}(in)$ – парциальные давления водорода и метана в начале эксперимента, $P_{H_2}(out)$ и $P_{CH_4}(out)$ – парциальные давления водорода и метана в конце эксперимента.

Подробный механизм пиролиза сложен и в настоящее время до конца не изучен. Однако, разложение метана происходит по схеме Касселя [20, 21]. Соответственно, ацетилен является промежуточным продуктом для полной диссоциации молекул метана, который образуется при температуре от 700 °С [22]. Данное утверждение подтверждается масс-спектрометрическим анализом. Таким образом, результаты свидетельствуют о разложении метана на основные газообразные продукты – водород и ацетилен.

На основе данных масс-спектрометрического анализа была выполнена качественная оценка степени разложения метана и селективности водорода.

Степень конверсии метана – качественная величина, которая определяет долю метана, вступившего в химическую реакцию от общего исходного метана. Степень конверсии метана была рассчитана по следующей формуле:

$$K_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}(in) - P_{CH_4}(out)}{P_{CH_4}(in)} \cdot 100\% . \quad (1)$$

Селективность продукта – качественная оценка, которая определяет какая доля метана из химической реакции переходит на образование целевого продукта, т.е. водорода. В данной работе селективность водорода была рассчитана по формуле:

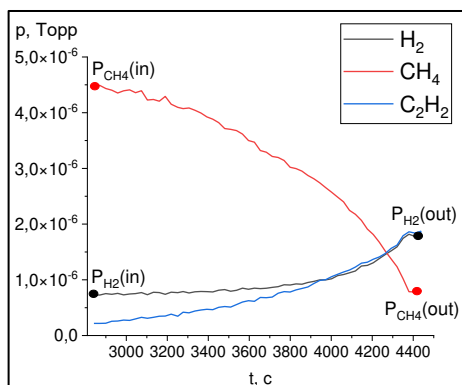
$$S_{H_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{P_{H_2}(out) - P_{H_2}(in)}{P_{CH_4}(in) - P_{CH_4}(out)} \cdot 100\% . \quad (2)$$

На рисунке 5 представлена диаграмма зависимостей степени конверсии метана и селективности водорода от рабочих параметров (мощность СВЧ-источника и расход газов).

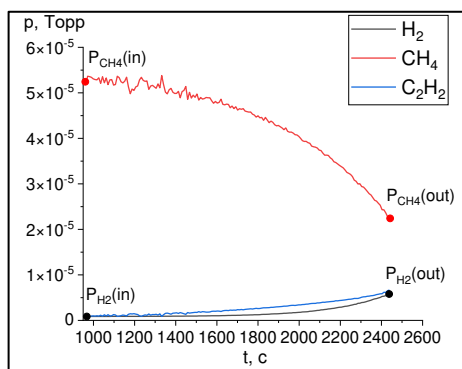
Проведенные эксперименты по изучению влияния параметров установки на степень конверсии метана позволяют выделить следующие наблюдения:

- расход аргона не влияет на конечный химический состав продукции, поскольку инертные газы не

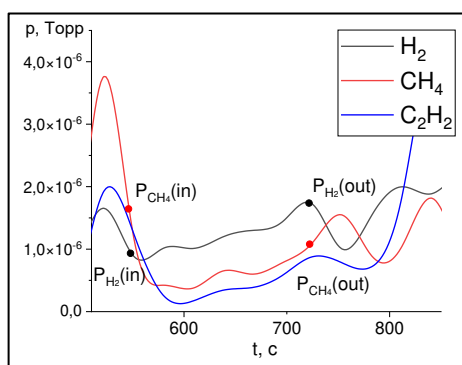
вступают в химическую реакцию. Однако, концентрация аргона влияет на протекание плазмохимического разложения. Данное явление известно в литературе как эффект Пеннинга [23]. Повышение концентрации аргона в реакционной камере увеличивает вероятность столкновения между молекулами аргона и энергичными электронами для преобразования аргона в его метастабильное состояние, что приводит к более высокой степени конверсии метана.



