

# ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПЛАЗМЕ СВЧ-РАЗРЯДА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

УДК 533.9

**А.Г. Жерлицын**, к.т.н., ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (Томск, РФ), zheri@tpu.ru

**Д.В. Корженко**, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», dman@tpu.ru

**В.П. Шиян**, к.ф.-м.н., ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», schijan@tpu.ru

**Перевод энергетических установок на водородное или метано-водородное топливо требует разработки новых экономически эффективных технологий получения водорода и водородосодержащих энергоносителей, одной из которых является технология получения водорода из природного газа путем его конверсии в плазме. В статье представлены результаты исследований конверсии углеводородного газа в водород и углерод в неравновесной низкотемпературной плазме СВЧ-разряда атмосферного давления. Описан технологический процесс получения водорода из природного газа в плазме СВЧ-разряда. Конверсия газа происходит в закрытом плазмохимическом реакторе проточного типа без вредных выбросов в окружающую среду в отсутствие кислорода. Источником плазмы в реакторе служит СВЧ-плазмотрон волноводного типа. Особенность плазмотрона заключается в наличии в его составе активной системы инициирования и поддержания СВЧ-разряда в среде природного газа. В плазмотроне природный газ одновременно является химическим реагентом и плазмообразующей средой. Показано, что в плазме СВЧ-разряда при атмосферном давлении может быть достигнута высокая степень конверсии газа на водород и углерод с энергетическими затратами 3,3 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup> водорода. Технологический процесс позволяет кроме водорода получать из природного газа метано-водородную смесь с содержанием водорода в газе 15–50 %, которую можно использовать в качестве нового газомоторного топлива – метано-водородного топлива. Получаемый в результате конверсии углерод представляет собой наноструктурированный углеродный материал, который может найти применение в различных отраслях промышленности, например в электротехнической, при производстве матрицы для саморегулирующего кабеля.**

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** ПРИРОДНЫЙ ГАЗ, ВОДОРОД, УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ, КОНВЕРСИЯ, СВЧ-ПЛАЗМОТРОН, СВЧ-РАЗРЯД, МЕТАНО-ВОДОРОДНАЯ СМЕСЬ.

Получение водорода и метано-водородных смесей (МВС) из природного газа – перспективное направление диверсификации и повышения эффективности использования природного газа [1].

Известно, что для получения водорода из природного газа используются каталитический (паровая конверсия, пиролиз, адиабатическая конверсия метана (АКМ) и пр.) или плазмохимический методы. Наиболее распространенная технология получения водорода сегодня – паровая конверсия природно-

го газа – метана (>80 %), и эта технология в ближайшем будущем останется основной [2, 3]. Вместе с тем паровая конверсия природного газа экономически эффективна только при крупномасштабном производстве водорода (100–3000 тыс. м<sup>3</sup>/сут), для нее характерна относительно низкая стоимость водорода (0,1–0,15 долл. США за 1 м<sup>3</sup> водорода) [4]. В то же время при малотоннажном производстве водорода паровая конверсия природного газа не имеет коммерческой значимости.

Использование паровой конверсии целесообразно применять непосредственно на предприятиях с крупнотоннажным потреблением водорода, поскольку в настоящее время не решены проблемы, связанные с хранением и транспортировкой больших объемов водорода. Это значительно сужает круг потребителей водорода, получаемого паровой конверсией природного газа. Производство водорода в больших объемах с использованием паровой конверсии газа экологически небезопасно. При паровой конверсии

**Zherlitsyn A.G.**, Candidate of Sciences (Engineering), Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "National Research Tomsk Polytechnic University" (Tomsk, Russian Federation),

zherl@tpu.ru

**Korzhenko D.V.**, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "National Research Tomsk Polytechnic University", dman@tpu.ru

**Shiyan V.P.**, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "National Research Tomsk Polytechnic University", schijan@tpu.ru

### Hydrogen production from the natural gas in the microwave discharge at atmospheric pressure

The transition of power plants to hydrogen fuel or methane-hydrogen fuel requires the development of new economically efficient technologies of hydrogen and hydrogen-containing energy carriers' production. One of such technologies is the technology of hydrogen production from natural gas by obtaining hydrogen from natural gas by its conversion in plasma. The article presents the results of studies of the conversion of a hydrocarbon gas to hydrogen and carbon in a nonequilibrium low-temperature plasma of a microwave discharge at atmospheric pressure. A technological process for obtaining hydrogen from natural gas in microwave discharge plasma is described. Gas conversion occurs in a closed flow type plasmochemical reactor with no harmful emissions to the environment, in the absence of oxygen. The plasma source in the reactor is a microwave waveguide plasma torch. A feature of the plasma torch is the presence in its structure of an active system for initiating and maintaining a microwave discharge in the natural gas environment. Natural gas is simultaneously a chemical reagent and a plasma-forming medium in the plasma torch. It is shown that in microwave discharge plasma at atmospheric pressure the high conversion degree of natural gas to hydrogen and carbon with energy costs not exceeding 3.3 kWh per 1 m<sup>3</sup> of hydrogen can be achieved. The technological process allows producing a methane-hydrogen mixture from natural gas with hydrogen content in the gas of 15–50 % apart from hydrogen, which can be used as a new gas engine fuel – methane-hydrogen fuel. The resulting carbon is a nanostructured carbon material that can be used in various industries, for example in electrical engineering, in the production of a matrix for a self-regulating cable.

**KEYWORDS:** NATURAL GAS, HYDROGEN, CARBON MATERIAL, CONVERSION, MICROWAVE PLASMA TORCH, MICROWAVE DISCHARGE, METHANE-HYDROGEN MIXTURE.

около половины исходного газа расходуется на проведение эндотермического процесса, который требует большого потребления атмосферного кислорода. При сгорании газа в атмосфере кислорода происходит загрязнение окружающей среды продуктами сгорания (в основном CO<sub>2</sub>). Кроме производственных ограничений при конверсии природного газа с использованием паровой конверсии существуют и кинетические ограничения [5].

