

УДК 661.961.6

СКОРОСТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В ВОДОРОД НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА, СТИМУЛИРОВАННОЕ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2021 г. А. В. Чистяков^{1,*}, Г. И. Константинов¹,
М. В. Цодиков¹, член-корреспондент РАН А. Л. Максимов¹

Поступило 18.03.2021 г.

После доработки 28.04.2021 г.

Принято к публикации 08.06.2021 г.

В работе представлены результаты по скоростному получению H_2 из CH_4 путем его прямого разложения в плазменно-каталитическом режиме, стимулированном микроволновым излучением при индуцированной излучением температуре $600^\circ C$ в реакционном объеме реактора. Метан пропускали через слой железосодержащего углеродного адсорбента, полученного из газового угля, обладающего высоким значением диэлектрических потерь. При микроволновом излучении на поверхности железоуглеродной системы возникают интенсивные пробойные эффекты с генерированием плазмы. Метан в плазме конвертируется в водород и углерод. Разработан способ скоростной регенерации катализатора парами воды с удалением углерода при микроволновом стимулировании. В короткоцикловых экспериментах показана способность каталитической системы к высокой степени конверсии метана и практически полной ее регенерации.

Ключевые слова: метан, водород, углеродный адсорбент, плазма, гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S2686953521030031

Разработка эффективных подходов к получению водорода из природного газа является одной из актуальных проблем в современной энергетике [1–3]. Известные процессы получения водорода, несмотря на свою эффективность, характеризуются рядом недостатков [4]. Так, паровая конверсия требует больших энергетических затрат, окислительная конверсия с использованием кислорода воздуха небезопасна в результате возможности образования взрывоопасных концентраций [5–7]. Углерод в этих процессах выделяется в виде диоксида, что, с учетом требования декарбонизации, энергетики и химической промышленности, ведет к дополнительным затратам на его улавливание и хранение [8]. Альтернативой может служить процесс пиролиза метана с образованием водорода и углерода как сопутствующего продукта [9]. Для этого могут применяться различные варианты организации процесса: термические (например, в расплавленных металлах [10, 11]), каталитические [12], плазмохимические [13, 14]. В последнем случае возможны различные

подходы к реализации процесса, в том числе и с использованием плазмы, генерируемой микроволновым излучением (МВИ).

Нами было показано, что углеродные адсорбенты, разработанные на базе ископаемого и растительного сырья, обладают высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь (≥ 12), превосходящим более чем на порядок аналогичный показатель для воды [21, 22]. Облучение таких адсорбентов МВИ приводило к интенсификации пробойных эффектов и генерированию плазмы. Причем зольные примеси, содержащиеся в количестве до 25% в этих адсорбентах, существенным образом влияют на скорость генерирования плазмы [23]. С учетом этих свойств адсорбентов были разработаны эффективные способы уничтожения аналогов токсичных и техногенных загрязнителей [17, 24]. В развитии этого направления большое внимание уделяется разработке альтернативных подходов к получению энергоносителей из высокостабильных органических субстратов нефтяного и растительного происхождения в плазменно-каталитическом режиме, стимулированном МВИ [25–28].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования реакции скоростного разложения метана на поверхности железосодержа-

¹ Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

*E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

Таблица 1. Основные показатели углеродного адсорбента

Природа углеродного адсорбента	A^d , %	$\gamma_{\text{нас.}}$, г см ⁻³	tg δ	Объемы и размер пор углеродного адсорбента				Содержание железа, масс. %
				V_{Σ} , см ³ г ⁻¹	W_s , см ³ г ⁻¹	$V_{\text{ма}}$, см ³ г ⁻¹	x_0 , нм	
Газовый уголь	26.5	0.32	12.72	1.48	0.43	1.05	0.76	3.44

A^d – содержание минеральных компонентов, $\gamma_{\text{нас.}}$ – насыпная плотность, tg δ – тангенс угла диэлектрических потерь, V_{Σ} – суммарный объем пор, W_s – объем сорбирующих пор (сумма объемов микро- и мезопор), $V_{\text{ма}}$ – объем макропор, x_0 – размер микропор.

шего углеродного адсорбента, получаемого на основе газового угля, при стимулировании МВИ.