а) W СВЧ = 0,6 кВт; Q CH4 = 0,145 л/мин.



б) W СВЧ = 0,6 кВт; Q CH4 = 0,442 л/мин.



в) W СВЧ = 1,8 кВт; Q CH4 = 0,58 л/мин.

Рисунок 4. Диаграмма парциальных давлений газов в результате разложения метана с различными параметрами

– увеличение концентрации аргона в общем потоке газов может привести к сокращению времени пребывания метана в зоне взаимодействия с СВЧ-

разрядом. Следовательно, уменьшается вероятность столкновения молекул газа метана с химически активными частицами аргона, что уменьшает степень конверсии метана.

– увеличение расхода аргона снижает общий выход твердого углерода из-за уменьшения времени пребывания продуктов разложения в плазме;

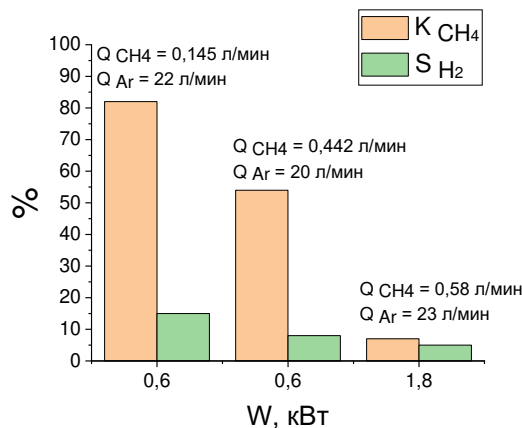


Рисунок 5. Диаграмма зависимостей степени разложения метана и селективности водорода от мощности магнетрона СВЧ-разряда и расхода газов

– при более низких уровнях мощности генератора магнетрона, снижение концентрации метана (при фиксированном расходе аргона) приводит к стабильности разряда и увеличению концентрации образующегося водорода. Таким образом, для каждого значения мощности СВЧ-магнетрона необходимо подбирать правильное соотношение газов, при котором разряд будет стабильным и повысит степень разложения метана;

– повышение мощности генератора СВЧ-излучения с целью увеличения степени конверсии метана не эффективно из-за высокого энергопотребления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы выполнены эксперименты по получению водорода с помощью пиролиза метана в сверхвысокочастотном разряде на установке для прикладных исследований ПМ-6. Представлены результаты экспериментов по влиянию параметров установки (мощность СВЧ-разряда и соотношения газов) на степень конверсии метана. Установлено, что повышение мощности СВЧ-магнетрона не приводит к увеличению степени конверсии метана и селективности водорода. Также, увеличение объемного расхода метана не способствует увеличению концентрации целевого продукта – водорода. Эксперименты показали, что правильное соотношение газов является одним из важных факторов, влияющих на разложение метана при выборе значений мощности магнетрона. С увеличением расхода аргона возрастает возможность образования реактивных частиц, однако, с другой стороны, количество этих реактивных частиц

прямо пропорционально мощности СВЧ-разряда, которая задается генератором магнетрона [24].

На основании вышеизложенного, реализована технология получения водорода с использованием СВЧ-разряда с максимальной степенью конверсии метана до 82% и селективностью водорода до 15% при мощности СВЧ-разряда 0,6 кВт и расходе метана 0,145 л/мин.