В этой связи серьезной альтернативой паровой конверсии выступает плазмохимический метод получения водорода из природного газа, который позволяет снять эти ограничения [6, 7]. Полученные в последнее время результаты исследований получения водорода плазмохимическим методом выявили следующие его основные преимущества по сравнению с каталитическим методом: экологическая чистота процесса; отсутствие необходимости технологического обслу-

живания катализатора; быстрый старт технологического процесса; возможность неограниченного количества циклов «пуск – остановка»; независимость параметров и характеристик технологического процесса от состава газа. Плазмохимический метод получения водорода из природного газа экономически целесообразен при малотоннажном производстве водорода в районах со слаборазвитой инфраструктурой, с критической экологической обстановкой.

Вместе с тем следует отметить, что, несмотря на явное преимущество плазмохимического метода получения водорода из природного газа, этот метод еще не получил широкого промышленного использования. Сама технология получения водорода и образцы плазмохимических установок находятся в стадии разработок и исследований.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований конвер-

сии углеводородного газа в водород и углерод в неравновесной низкотемпературной плазме СВЧ-разряда атмосферного давления, приводится описание технологического процесса получения водорода из природного газа в плазме СВЧ-разряда.

### СВЧ-ПЛАЗМОТРОН С АКТИВНОЙ СИСТЕМОЙ ИНИЦИИРОВАНИЯ СВЧ-РАЗРЯДА

Для реализации плазмохимической конверсии природного газа на водород и углерод разработан СВЧ-плазмотрон как источник неравновесной низкотемпературной плазмы. Схема СВЧ-плазмотрона представлена на рис. 1.

Конструктивно СВЧ-плазмотрон представляет собой волноводно-коаксиальный переход, состоящий из прямоугольного волновода 1, коаксиальной линии 2 с полым внутренним проводником 3 и внешним проводником 4, образующим разрядную камеру. Герметизация волноводного тракта обеспечивается кварцевыми

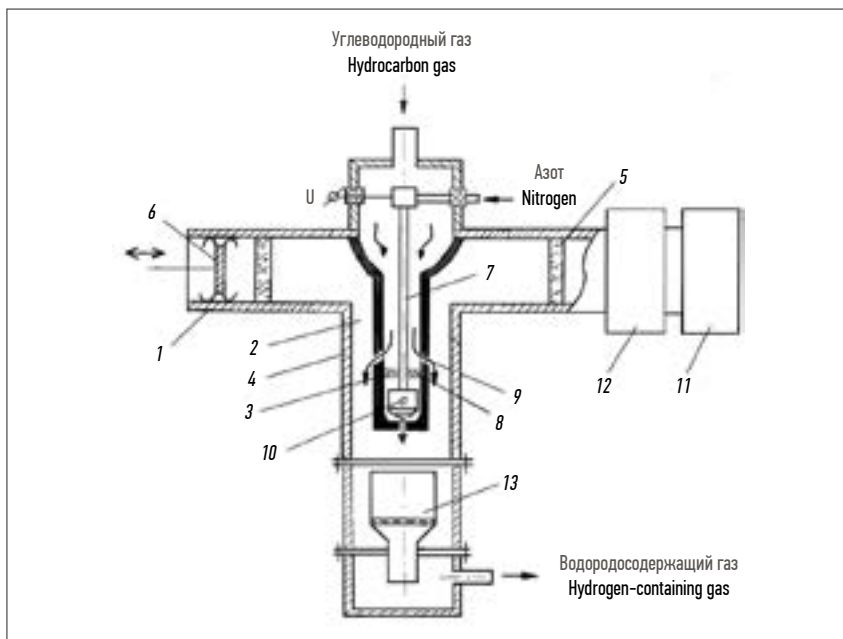


Рис. 1. Схема СВЧ-плазмотрона: 1 – прямоугольный волновод; 2 – коаксиальная линия; 3 – внутренний проводник коаксиальной линии; 4 – внешний проводник коаксиальной линии; 5 – кварцевое окно; 6 – короткозамыкатель; 7 – высоковольтный электрод; 8 – диэлектрическая перегородка; 9, 10 – система отверстий для выхода газов; 11 – магнетрон; 12 – циркулятор; 13 – сборник углерода  
Fig. 1. Scheme of the microwave plasma torch: 1 – rectangular waveguide; 2 – coaxial line; 3 – inner conductor of the coaxial line; 4 – outer conductor of the coaxial line; 5 – quartz window; 6 – short circuiter; 7 – high-voltage electrode; 8 – dielectric partition; 9, 10 – system of holes for the exit of gases; 11 – magnetron; 12 – circulator; 13 – carbon collector

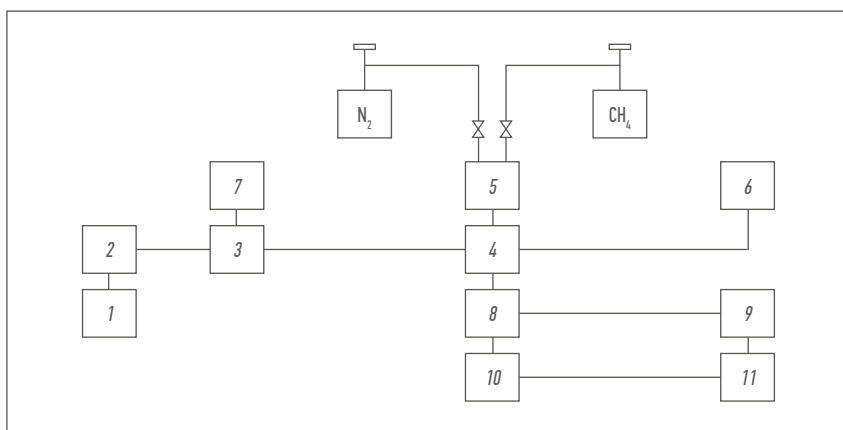


Рис. 2. Структурная схема экспериментальной лабораторной установки: 1 – источник питания СВЧ-генератора; 2 – СВЧ-генератор; 3 – ферритовый вентиль; 4 – СВЧ-плазмотрон; 5 – регулятор расхода газов; 6 – датчик давления в плазмотроне; 7 – измеритель отраженной СВЧ-мощности; 8 – сборник углеродного материала; 9 – узел контроля газовой смеси; 10 – система фильтров; 11 – узел сбора водорода  
Fig. 2. Block diagram of an experimental laboratory unit: 1 – power supply of the microwave generator; 2 – microwave generator; 3 – ferrite valve; 4 – microwave plasma torch; 5 – gas flow regulator; 6 – pressure sensor in the plasma torch; 7 – reflected microwave power meter; 8 – collector of carbon material; 9 – gas mixture control unit; 10 – filter system; 11 – hydrogen collection unit

окнами 5. Настройка на оптимальный режим работы плазмотрона осуществляется короткозамыкателем 6.