Превращение метана проводили на оригинальной установке, состоящей из генератора МВИ с частотой 2.45–2.50 ГГц, волновода, кварцевого реактора с загруженным адсорбентом и погруженным в волновод и оконечной нагрузки для поглощения остаточного излучения. В типовом эксперименте в кварцевый реактор загружали 20 см³ адсорбента. Для генерирования плазмы использовали железосодержащий углеродный адсорбент, полученный на основе газового угля [29]. Основные свойства адсорбента приведены в табл. 1. Блок-схема разработанного макета установки подробно описана в [30].

Метан пропускали через слой адсорбента со скоростью 60 см³ мин⁻¹. Облучение бегущей волной проводили при силе тока 150 мА и мощности 6–8 мВт. Содержание Н₂, СН₄, СО и СО₂ в получаемом газе определяли методом газовой хроматографии в режиме “on-line” на хроматографе Кристаллюкс-4000М (детектор ДТП, насадочная колонка, заполненная углеродной фазой марки

СКТ, газ-элюент Аг; Россия). С целью определения возможности образования газообразных углеводородов пробу газа анализировали на хроматографе Кристаллюкс-4000М (капиллярная колонка НР-PLOT/Al₂O₃, детектор ПИД, газ-носитель He).

При микроволновом облучении загруженного адсорбента и пропускании через его объем метана наблюдались пробойные эффекты, повышение температуры в реакционном объеме и появление свечения. На рис. 1 представлены основные показатели по превращению метана при температуре 600°С, индуцированной облучением, в реакционном объеме реактора. На рис. 1 видно, что через 1 мин после начала реакции в стационарном режиме степень конверсии метана в водород и углерод составила 84% согласно прямой реакции:



На 20-й минуте эксперимента степень конверсии метана снизилась более, чем в двое, до 26%. Через 40 мин степень превращения метана снизилась до 2% при практически полном затухании плазмы.

Для восстановления активности углеродного адсорбента в поглощении МВИ и генерировании плазмы на адсорбент после прекращения облучения подавали 20 см³ дистиллированной воды (влагоемкость углеродного адсорбента по воде 4 см³ г⁻¹) и затем подавали микроволновое облучение одновременно с подачей метана. Обработка паром поверхности адсорбента после стадии переработки метана при облучении МВИ приводит к образованию водорода, моно- и диоксида углерода. Следует отметить, что суммарное количество углерода в оксидах углерода эквивалентно количеству углерода, которое должно было отложиться на адсорбенте в ходе конверсии метана (табл. 2). После 4 мин облучения в реакционной зоне появлялось свечение и наблюдался резкий рост температуры до 600°С (рис. 1). После регенерации адсорбента водой и выхода на режим 1 мин экспозиции. Через 4 мин после начала эксперимента степень конверсии метана снизилась на 10%, а также наблюдалось постепенное затухание плазмы. Суммарно было проведено 4 после-

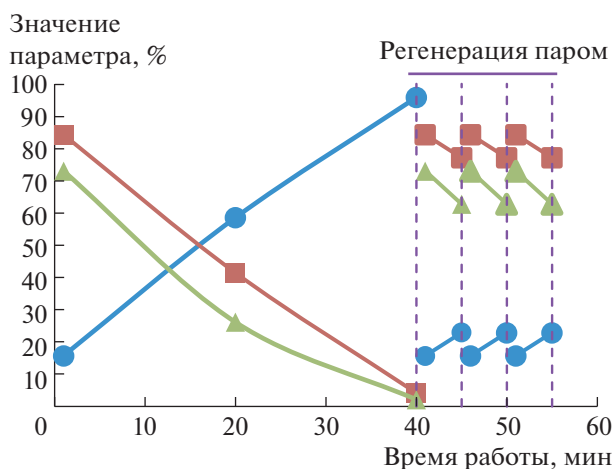


Рис. 1. Состав реакционного газа (● концентрация СН₄, об. %, ■ концентрация Н₂, об. %) и ▲ степень конверсии метана (%), полученные в результате разложения метана в плазменно-каталитическом режиме, стимулированном МВИ.

Таблица 2. Количество углерода, образующееся на стадии прямого разложения метана и удаляемое в ходе регенерации адсорбента

Номер цикла		Время протекания цикла, мин	Отложилось углерода из пропущенного метана ^а , ммоль	Снято углерода ^б , ммоль
1	Разложение	40	22.2	—
1а	Регенерация	4	—	22.3
2	Разложение	5	8.6	—
2а	Регенерация	4	—	8.7
3	Разложение	5	8.7	—
3а	Регенерация	4	—	8.7

^а Получено в расчете на конверсию метана.

