УДК 537.523.9

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

© 2020 г. В. Е. Маланичев<sup>1, \*</sup>, М. В. Малашин<sup>1</sup>, В. Ю. Хомич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия \*e-mail: VEMalanichev@ieeras.ru

> Поступила в редакцию 07.06.2020 г. После доработки 27.07.2020 г. Принята к публикации 30.07.2020 г.

Экспериментально исследовалась конверсия метана в барьерном разряде и изучалось влияние напряженности электрического поля и удельного энерговклада на эффективность процесса конверсии. Разработаны и созданы два плазмохимических реактора с разным радиусом кривизны внутреннего электрода. Для реактора с меньшим радиусом электрода конверсия метана составила 10.5%, для реактора с большим – 3.6%, при этом удельный энерговклад в первом случае был меньше. Предложено объяснение этого явления.

*Ключевые слова:* барьерный разряд, конверсия метана, плазмохимический реактор **DOI**: 10.31857/S0002331020050088

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Метан широко используют как топливо в быту и промышленности, а также как сырье для химической промышленности, в частности, для получения синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>), который, в свою очередь, применяется для синтеза высших углеводородов, спиртов, альдегидов и т.п. В настоящее время синтез-газ получают из метана в процессе паровой конверсии или парциального окисления.

Большой интерес представляет технология с использованием парциального окисления метана [1], которая обладает целым рядом преимуществ по сравнению с технологией, использующей процесс паровой конверсии. Во-первых, эта технология основана на экзотермической реакции (не требуется подвод энергии для поддержания процесса) и отсутствует катализатор, подвергающийся отравлению каталитическими ядами и механическому износу. Во-вторых, не используются пары воды, вызывающие коррозию узлов промышленного устройства. Однако при нормальных условиях и теоретически необходимом соотношении исходных продуктов ( $CH_4/O_2 = 2$ ) самоподдерживающаяся химическая реакция невозможна. Для инициации и поддержания химической реакции уменьшают соотношение топлива и окислителя, что понижает выход синтез-газа, но обеспечивает устойчивое парциальное окисление метана в реакционном объеме.

Перспективным направлением развития технологии конверсии метана является использование различных видов газовых разрядов [2–6]. С их помощью возможно увеличить выход синтез-газа в процессе парциального окисления, а также реализовать прямой синтез более сложных углеводородов из метана. Барьерный разряд (БР) является одним из наиболее перспективных для использования в этих процессах, так как



**Рис. 1.** (а) Схема экспериментальной установки; (б) Поперечное сечение газоразрядной ячейки ПХР1К7; (в) Поперечное сечение газоразрядной ячейки ПХР2К1; 1 – регулятор расхода газа; 2 – ПХР; 3 – хромато-граф; 4 – генератор высоковольтных импульсов; 5 – осциллограф; 6 – измеритель тока; 7 – высоковольтный пробник; 8 – внутренний заземленный электрод; 9 – разрядная область; 10 – диэлектрик; 11 – внешний электрод.

он обладает рядом преимуществ, одно из них — неравновесность создаваемой плазмы, т.е. энергия электронов намного больше энергии ионов и нейтральных частиц, что позволяет большую часть энергии, которая вкладывается в разряд, с помощью электронов направить на инициацию химических реакций. Разряд реализуется в условиях атмосферного давления, таким образом отсутствует необходимость в дорогостоящем вакуумном оборудовании. В случае БР электроды покрыты диэлектриком, который при взаимодействии с плазмой корродирует медленнее, чем металл, благодаря этому увеличивается ресурс газоразрядной ячейки, и уменьшатся количество материала, которое уносится в плазмообразующий газ.

Для более эффективного использования БР для инициации химических реакций в метане необходимо детальное понимание процессов, протекающих в плазме, и их зависимостей от электрофизических параметров. При большом количестве теоретических и практических наработок в области плазмохимических преобразований метана и его радикалов, до сих пор нет полной согласующейся картины химических преобразований, инициируемых барьерным разрядом. Это связано в первую очередь с тем, что существует большое количество комбинаций взаимодействия различных углеводородов, полученных в результате обработки метана плазмой. Таким образом, исследование воздействия барьерного разряда на метан является актуальной задачей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для проведения исследований был создан экспериментальный стенд, показанный на рис. 1а, для которого были разработаны два плазмохимических реактора (ПХР) с различным радиусом кривизны внутреннего электрода. Метан с расходом 6 л/мин подавался через регулятор расхода газа (1) в ПХР (2). После обработки в ПХР химический состав газа анализировался с помощью хроматографа (3) М3700. К внешнему электроду ПХР через токограничивающий резистор R с помощью генератора на основе твердотельных коммутаторов (4) [7, 8] подавались прямоугольные высоковольтные



Рис. 2. Осциллограммы напряжения и тока разряда (слева – для ПХР1К7, справа – для ПХР2К1).