Для иницирования и поддержания стабильного «горения» СВЧ-разряда в плазмотроне предусмотрен газовый разрядник, со-

стоящий из полого высоковольтного электрода 7 и проводника 3. В разряднике рабочим газом является азот. Для разделения в плазмотроне газовых потоков (природного газа и азота) применена газонепроницаемая диэлектрическая перегородка 8. В проводнике 3, выше уровня диэлектрической перегородки 8, выполнена система радиальных отверстий 9 для выхода природного газа, а в конце высоковольтного электрода 7 – система радиальных отверстий 10 для выхода азота. Данная аксиальная система вспомогательного разряда обеспечивает стабильную работу плазмотрона в присутствии углеродного материала, являющегося хорошим поглощающим СВЧ-энергию материалом. Питание газового разрядника осуществляется от отдельного источника импульсного напряжения.

На основе СВЧ-плазмотрона создана экспериментальная установка для получения водорода из природного газа. Структурная схема экспериментальной лабораторной установки представлена на рис. 2.

В состав установки входят: СВЧ-плазмотрон, газовая система, датчики давления газа, регуляторы расхода природного газа и азота, расходомеры газов, система фильтров, сборники водорода и углеродного материала, датчики дозврывоопасной концентрации водорода и метана в производственном помещении.

Внешний вид конструкции СВЧ-плазмотрона показан на рис. 3. Экспериментальная установка для получения водорода из природного газа работает следующим образом. На начальном этапе из объема СВЧ-плазмотрона удаляется атмосферный кислород продувкой азотом. Затем на электрод 7 от источника (на рис. 3 не показан) подаются импульсы высокого напряжения, под действием которых между электродом 7 и проводником 3 газового разрядника загорается вспомога-

Таблица 1. Компонентный состав газа на входе в плазматрон  
Table 1. Component composition of the gas at the input to the plasma torch

Время, мин Time, min	Компонент Component	Площадь, мВ·мин Area, mV·min	Высота, мВ Height, mV	Концентрация, % Concentration, %	Детектор Detector
2,377	Метан Methane	1628329,579	740669,886	93,554	ПИД-1 PID-1
2,585	Этан Ethane	125029,327	68421,998	3,858	ПИД-1 PID-1
3,223	Пропан Propane	73678,370	37072,346	1,458	ПИД-1 PID-1
5,305	Изобутан Iso-butane	20781,041	5853,256	0,291	ПИД-1 PID-1
5,723	Бутан Butane	18832,671	4566,723	0,262	ПИД-1 PID-1
11,627	Изобутилен Iso-butylene	142,675	19,339	0,002	ПИД-1 PID-1
14,031	Изопентан Isopentane	2646,359	258,787	0,027	ПИД-1 PID-1
15,692	Пентан Pentane	1351,550	117,895	0,013	ПИД-1 PID-1
6,932	Двуокись углерода Carbon dioxide	1431,354	36,497	0,536	ДТП-2 DTP-2

тельный разряд. Поток азота, подаваемый по газопроводу в разрядный промежуток разрядника, плазма разряда выдувается внутрь разрядной камеры в виде плазменного факела. Концентрация этого плазменного образования оказывается достаточной для инициирования и поддержания в дальнейшем стабильного СВЧ-разряда. На следующем этапе в плазматрон подается природный газ под атмосферным давлением. Одновременно в плазматрон подается СВЧ-энергия от магнетронного генератора 11 (рис. 2), под действием которой в разрядной камере зажигается СВЧ-разряд атмосферного давления. В плазме СВЧ-разряда происходит плазмохимическая реакция разложения природного газа (метана) на водород и углерод:  $CH_4 \rightarrow C_T + 2H_2$ .

После зажигания СВЧ-разряда система вспомогательного разряда отключается.

В неравновесной низкотемпературной плазме электроны, разогретые СВЧ-электромагнитным полем до  $(10-15) \cdot 10^3$  К, избирательно передают энергию молекулам газа, переводя их в возбужденное состояние. За счет



Рис. 3. Внешний вид плазматрона  
Fig. 3. Appearance of the plasma torch

этого происходит распад молекул с образованием химических продуктов. Важным преимуществом плазмохимических процессов, осуществляемых в СВЧ-плазматроне, является их объемный характер протекания. Кроме того, большие скорости химических реакций в газовой фазе обеспечивают высокую удельную производительность СВЧ-плазматрона.

В плазматроне для повышения степени конверсии природного газа – метана предусмотрена дополнительная подача чистого азота. Как показано в работе [8] при наличии некоторого количества азота в метане эффективность разложения углеводородного газа выше, нежели в отсутствии азота.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В экспериментах по конверсии природного газа в водород и углерод использовался природный газ с содержанием метана 93–97 % об. В плазматроне конверсия газа осуществлялась в СВЧ-разряде атмосферного давления при расходе газа от 0,05 до 1 м<sup>3</sup>/ч. При этом уровень СВЧ-мощности, вкладываемой в разряд, изменялся от 1 до 2 кВт. Степень конверсии метана определялась с использованием результатов хроматографического анализа газа на входе в плазматрон и выходе из плазматрона. Хроматография газа осуществлялась на хромато-

Таблица 2. Компонентный состав газа на выходе из плазмотрона  
Table 2. Component composition of the gas at the exit of the plasma torch