^б Количество углерода рассчитано по выходу CO и CO₂ в ходе стадии обработки водяным паром.

довательных опыта и три стадии регенерации (рис. 1). В течение трех циклов регенерации наблюдалось полное восстановление способности адсорбента к поглощению МВИ и активности в конверсии метана.

На рис. 2 представлена динамика нагрева реакционного объема реактора, заполненного исходным адсорбентом (кривая 1), адсорбента после 15 мин работы в режиме (кривая 2), после 30 мин работы в режиме в процессе превращения метана (кривая 3), в процессе регенерации (кривая 4). Реакционный объем со свежим углеродным адсорбентом при подаче МВИ в среде метана за 3 мин нагревали до температуры 600°C (рис. 2, кривая 1), при которой происходит превращение метана в плазменно-каталитическом режиме. Через 15 мин после выхода на стационарный режим облучение остановили; реакционная зона остыла до комнатной температуры. Затем, без регенерации адсорбента, облучение МВИ возобновили, и оказалось, что нагрев происходит значительно медленнее и, более того, за 15 мин экспозиции температура не достигает 600°C (рис. 2, кривая 2). Третий цикл измерения динамики нагрева реакционной зоны (суммарно после 30 мин работы в стационарном режиме, рис. 2, кривая 3) показал полную идентичность динамике нагрева во втором цикле. В ходе регенерации адсорбента подъем температуры характеризовался пологим участком в течение первых 4 мин, после чего вода полностью испарялась из реакционного объема и наблюдался резкий подъем температуры (рис. 2, кривая 4). После испарения воды в ходе регенерации динамика нагрева симбатно повторяла нагрев реакционного объема реактора, загруженного исходным углеродным адсорбентом, при этом также наблюдалось свечение реакционной зоны. В этом режиме превращение метана с выделением водорода полностью воспроизводилось как в первоначальном опыте.

Ранее при изучении влияния состава пор поверхности углеродных адсорбентов на уровень

поглощения МВИ было установлено, что наиболее интенсивная динамика нагрева с генерированием плазмы реализуется на адсорбентах, обладающих повышенным адсорбционным объемом макро- и мезопор, по сравнению с микропористыми образцами [21–23]. На основании полученных результатов и теоретического анализа механизма поглощения МВИ углеродными адсорбентами была высказана гипотеза, что макро- и мезопоры играют роль псевдоконденсаторов при микроволновом излучении – эффекты пробоя в большей степени реализуются на стенках пор, в то время как микропоры могут играть роль неровностей поверхности, усиливая эффекты пробоя согласно известному эффекту Фаулера–Нордгейма. На основании высказанной гипотезы и результатов настоящего исследования можно предположить, что при интенсивном превращении метана образующийся углерод заполняет поры, приводя к снижению пробойных эффектов, га-

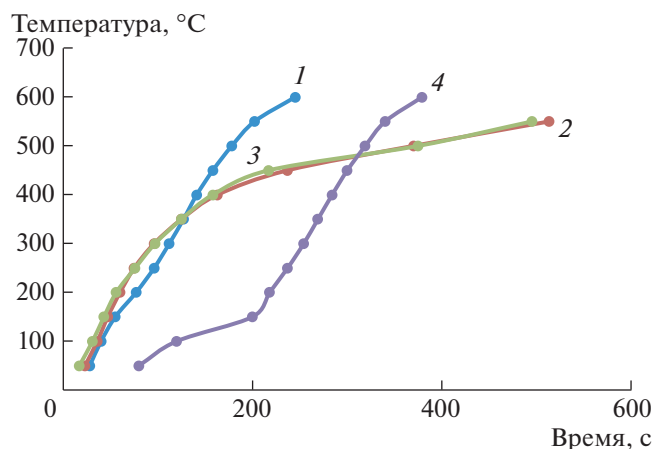


Рис. 2. Динамика нагрева реакционного объема реактора с загруженным исходным адсорбентом (кривая 1), после 15 мин работы в режиме (кривая 2) и после 30 мин работы в режиме в процессе превращения метана (кривая 3) и регенерации (кривая 4).