импульсы амплитудой 15 кВ, длительностью 60 мкс и частотой 4 кГц. Напряжение и ток регистрировались осциллографом (5) с помощью датчика тока (6) и высоковольтного щупа Tektronix P6015A (7) соответственно.

В экспериментах использовались два ПХР с коаксиальной конфигурацией электродов. В первом случае (рис. 16, ПХР1К7) в семь идентичных каналов подавался газ. Диаметр внутреннего заземленного электрода (8) составлял 5 мм. Расстояние между внутренним электродом и диэлектриком (10) 1 мм. Толщина диэлектрической трубки 1.5 мм. Длина внешнего электрода (11) L = 10 мм. Электрическая емкость реактора 9.2 пФ, а одного канала 1.3 пФ. Во втором случае (рис. 1в ПХР2К1) использовался реактор с одним каналом. Диаметр внутреннего заземленного электрода составлял 18 мм. Расстояние от внутреннего электрода до диэлектрика 1.5 мм. Толщина диэлектрика – 2 мм, длина внешнего электрода L = 115 мм. Электрическая емкость 32.4 пФ. В качестве диэлектрика в обоих случаях использовалось кварцевое стекло (значение диэлектрической проницаемости – 4).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения экспериментальных исследований были получены временные зависимости тока и напряжения в ПХР1К7 и ПХР2К1. Осциллограммы тока и напряжения представлены на рис. 2. Амплитуда тока разряда для ПХР1К7 составляла 11.9 А. Необходимо отметить, что при расчете электрофизических характеристик было принято, что ток в каждом из 7 каналов одинаковый и его амплитуда 1.7 А. Энергия, вкладываемая в один разрядный импульс, составляла 1 мДж, при этом удельный энерговклад — 112.8 Дж/моль. Средняя потребляемая мощность, вкладываемая в разряд, составляла 28 Вт. В случае ПХР2К1 амплитуда тока разряда 39.6 А, энергия одного разрядного импульса 19.9 мДж, а удельный энерговклад — 19 кДж/моль. Средняя потребляемая мощность 79.2 Вт.

В данной работе с помощью газового хроматографа оценивалась степень конверсии метана в плазмохимических реакторах. В случае, когда использовался ПХР1К7, она составляла 10.5%, а в случае ПХР2К1 – 3.6%. Стоит отметить, что в случае ПХР2К1 энерговклад был больше, чем при использовании ПХР1К7. Повышенная степень кон-



**Рис. 3.** (а) Разрядный промежуток; 1 - внутренний заземленный электрод; 2 - диэлектрик; (б) Зависимость  $EN^{-1}(r)$  для ПХР1К7; (в) Зависимость  $EN^{-1}(r)$  для ПХР3К1.

версии объясняется тем, что в ПХР1К7 выше значение приведенной напряженности электрического поля (EN<sup>-1</sup>). Оценка этого параметра производилась по формуле:

$$EN^{-1}(r) = \frac{C_{gap}U_{gap}}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon Lr}\frac{1}{N},$$

где  $C_{gap}$  – электрическая емкость разрядного промежутка (для ПХР1К7 – 1.65 пФ, для ПХР2К1 – 41.5 пФ),  $U_{gap}$  – напряжение на разрядном промежутке,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость метана была принята как 1, r – координата вдоль радиального направления (рис. 3a),  $N = 2.42 \times 10^{25}$  1/м<sup>3</sup> – концентрация частиц в разрядной области.

На рисунке 3 изображена зависимость приведенной напряженности электрического поля от координаты *r*, для ПХР1К7 (рис. 36) и для ПХР2К1 (рис. 3в). Как видно из рисунка, максимальное значение  $EN^{-1}$  для ПХР1К7 – 170.9 Тд, а для ПХР2К1 – 102.0 Тд; средние значения  $EN^{-1}$ : ПХР1К7 – 144 Тд, ПХР2К7 – 95 Тд.