Время, мин Time, min	Компонент Component	Площадь, мВ·мин Area, mV·min	Высота, мВ Height, mV	Концентрация, % Concentration, %	Детектор Detector
2,423	Метан Methane	407466,179	189671,213	35,185	ПИД-1 PID-1
2,615	Этан Ethane	18140,525	11310,468	0,844	ПИД-1 PID-1
2,758	Этилен Ethylene	29466,397	17864,424	1,307	ПИД-1 PID-1
3,257	Пропан Propane	7591,766	4653,513	0,226	ПИД-1 PID-1
4,138	Ацетилен Acetylene	2635,408	1320,974	0,100	ПИД-1 PID-1
4,652	Изобутан Iso-butane	159693,274	17984,244	3,409	ПИД-1 PID-1
5,359	Бутан Butane	2870,768	765,055	0,061	ПИД-1 PID-1
8,737	Изобутилен Iso-butylene	14,418	2,863	0,000	ПИД-1 PID-1
9,910	Цис-бутен-2 Cis-butene-2	159,924	27,132	0,003	ПИД-1 PID-1
11,535	Изопентан Isopentane	192,927	5,636	0,003	ПИД-1 PID-1
13,993	Пентан Pentane	223,707	23,933	0,003	ПИД-1 PID-1
1,634	Водород Hydrogen	27368,125	5363,379	58,062	ПИД-1 PID-1
7,070	Диоксид углерода Carbon dioxide	1660,639	23,722	0,796	ДТП-2 DTP-2

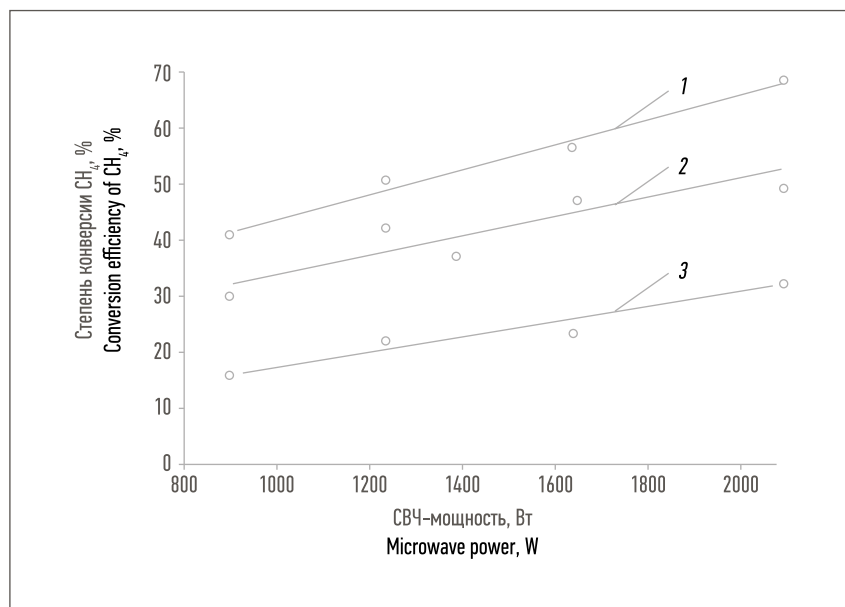


Рис. 4. Экспериментальные зависимости степени конверсии углеводородного газа от уровня СВЧ-мощности, вводимой в разряд: 1 – 0,12 м³/ч; 2 – 0,35 м³/ч; 3 – 1 м³/ч  
Fig. 4. Experimental dependencies of the degree of conversion of hydrocarbon gas on the level of microwave power introduced into the discharge: 1 – 0.12 m³/h; 2 – 0.35 m³/h; 3 – 1 m³/h

графе «Хроматэк-Кристалл 5000». Продукты плазмохимической реакции также анализировались с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-6000, прибора для определения удельной поверхности Sorbi, растрового электронного микроскопа Philips SEM 515, газоанализатора водорода «ПЭМ-2М». Результаты хроматографического анализа состава газа представлены в табл. 1 и 2; в табл. 1 приведен компонентный состав природного газа до конверсии.

После прохождения через плазмотрон состав газа сильно изменился (табл. 2). Из сопоставления табл. 1 и 2 следует, что в плазме СВЧ-разряда происходит конверсия природного газа с выходом водорода. Получаемая в результате конверсии природного газа МВС может рассматриваться как

Таблица 3. Результаты экспериментальных исследований получения водорода из природного газа в СВЧ-плазмотроне  
Table 3. Results of experimental studies of the hydrogen production from natural gas in the microwave plasma torch

Расход природного газа, м <sup>3</sup> /ч Consumption of natural gas, m <sup>3</sup> /h	СВЧ-мощность магнетрона, кВт Microwave power of the magnetron, kW	Конверсия природного газа, % Conversion of natural gas, %	Выход водорода, м <sup>3</sup> /ч Hydrogen yield, m <sup>3</sup> /h	Энергозатраты, кВт·ч/м <sup>3</sup> водорода Energy consumption, kWh/m <sup>3</sup> of hydrogen
0,6	1,0	28	0,34	2,94
0,8		22	0,35	2,84
1,0		18	0,36	2,78
0,6	1,5	35	0,42	3,57
0,8		28	0,45	3,33
1,0		23	0,46	3,26
0,6	2,0	42	0,50	4,00
0,8		35	0,56	3,60
1,0		30	0,60	3,30

продукт, относящийся к газомоторному топливу (метано-водородное топливо с содержанием водорода в газе от 20–50 % об.).

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости степени конверсии метана от уровней СВЧ-мощности, вводимой в разряд при различных расходах газа.

Как следует из приведенных зависимостей, степень конверсии изменяется обратно пропорционально расходу газа и возрастает при увеличении СВЧ-мощности, вводимой в разряд. Уменьшение степени конверсии метана с увеличением расхода газа объясняется ростом линейной скорости движения газа в области плазмы разряда и, следовательно, уменьшением времени контакта молекул газа с плазмой. Проведенные расчеты времени контакта метана с плазмой разряда в исследуемом плазмотроне показали, что для получения высокой степени конверсии метана (>20 %) время контакта должно быть не менее 0,1 с. На рис. 5 приведена расчетная зависимость степени конверсии метана в плазмотроне от времени контакта метана с плазмой.