шению плазмы и снижению уровня поглощения МВИ. Адсорбированная на поверхности сорбента вода при МВИ находится в ионизированном состоянии, что, вероятно, повышает активность в эндотермической реакции газификации:



Другим фактором интенсификации эндотермической реакции газификации может быть размерный фактор частиц образующегося углерода. Как результат, за 4 мин выделяется СО в количестве, эквивалентном отложившемуся на поверхности адсорбента углерода в ходе прямого разложения метана (табл. 2).

После удаления углерода с поверхности адсорбента были зафиксированы быстрый рост температуры при МВИ и генерирование плазмы, в режиме которой протекало интенсивное разложение метана с выделением H_2 .

В ранее опубликованных работах также отмечалось, что при иницировании МВИ разрушение связи С–Н в алифатических и ароматических углеводородах было наиболее предпочтительным [17, 23–26]. При этом разрыв связи С–Н наблюдался при видимой в реакционной зоне температуре 250–300°C, но, конечно, температура в центрах пробоя и плазмы на поверхности каталитической системы была существенно выше. Наблюдаемый эффект отражает взаимодействие субстратов с поверхностью катализаторов, обладающих высоким значением диэлектрических потерь.

Разрыв высокопрочной связи С–Н, вероятно, происходит в результате взаимодействия метана с поверхностью каталитической системы, на которой интенсивно протекают эффекты пробоя. Не следует также исключать влияние поляризации и переполяризации органических субстратов в плазменном режиме на ослабление С–Н-связи [31].

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность интенсификации эндотермических реакций, направленных на прямое получение водорода в кратких циклических режимах прямого разложения метана и регенерации при микроволновом стимулировании.

Высокая селективность и эффективность предложенного способа регенерации предполагают существенное упрощение технологии и снижение тепловых затрат на организацию процесса в целом.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Везироглу Т.Н., Сахин Ш.* // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 2. С. 12–28.
2. *Венгеров Ю.Л., Бутылин В.В., Родионов Д.Н.* // Интеграл. 2014. № 1. С. 38–41.
3. *Голуб Н.Б.* // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 19. С. 53–57.
4. *Sazali N.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 38. P. 18753–18771.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.021>
5. *Zhang B., Zhang S.-X., Yao R., Wu Y.H., Qiu J.S.* // J. Electron. Sci. Technol. 2021. P. 100080.
<https://doi.org/10.1016/j.jnlest.2021.100080>
6. *Savchenko V.I., Nikitin A.V., Ozerskii A.V., Zimin Y.S., Sedov I.V., Arutyunov V.S.* // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 7. P. 818–826.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120070130>
7. *Haghi S.B., Salehi G., Azad M.T., Nichkoochi A.L.* // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 11. P. 1251–1259.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120110109>
8. Energy Technology Perspectives 2020 Special Report on Carbon Capture, Utilisation and Storage. IEA 2020.
https://www.researchgate.net/publication/345807050_ETP_2020_Special_Report_on_Carbon_Capture_Utilisation_and_Storage_CCUS_in_clean_energy_transitions (Ссылка активна на 16 июня 2021 г.)
9. *Fan Z., Weng W., Zhou J., Gu D., Xiao W.* // J. Energy Chem. 2020. V. 58. № 1. P. 415–430.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.049>
10. *Kudinov I.V., Pimenov A.A., Mikheeva G.V.* // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 11. P. 1239–1243.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120110122>
11. *Parfenov V.E., Nikitchenko N.V., Pimenov A.A., Kuz'min A.E., Kulikova M.V., Chupichev O.B., Maksimov A.L.* // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 5. P. 625–632.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220050018>
12. *Gubanov M.A., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Kryuchkov V.A., Nikitchenko N.V., Knyazeva M.I., Kulikov A.B., Pimenov A.A., Maksimov A.L.* // Pet. Chem. 2020. V. 60. № 9. P. 1043–1051.
<https://doi.org/10.1134/S096554412009011X>
13. *Deminsky M., Jivotov V., Potapkin B., Rusanov V.* // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 3. P. 413–418.
<https://doi.org/10.1351/pac200274030413>
14. *Slovetskii D.I.* // High Energy Chem. 2006. V. 40. № 2. P. 86–92.
<https://doi.org/10.1134/S0018143906020044>
15. *Tsodikov M.V., Arapova O.V., Chistyakova A.V., Konstantinov G.I.* // Chem. Eng. Transactions. 2017. V. 57. P. 223–228.
<https://doi.org/10.3303/CET1757038>
16. *Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kirdyankin D.I., Vasil'kov A.Yu.* // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. № 3. Article no. 86.
<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4185-7>

