

Пиролиз метана в сверхвысокочастотном разряде

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

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

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

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

*agatanova@nnc.kz

Аннотация. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований, связанных с получением водорода методом пиролиза метана с применением сверхвысокочастотного (СВЧ) разряда на установке для прикладных исследований ПМ-6. Установлена зависимость влияния параметров установки (мощность СВЧ разряда и соотношение газов) на степень конверсии метана и селективность водорода. На основе данных масс-спектрометрического анализа была выполнена качественная оценка степени разложения метана и селективности водорода, максимальные значения которых составили 82% и 15%, соответственно.

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

1. Введение

На сегодняшний день водород рассматривается как один из основных перспективных энергоносителей. Такое топливо будущего важно для смягчения последствий изменения климата. В научной литературе предложено множество решений, с целью получения водорода различными методами, которые позволяют преодолеть технические, экономические и экологические трудности для масштабного применения водорода как энергоносителя [1–5]. Вода, уголь, нефть, биомасса и природный газ считаются распространенным сырьем для генерации водорода. Однако, на производство водорода на данный момент приходится до 2% ежегодных выбросов парниковых газов в атмосферу [6]. Утилизация таких газов требует значительных капитальных и эксплуатационных расходов, тем самым существенно повышая стоимость конечного продукта. В связи с этим, необходимо развивать экологически чистые и экономически выгодные методы получения водорода.

Исследования на изучение производство водорода путем расщепления природного газа без выделения в атмосферу вредных веществ является актуальной темой. Например, пиролиз метана с использованием возобновляемых источников энергии является экологически чистым методом. В связи с этим, пиролиз метана постепенно получает широкое промышленное применение. На сегодняшний день известны множества компании по производству водорода и углерода пиролизом метана [7–8].

В научно-исследовательских работах реакция плазмохимического разложения метана считается сложным процессом. Для разрыва химической связи между молекулами углерода и водорода необходимо большое количество энергии $\Delta H = +74.9$ кДж/моль [9]. Использование микроволновой энергии для генерации плазмы оказывается эффективным, доступным и относительно дешевым способом для расщепления метана. По данным из литературы при конверсии метана с помощью СВЧ разряда наблюдаются минимальные энергозатраты (0.9-1 эВ/мол) при степени разложения до 90% [10]. В то время как в дуговом, разряде энергозатраты составляют 14.3 эВ/мол. [11].

Учитывая результат предыдущего эксперимента на установке ПМ-6, в котором селективность водорода оценивалась всего 4–5% [12], цель данного исследования является определение условий максимальной степени конверсии метана и селективности водорода с применением сверхвысокочастотного разряда.

2. Методы исследования и оборудование

Все эксперименты по разложению метана в СВЧ разряде проводились на установке для прикладных исследований ПМ-6 (Рис. 1). Основная часть установки состоит из магнетрона – СВЧ генератор частотой 2.45 ГГц, прямоугольного волновода типа WR340, реакционной камеры и аналитической камеры. Установка была разработана в филиале «Институт атомной энергии» Национального ядерного центра Республики Казахстан.

Для исследования влияния параметров установки 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). Напуск метана варьировался от 0.145 л/мин до 0.58 л/мин. Мощность СВЧ разряда $W_{СВЧ}$ были выбраны исходя из предыдущих экспериментов.



Рис. 1. Внешний вид установки ПМ-6.

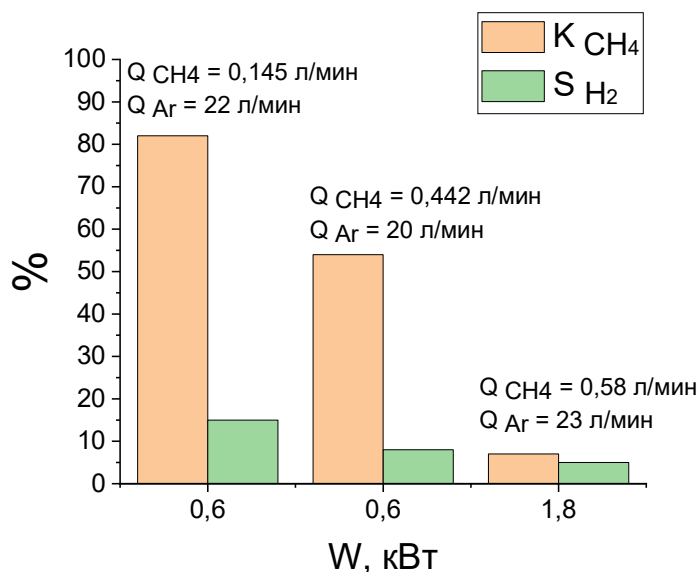


Рис. 2. Диаграмма зависимостей степени разложения метана и селективности водорода от мощности магнетрона СВЧ разряда и расхода газов.

3. Результаты и обсуждение

Анализ продуктов реакции проводился с помощью масс-спектрометра по парциальным давлениям газов. В процессе конверсии парциальное давление метана должно уменьшаться, а парциальные давления продуктов разложения – увеличиваться. Данный факт был подтвержден результатами масс-спектрометрического анализа.

На основе данных масс-спектрометрического анализа была выполнена качественная оценка степени разложения метана и селективности водорода. На Рис. 2 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:

- 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.

4. Заключение

В результате проведенных исследований по получению водорода с помощью пиролиза метана в сверхвысокочастотном разряде на установке для прикладных исследований ПМ-6, было определено влияние параметров установки на степень конверсии метана и селективность водорода. Эксперименты показали, что правильное соотношение газов и мощность СВЧ излучения являются одним из важных факторов, влияющих на разложение метана при выборе значений мощности магнетрона. Отмечено, что повышение мощности СВЧ источника с целью увеличения степени конверсии не эффективно. Также, увеличение напуска метана не способствует увеличению концентрации водорода. 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.

Благодарность

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

5. Литература

- [1] IRENA, Hydrogen: A renewable energy perspective, *International Renewable Energy Agency*, 2019.
- [2] 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*, vol. **30**(7), 795, 2005; doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.10.011
- [3] J. Andrews, B. Shabani, Where does hydrogen fit in a sustainable energy economy? *Procedia Engineering*, vol. **49**, 15, 2012; doi: 10.1016/j.proeng.2012.10.107
- [4] 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*, vol. **42**(4), 2453, 2017; doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.086
- [5] B. Gaudernack, S. Lynum, Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. **23**(12), 1087, 1998; doi: 10.1016/S0360-3199(98)00004-4
- [6] 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*, vol. **30**(7), 795, 2005; doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.10.011
- [7] Carbonblack Monolith Inc, [online], Dec. 12, 2023; <https://carbonblack.monolith-corp.com/>
- [8] Modern Hydrogen Inc, [online], Mar. 12, 2024; <https://modernhydrogen.com/>
- [9] 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>
- [10] Czernichowski, P. Czernichowski, Pyrolysis of natural gas in the gliding electric discharges, *10th Canadian Hydrogen Conference*, 2000.
- [11] S. Ravasio, C. Cavallotti, Analysis of reactivity and energy efficiency of methane conversion through non thermal plasmas, *Chemical Engineering Science*, vol. **84**, 580, 2012; doi: 10.1016/j.ces.2012.09.012
- [12] M. Skakov, A. Miniyazov, T. Tulenbergenov, et al., Hydrogen production by methane pyrolysis in the microwave discharge plasma, *AIMS Energy*, vol. **12**(3), 548, 2024; doi: 10.3934/energy.2024026