Реализация высоких степеней конверсии метана при больших расходах газа связана с дальнейшей модернизацией СВЧ-плазмотрона, что и составляет основное

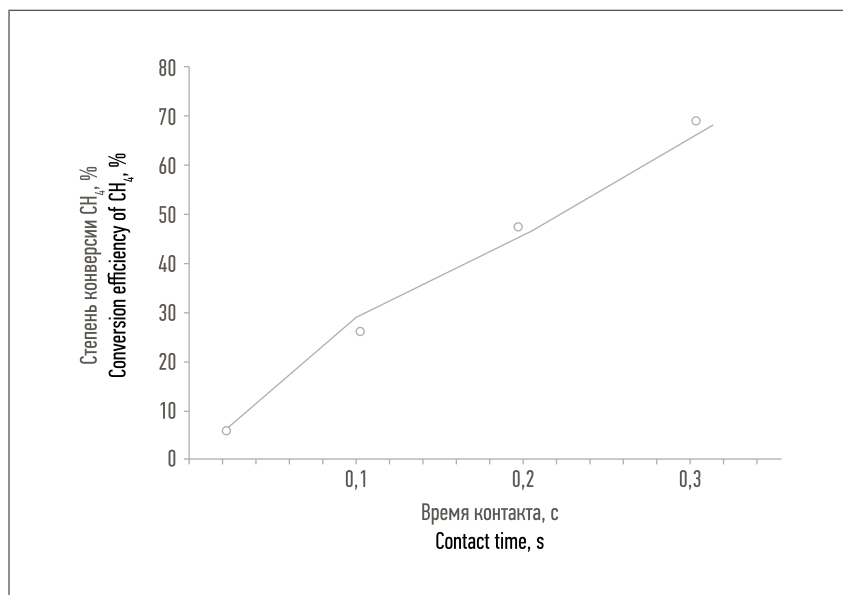


Рис. 5. Степень конверсии метана от времени контакта с плазмой СВЧ-разряда  
Fig. 5. Degree of methane conversion from the time of contact with the plasma microwave discharge

направление дальнейших экспериментальных исследований.

На рис. 6 представлены экспериментальные зависимости удельного энерговклада в расчете на 1 молекулу от расхода газа. Из рис. 6 видно, что при расходе >0,4 м<sup>3</sup>/ч удельный энерговклад составляет около 5 эВ/мол. для разных уровней СВЧ-мощности, вводимой в разряд. Эта величина одного порядка с теоретически минимальной «энергетической ценой» конверсии метана, соответствующей 1 эВ/мол. Снижение

энергетической эффективности процесса (высокие удельные энерговклады) при малых расходах газа предположительно можно объяснить расходом части энергии разряда на возбуждение молекул продуктов конверсии метана. Возможно, при малых расходах газа (до 0,4 м<sup>3</sup>/ч) используемые в экспериментах уровни СВЧ-мощности, вкладываемые в разряд, избыточны. Удельный энерговклад практически не зависит от расхода метана в области >0,4 м<sup>3</sup>/ч, что является дополни-

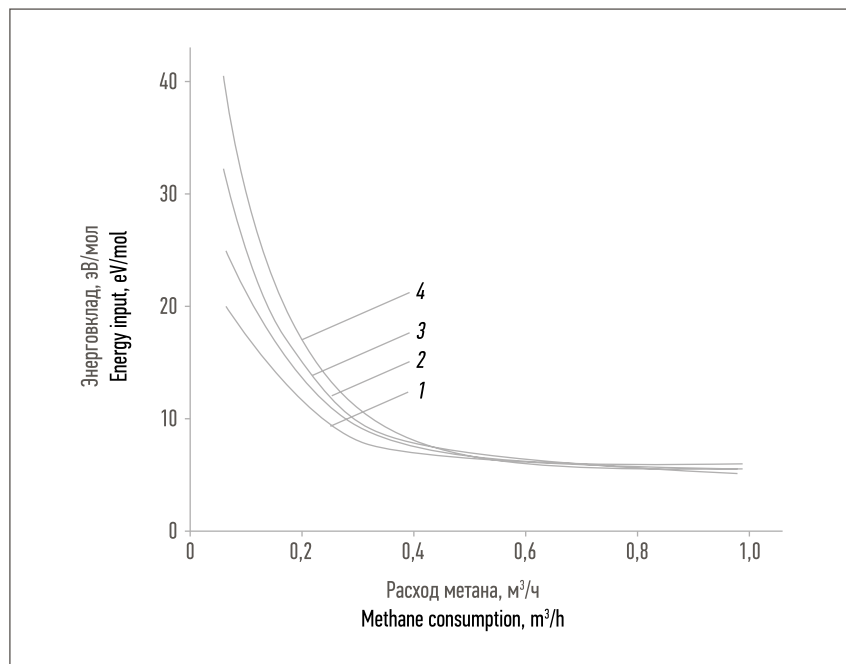


Рис. 6. Зависимость удельного энергозатрата от расхода природного газа: 1 – 900 Вт; 2 – 1200 Вт; 3 – 1680 Вт; 4 – 2100 Вт

Fig. 6. Dependence of the specific energy input on the consumption of natural gas: 1 – 900 W; 2 – 1200 W; 3 – 1680 W; 4 – 2100 W

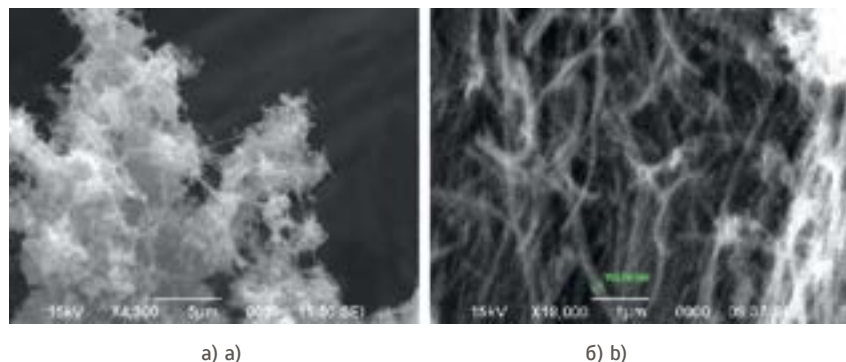


Рис. 7. Микрофотографии углеродного материала: а)  $\times 4300$ ; б)  $\times 18\ 000$