Улучшить энергоэффективность можно используя металлические или углеродные катализаторы. Применения катализатора значительно уменьшает потребляемую энергию.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № BR21882200).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. K. Kapdan, F. Kargi, Bio-hydrogen production from waste materials, *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 38(5), p.p. 569–582, 2006; <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.09.015>
2. W. Cheng, S. Lee, How Green Are the National Hydrogen Strategies? // *Sustainability*. – 2022. – Vol. 14(3). – P. 1930. <https://doi.org/10.3390/su14031930>
3. A. Neacsu, C.N. Eparu, D.B. Stoica, Hydrogen – Natural Gas Blending in Distribution Systems // *An Energy, Economic, and Environmental Assessment / Energies*. – 2022. – Vol. 15. – P. 6143. <https://doi.org/10.3390/en15176143>
4. IRENA, Hydrogen: A renewable energy perspective // *International Renewable Energy Agency*. – Abu Dhabi. – 2019.
5. M. Momirlan, T.N. Veziroglu The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – Vol. 30(7). – P. 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.011>
6. J. Andrews, B. Shabani, Where does hydrogen fit in a sustainable energy economy? // *Procedia Engineering*. – 2012. – Vol. 49. – P. 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.10.107>
7. T.S. Uyar, D. Besikci, Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. Vol. 42(4). – P. 2453–2456. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.086>
8. B. Gaudernack, S. Lynum, Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1998. – Vol. 23(12). – P. 1087–1093. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00004-4).
9. Company *Carbonblack Monolith Inc.* [online], <https://carbonblack.monolith-corp.com/>
10. Company *Modern Hydrogen Inc.* [online], <https://modernhydrogen.com/>
11. S. Timmerberga, M. Kaltschmitta, M. Finkbeiner, Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas– GHG emissions and costs // *Energy Conversion and Management: X*. – 2020. – Vol. 7. – P. 100043. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100043>
12. Company *Ekona Power Inc.* [online], <https://www.ekonapower.com>
13. *Huntsman-NMG Corporation* [online], <https://www.huntsman.com>.
14. R. M. Navarro, M. A. Peña, and J. L. G. Fierro, Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107(10). – P. 3952–3991. <https://doi.org/10.1021/cr0501994>
15. Радиоволновой контроль: учеб. пособие / Матвеев В. И.; Рос. о-во по неразрушающему контролю и технической диагностике; общ. ред. Клюев В. В. – М.: Спектр. – 2011. [Radiovolnovoy kontrol': ucheb. posobie / Matveev V. I.; Ros. o-vo po nerazrushayushchemu kontrolyu i tekhnicheskoy diagnostike; obshch. red. Klyuev V. V. – Moscow: Spekt. – 2011.] (In Russ.)
16. I. Rusu, J. Cormier, A. Khacef, Hydrogen production from simple compounds via Plasma reactors, *Social Science Research Network, Science Direct Working Paper No S1574-0331(04)70527-5*, Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=2969569>.
17. A. Czernichowski, P. Czernichowski, Pyrolysis of natural gas in the gliding electric discharges, 10th Canadian Hydrogen Conference, 2000.
18. S. Ravasio, C. Cavallotti, Analysis of reactivity and energy efficiency of methane conversion through non thermal plasmas // *Chemical Engineering Science*. – 2012. – Vol. 84. – P. 580–590. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.09.012>.
19. M. Skakov, A. Miniyazov, T. Tulenbergenov, I. Sokolov, G. Zhanbolatova, A. Kaiyrbekova, A. Agatanova. Hydrogen production by methane pyrolysis in the microwave discharge plasma // *AIMS Energy*. – 2024. – Vol. 12(3). – P. 548–560. <https://doi.org/10.3934/energy.2024026>.
20. L. S. Kassel, The Role of Methyl and Methylene Radicals in the Decomposition of Methane // *Journal of the American Chemical Society*. – 1935. – Vol. 57(5). – P. 833–834. <https://doi.org/10.1021/ja01308a013>
21. L. S. Kassel, The thermal decomposition of methane // *Journal of the American Chemical Society*. – 1932. – Vol. 54(10). – P. 3949–3961. <https://doi.org/10.1021/ja01349a019>
22. В.А. Богомолов, А.П. Кожан, О.Б. Бондаренко, А.И. Ховавк, К.В. Семейко, Механизм пиролиза метана // *Энерготехнологии и энергосбережение*. – 2013. – № 3. [V.A. Bogomolov, A.P. Kozhan, O.B. Bondarenko, A.I. Khovavk, K.V. Semeyko, Mekhanizm piroliza metana // *Energotehnologii i energosberezhenie*. – 2013. – No. 3.] (In Russ.)
23. Б. М. Смирнов, Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. – М.: Атомиздат. – 1968. – 363 с. [B. M. Smirnov, Atomnye stolknoveniya i elementarnye protsessy v plazme, – Moscow: Atomizdat. – 1968. – 363 p.] (In Russ.)
24. O. Khalifeh, H. Taghvaei, A. Mosallanejad, M. R. Rahimpour, A. Shariati, Extra pure hydrogen production through methane decomposition using nanosecond pulsed plasma and Pt–Re catalyst // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Vol. 294. – P. 132–145. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.077>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛДЫ ЗЕРТТЕУ МЕТАНДЫ ЖОҒАРҒЫ ЖИЛІКТІ РАЗРЯДТА КОНВЕРСИЯЛАУ