17. Цодиков М.В., Хаджиев С.Н., Передерий М.А., Кадиев Х.М., Чистяков А.В., Мартынов Б.И., Константинов Г.И., Марин В.П. / Патент РФ № 2462500. 2012.
18. Стром Дж.Дж., Лайхен Дж.К., Робертс Б.К., Макмейкин Д.Л., Шин Д.М., Гриффин Д.У., Франц Д.А. / Патент РФ № 2636151. 2017.
19. Wu Z., Zhao X., Zhang J., Li X., Zhang Y., Wang F. // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 278. P. 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.082>
20. Wang W., Ma Z., Zhao X., Liu S., Cai L., Shi S.Q., Ni Y. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 43. P. 16086–16090. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04658>
21. Цодиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Гурко А.А., Жеваго Н.К. // *Российские нанотехнологии.* 2006. Т. 1. № 1–2. С. 153–161.
22. Цодиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С., Гурко А.А., Марин В.П., Жеваго Н.К., Максимов Ю.В., Суздалев И.П. // *Наукоемкие технологии.* 2007. Т. 8. № 4. С. 58–67.
23. Tsodikov M.V., Perederii M.A., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I., Kadiev K.M., Khadzhiev S.N. // *Solid Fuel Chem.* 2012. V. 46. № 2. P. 121–127. <https://doi.org/10.3103/S0361521912020115>
24. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kiryankin D.I., Vasil'kov A.Yu. // *J. Nanopart. Res.* 2018. V. 20. № 3. P. 86–101. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4185-7>
25. Arapova O.V., Chistyakov A.V., Palankoev T.A., Bondarenko G.N., Tsodikov M.V. // *Petr. Chem.* 2020. V. 60. № 9. P. 1019–1025. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090029>
26. Arapova O.V., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Moiseev I.I. // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. P. 227–243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030044>
27. Li L., Feng H. // *Pet. Sci. Technol.* 2020. V. 38. № 8. P. 659–665. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1777161>
28. Zaker A., Chen Z., Wang X., Zhang Q. // *Fuel Process. Technol.* 2019. V. 187. P. 84–104. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.011>
29. Передерий М.А., Носкова Ю.А., Карасева М.С., Коновалов П.Н. // *Химия твердого топлива.* 2009. № 6. С. 36–46.
30. Arapova O.V., Bondarenko G.N., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. № 9. P. 1717–1729. <https://doi.org/10.1134/S0036024417090059>
31. Microwave Discharges: Fundamental and Applications, X International Workshop, (3–7 September, 2018, Zvenigorod, Russia), Edited by Yu.A. Lebedev, Yanus-K Moscow, 2018, 267 p. <http://www.fpl.gpi.ru/md-10/program.html> (Ссылка активна на 16 июня 2021 г.)

HIGH-SPEED CONVERSION OF METHANE TO HYDROGEN STIMULATED BY MICROWAVE IRRADIATION ON THE SURFACE OF A CARBON ADSORBENT

A. V. Chistyakov^{a, #}, G. I. Konstantinov^a,
M. V. Tsodikov^a, and Corresponding Member of the RAS A. L. Maximov^a

^a A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

[#] E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

In this paper, the results on the high velocity H₂ production from CH₄ via its direct decomposition in the plasma-catalytic mode using microwave irradiation (MWI) at 600°C are presented. Methane were passed through a layer of iron-containing carbon adsorbent obtained from gas coal which characterized by a large dielectric loss tangent. Intense breakdown effects with plasma generation on the surface of the iron-carbon system during MWI are observed. Methane in the plasma converts into hydrogen and carbon. High-speed catalyst regeneration method by water vapor with the removal of carbon under microwave stimulation has been developed. In short-cycle experiments, the ability of the catalytic system to convert methane with high conversion and almost complete regeneration is shown.

Keywords: methane, hydrogen, carbon adsorbent, plasma