Fig. 7. Micrographs of carbon material: a)  $\times 4300$ ; b)  $\times 18\ 000$

Таблица 4. Фазовый состав и размеры ОКР углеродного материала  
Table 4. Phase composition and sizes of the coherent scattering regions of carbon material

Фазовый состав Phase composition	Содержание фаз, % об. Phase content, vol. %	Размеры ОКР, нм Sizes of the coherent scattering regions, nm
Однослойные УНТ Single-walled carbon nanotubes	10	9
Многослойные УНТ Multi-walled carbon nanotubes	12	14
Луковичные УНТ Nano-onion carbon nanotubes	18	10
Аморфный углерод Amorphous carbon	60	–

тельным аргументом в пользу возможности повышения степени конверсии путем увеличения времени контакта метана с плазмой при его больших расходах.

Одним из важных параметров при разработке плазмохимической технологии и установок выступают энергозатраты на получение водорода. В табл. 3 приведены результаты энергозатрат на получение водорода в СВЧ-плазмотроне при различных расходах газа и СВЧ-мощности, вводимой в разряд. Средняя величина энергозатрат составляет  $3,3\ \text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$  водорода и не превышает представленные в работе [7] энергозатраты ( $3,5\text{--}3,6\ \text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$  водорода).

Таким образом, полученные на СВЧ-плазмотроне низкие значения удельного энергозатрата в конверсии метана и малые энергозатраты на получение водорода, а также принципиальная возможность в повышении степени конверсии метана делают привлекательным использование плазмы СВЧ-разряда для решения актуальной задачи получения водорода из природного газа.

Кроме водорода, при конверсии природного газа в плазме СВЧ-разряда образуется побочный продукт – углеродный материал с удельной поверхностью  $150\text{--}500\ \text{м}^2/\text{г}$ , насыпной плотностью  $8\cdot 10^{-3}\text{--}2\cdot 10^{-2}\ \text{г}/\text{см}^3$ . На рис. 7 представлены микрофотографии образца углеродного материала, полученные на электронном микроскопе.

Из рис. 7 видно, что полученный углеродный материал представляет собой ассоциаты «ватной» текстуры (см. рис. 7а), в которой видны неупорядоченные частицы, вероятно, аморфный углерод и нановолокна (см. рис. 7б). Средний диаметр волокон углерода составляет  $100\ \text{нм}$ , длина волокон  $>1\ \mu\text{м}$ . Размер частиц аморфного углерода  $30\text{--}50\ \text{нм}$ . Анализ фазового состава, проведенный на дифрактометре, показывает, что углеродный материал представляет собой смесь аморфного угле-

рода и углеродных нанотрубок (УНТ), из которых формируются нановолокна. Исследования фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводились с использованием базы данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 в Научно-образовательном центре «Физика и химия высокоэнергетических систем» Томского государственного университета. Фазовый состав и размеры ОКР углеродного материала представлены в табл. 4.

По составу полученного углеродного материала можно говорить о протекании двух процессов: 1) образование аморфного углерода, проходящего в зоне разряда, – гомогенная реакция; 2) образование УНТ в этой зоне за счет механизма осаждения малых углеродных фрагментов из газовой фазы на большие углеродные кластеры, не связанные с подложкой, например кольца [9].

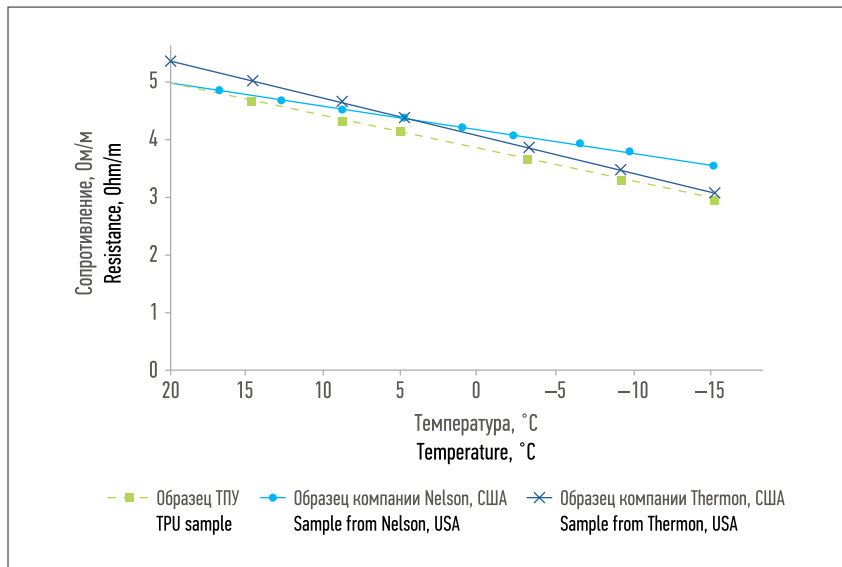


Рис. 8. Зависимость погонного сопротивления кабеля от температуры матрицы саморегулирующего кабеля

Fig. 8. Dependence of the linear resistance of the cable from the temperature of the matrix self-regulating cable

Получаемый многокомпонентный наноструктурированный углеродный материал может найти применение при производстве новых композитных материалов,

электропроводящих полимеров и покрытий [10, 11], например в производстве матрицы саморегулирующего кабеля. Как видно из рис. 8, изготовленный образец