М. К. Скаков¹, Т. Р. Туленбергенов^{2,3}, И. А. Соколов^{2,3}, А. Ж. Миниязов², А. А. Агатанова^{2,3*}

¹ Қазақстан Республикасы Ұлттық ядролық орталығы РМК, Курчатов, Қазақстан

² ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

³ «Шәкәрім атындағы Семей университеті» КЕАҚ, Семей, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: agatanova@nnc.kz

Бұл жұмыста ПМ-6 қолданбалы зерттеулер қондырғысында жоғары жиілікті (ЖЖ) разрядты пайдалана отырып, метан пиролизі арқылы сутегін алудың эксперименттік нәтижелері көрсетілген. Табиғи газды сутегіне конверсиялаудың тиімділігіне қондырғы параметрлерінің (ЖЖ разрядының қуаты, газдардың қатынасы) әсері бойынша алғаш рет эксперименттік нәтижелер алынды. ЖЖ разрядын қолдана отырып, метанды сутегіне конверсиялау технологиясы жүзеге асырылды, максималды конверсия дәрежесі 82% және сутегі селективтілігі 15% болды. Аргон ортасындағы метанды ЖЖ разряды арқылы сутегіне айналдыру бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижелері метанның ыдырау тиімділігін арттыру үшін катализаторларды қолдану арқылы жүргізілетін эксперименттерде пайдаланылуы мүмкін.

Түйін сөздер: пиролиз, аса жоғары жиілікті разряд, метанды конверсиялау, көміртек, сутегінің селективтілігі.

EXPERIMENTAL STUDY OF METHANE CONVERSION IN A MICROWAVE DISCHARGE

M. K. Skakov¹, T. R. Tulenbergenov^{2,3}, I. A. Sokolov^{2,3}, A. Zh. Miniyazov², A. A. Agatanova^{2,3*}

¹ RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan

² “Institute of Atomic Energy” Branch RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

³ NPJSC “Shakarim University of Semey”, Semey, Kazakhstan

* E-mail for contacts: agatanova@nnc.kz

This paper presents the results of experiments on the production of hydrogen by methane pyrolysis using a microwave discharge at the PM-6 installation for applied research. For the first time, experimental results on the effect of installation parameters (microwave discharge power, gas ratio) on the efficiency of natural gas conversion to hydrogen have been obtained. The technology of hydrogen production using a microwave discharge, with a maximum methane conversion rate of up to 82% and hydrogen selectivity of up to 15%, has been implemented. The results of the conducted studies on hydrogen production from methane in an argon medium using a microwave discharge can be used in experiments on methane decomposition using catalysts to improve decomposition efficiency.

Keywords: pyrolysis, microwave discharge, methane conversion, carbon, hydrogen selectivity.