Открыта подписка на 2019 г. –

**успейте оформить  
на специальных  
условиях!**

Подробности у менеджеров: +7 (495) 240-54-57

gp@neftegas.info



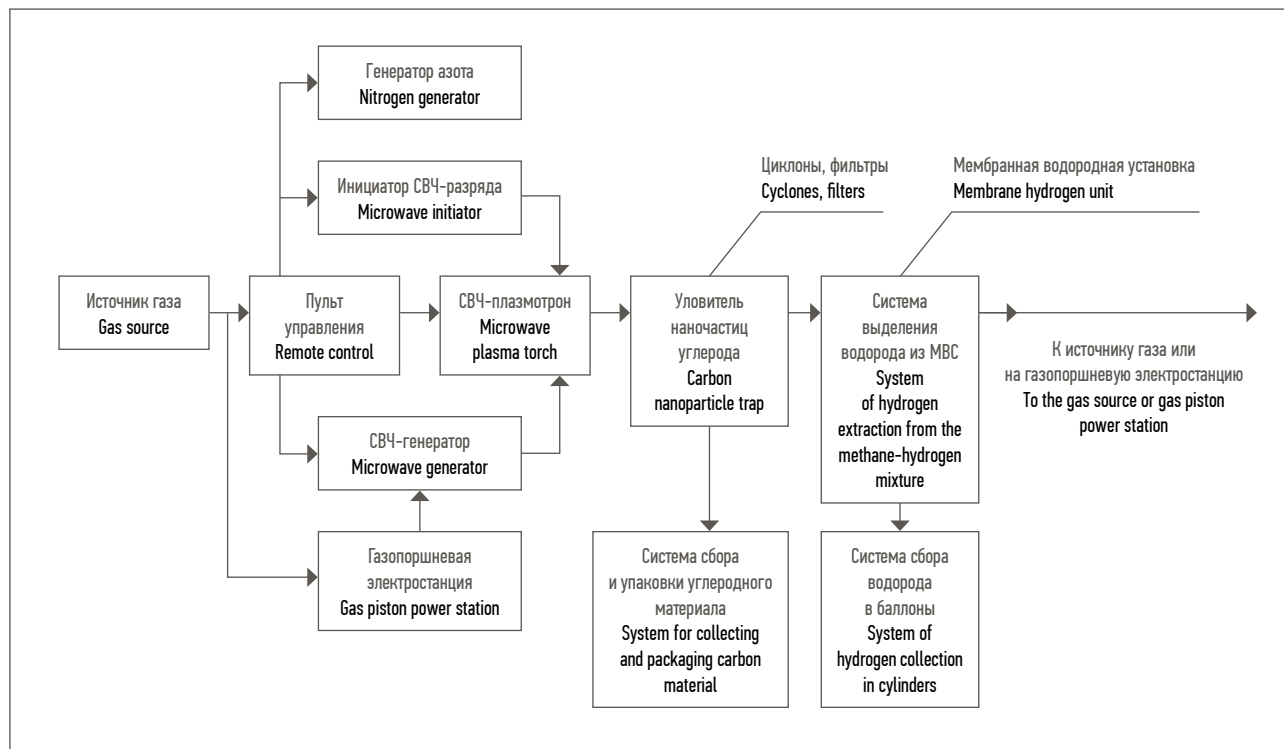


Рис. 9. Технологическая схема производства водорода и МВС

Fig. 9. Technological scheme of production of hydrogen and methane-hydrogen mixture

саморегулирующего кабеля с матрицей из полученного углеродного материала (образец ТПУ) по своим электрическим характеристикам не уступает образцам зарубежных компаний.

#### ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА И МВС

Технологическая схема производства водорода и МВС приведена на рис. 9. Для реализации данной технологической схемы предусмотрена комплектация оборудованием отечественного производства.

Природный газ из газотранспортной системы поступает в источник газа, в котором происходит снижение его давления до 6–12 атм. Затем газ через электрически управляемый клапан и регулятор расхода поступает в СВЧ-плазмотрон.

В данной технологической схеме источником электрической энергии, обеспечивающим электропитание всего оборудования,

служит газопоршневая электростанция с подачей природного газа из источника газа.

Образовавшаяся после конверсии газа в СВЧ-плазмотроне МВС и углеродный материал за счет перепада давления между СВЧ-плазмотроном и «Уловителем наночастиц углерода» выносятся из СВЧ-плазмотрона и попадают в систему фильтров «Уловителя наночастиц углерода». Перепад давления обеспечивается вихревой воздушной струей, установленной в узле уловителя. Система фильтров уловителя состоит из циклонов и рукавных фильтров. В узле уловителя происходит разделение углеродного материала и МВС. Углеродный материал собирается в бункере системы фильтров и через шлюзовую камеру с помощью шнекового механизма передается в систему сбора и упаковки углеродного материала, где на пресс-экструдере прессуется в гранулы и упаковывается в тару (герметичные мешки).

Очищенная от углеродного материала МВС из системы выделе-

ния водорода из МВС поступает на компрессор мембранной водородной установки, где осуществляется выделение водорода из МВС. Далее очищенный водород поступает на компрессор системы сбора водорода в баллоны. Здесь водород компримируется и закачивается в водородные баллоны. Очищенный от водорода газ подается на источник газа или на газопоршневую электростанцию.

Если технология будет нацелена только на получение МВС, то в рассматриваемой технологической схеме система выделения водорода из МВС исключается и очищенная от углеродного материала МВС поступает в систему получения метано-водородного топлива.

Предлагаемая технологическая схема может быть реализована в установках для производства водорода и МВС из природного газа в стационарном и мобильном вариантах, работающих в автономном режиме и в режиме питания от промышленной электрической сети.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты исследований показали практическую целесообразность использования плазмы СВЧ-разряда атмосферного давления для конверсии природного газа в водород и углеродный материал. Разработанный СВЧ-плазмотрон может оказаться эффективным средством не только для конверсии природного газа – метана, но и для ряда других углеводородов, в частности, входящих в состав попутного нефтяного газа.

Предоставлены результаты экспериментов по влиянию параметров плазмотрона (расход газа, СВЧ-мощность) на эффек-

тивность конверсии природного газа в водород и углерод. С использованием СВЧ-плазмотрона с активной системой иницирования разряда реализована технология получения водорода с конверсией метана до 70 %, с выходом водорода до 60 % об., с энергетическими затратами порядка 3,3 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup> водорода. Разработанная технология получения водорода из природного газа с использованием плазмы СВЧ-разряда экологически безопасна, позволяет получать как чистый водород, так и МВС (15–50 % об. водорода) для производства метано-водородного топлива.

Получаемый многокомпонентный наноструктурированный углеродный материал может также быть востребован в промышленности, например в производстве новых композитных материалов, электропроводящих полимеров.

Результаты проведенных исследований и технология получения водорода из углеродного газа могут быть использованы при создании мобильных малотоннажных установок, работающих как от промышленной электрической сети, так и в автономном режиме, поскольку в технологическом процессе, кроме газа, не требуется дополнительных источников сырья и энергии. ■

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Хлопков В.Г. и др. Концепция крупномасштабного развития инновационных систем производства и распределения метано-водородного топлива как эффективного альтернативного энергоносителя [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.ccortes.ru/st\\_docs/klumpur2012.pdf](http://www.ccortes.ru/st_docs/klumpur2012.pdf) (дата обращения: 02.11.2018).
2. Солодова Н.Л., Минигулов Р.Р., Емельянычева Е.А. Водород как перспективный энергоноситель. Современные методы получения водорода // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 3. С. 137–140.
3. Столяревский А.Я. Производство альтернативного топлива на основе ядерных энергоисточников // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. № 6. С. 73–77.
4. Радченков Р.В. Водород в энергетике. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2014. 229 с.
5. Гушин П.А., Иванов Е.В. Конверсия метана в синтез-газ и водород под воздействием СВЧ-разряда // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. 2009. № 3. С. 84–90.
6. Deminsky M., Jivotov V., Potapkin B., Rusanov V. Plasma-Assisted Production of Hydrogen from Hydrocarbons // Pure and Applied Chemistry. 2002. Vol. 74. № 3. P. 413–418.
7. Словетский Д.И. Плазмохимические процессы получения чистого водорода // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 2. С. 112–119.
8. Savinov S.Y., Lee H., Song H.K., Na B.-K. The Effect of Vibrational Excitation of Molecules on Plasmachemical Reactions Involving Methane and Nitrogen // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. Vol. 23. Iss. 1. P. 159–173.
9. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. О возможности роста углеродных нанотрубок из углеродных кластеров // Журнал технической физики. 2005. Т. 75. № 11. С. 112–119.
10. Жерлицын А.Г., Дубкова В.И., Косицын В.С. и др. Нанотрубка из углеводородного газа и его применение в полиолефиновых композициях // Сборник статей XIII Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике». СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2012. С. 282–284.
11. Дубкова В.И., Крутько Н.П., Жерлицын А.Г. и др. Полимерные композиции на основе термопластов и углеродного наноматериала, полученного из природного и попутного нефтяного газа // Материалы X Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии». Минск: Беларуская навука, 2014. С. 112–120.

## REFERENCES

1. Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Khlopov V.G., et al. The Concept of Large-Scale Development of Innovative Systems for the Production and Distribution of Methane-Hydrogen Fuel as an Effective Alternative Energy Carrier [Electronic source]. Access mode: [http://www.ccortes.ru/st\\_docs/klumpur2012.pdf](http://www.ccortes.ru/st_docs/klumpur2012.pdf) (access date: November 2, 2018). (In Russian)
2. Solodova N.L., Minigulov R.R., Emelyanycheva E.A. Hydrogen as a Promising Energy Carrier. Modern Methods of Hydrogen Production. Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University, 2015, Vol. 18, No. 3, P. 137–140. (In Russian)
3. Stolyarevsky A.Ya. Production of Alternative Fuels Based on Nuclear Energy Sources. Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal = Russian Chemical Journal, 2008, Vol. 52, No. 6, P. 73–77. (In Russian)
4. Radchenkov R.V. Hydrogen in Energy. Ekaterinburg: Ural University Publishing House, 2014. 229 p. (In Russian)
5. Gushchin P.A., Ivanov E.V. Conversion of Methane to Synthesis Gas and Hydrogen under the Influence of the Microwave Discharge. Trudy Rossiyskogo gosudarstvennogo universiteta nefiti i gaza imeni I.M. Gubkina = Proceedings of the Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2009, No. 3, P. 84–90. (In Russian)
6. Deminsky M., Jivotov V., Potapkin B., Rusanov V. Plasma Assisted Production of Hydrogen from Hydrocarbons. Pure and Applied Chemistry, 2002, Vol. 74, No. 3, P. 413–418.
7. Slovetzkiy D.I. Plasmachemical Processes of Obtaining Pure Hydrogen. Khimiya vysokikh energiy = Chemistry of High Energies, 2006, Vol. 40, No. 2, P. 112–119. (In Russian)
8. Savinov S.Y., Lee H., Song H.K., Na B.-K. The Effects of Vibrational Molecules on Plasmachemical Reactions Involving Methane and Nitrogen. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003, Vol. 23, Iss. 1, P. 159–173.
9. Alekseev N.I., Dyuzhev G.A. About the Possibility of the Growth of Carbon Nanotubes from Carbon Clusters. Zhurnal tekhnicheskoy fiziki = Journal of Technical Physics, 2005, Vol. 75, No. 11, P. 112–119. (In Russian)
10. Zherlitsyn A.G., Dubkova V.I., Kositsyn V.S., et al. Nanocarbon Filler from Hydrocarbon Gas and Its Use in Polyolefin Compositions. Collection of Articles of the 13th International Scientific and Practical Conference “Fundamental and Applied Research, Development and Application of High Technologies in Industry and Economics”. Saint Petersburg, Publishing House of the Polytechnic University, 2012, P. 282–284. (In Russian)
11. Dubkova V.I., Krutko N.P., Zherlitsyn A.G. Polymer Compositions Based on Thermoplastics and Carbon Nanomaterial Derived from Natural and Associated Petroleum Gas. Proceedings of the 10th International Scientific and Technical Conference “Energy and Material Saving Environmentally Clean Technologies”. Minsk: Belaruskaya navuka, 2014, P. 112–120. (In Russian)