Процесс развития барьерного разряда условно можно разделить на следующие четыре этапа [9, 10]: первый этап – таунсендовский разряд, (образование электронных лавин), вследствие которого происходит накопление заряда перед анодом. Длительность этой стадии обратно пропорциональна скорости нарастания напряжения на электродах разрядного промежутка и не превышает 150 нс для медленно нарастающего напряжения (гармонический сигал напряжения с частотой 6.9 кГц и амплитудой 12 кВ – максимальная скорость нарастания напряжения 0.52 кВ/мкс) в атмосферном воздухе. Второй этап начинается в тот момент, когда перед анодом возникает достаточный положительный объемный заряд, и начинает распространяться катодонаправленная ионизирующая волна, вызванная локальным искажением электрического поля. Третий этап - после того, как волна ионизации (ионизационный фронт) достигает катода, формируется устойчивый канал с высокой проводимостью. Он существует до полного заряда емкости диэлектрика. Заключительный четвертый этап – релаксация проводящего канала за счет рекомбинации и уноса носителей заряда из разрядного промежутка. Наибольшее значение приведенной напряженности электрического поля наблюдается на первых двух этапах развития разряда. Чем выше значение этой напряженности, тем более активно происходит инициация и стимулирование химических реакций электронами. Более

подробное рассмотрение и оценка времени протекания различных этапов барьерного разряда представлены в работах [11, 12].

Плазмохимические процессы наиболее активно протекают в течение первых двух этапов, когда напряженность поля максимальная. В случае двух ПХР процесс протекает быстрее в том, в котором напряженность электрического поля больше, в нашем случае это ПХР1К7. В этом реакторе значение поля выше, т.к. радиус кривизны внутреннего электрода больше. Это подтверждается при рассмотрении работ, в которых также исследовали конверсию метана с помощью БР [4–6]. Во всех работах использовалась коаксиальная конфигурация электродов. В статье К. Ли [4] конверсия метана достигала 13%, в статье Кадо [5] – 24%, а в статье Индарто, [6] – 13.8%. При этом в работе Ли максимальный энерговклад (порядка 100 эВ/молекулу). В работе Кадо использовался реактор, у которого был наибольшее значение приведенного электрического поля – 162 Тд.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен ряд экспериментов, в ходе которых исследовалось воздействие барьерного разряда на метан, рассматривалось влияние напряженности электрического поля и удельного энерговклада на степень конверсии метана. Для исследования было разработано и создано два плазмохимических реактора с разным радиусом кривизны внутреннего электрода. Для реактора с меньшим радиусом электрода конверсия метана составила 10.5%, для реактора с большим — 3.6%, при этом удельный энерговклад в первом случае был меньше. Это обусловлено тем, что при большей напряженности электрического поля электроны достигают больших энергий, тем самым увеличивая вероятность диссоциации при соударении электрона с молекулой метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Consuelo A.-G. et al.* Partial Oxidation of Methane to Syngas Over Nickel-Based Catalysts: Influence of Support Type, Addition of Rhodium, and Preparation Method // Frontiers in Chemistry. 2019. V. 7. P. 104.
- 2. *Fincke J.R. et al.* Plasma Thermal Conversion of Methane to Acetylene // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2002. V. 22. № 1. P. 105.
- 3. *Rutberg P.G. et al.* Conversion of methane by CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + CH<sub>4</sub> plasma // Applied Energy. 2015. V. 148. P. 159.
- 4. *Li X.-S. et al.* Methane conversion to C2 hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques // Catalysis Today. 2004. V. 98. № 4. P. 617.
- 5. *Kado S. et al.* Application of non-thermal plasmas to natural gas utilization // Proceeding of 16th ISPC (Application of non-thermal plasmas to natural gas utilization). 2003. P. 1.
- 6. *Indarto A. et al.* Effect of additive gases on methane conversion using gliding arc discharge // Energy. 2006. V. 31. № 14. P. 2986.
- 7. *Маланичев В.Е. и др*. Плазмохимический реактор на основе диэлектрического барьерного разряда // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 4. С. 318.
- 8. *Мошкунов С.И., Хомич В.Ю*. Генераторы высоковольтных импульсов на основе составных твердотельных коммутаторов // М. 2018.
- 9. *Brandenburg R. et al.* Axial and radial development of microdischarges of barrier discharges in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures at atmospheric pressure // J. Physics D: Applied Physics. 2005. V. 38. № 11. P. 1649.
- 10. Brandenburg, R. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments // Plasma Sources Science and Technology. 2017. V. 26. № 5. P. 1.
- 11. *Маланичев. В.Е. и др.* Термическая стимуляция как преобладающий механизм конверсии метана в барьерном разряде // Химическая физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 31.
- 12. *Маланичев В.Е. и др.* Конверсия природного газа импульсным барьерным разрядом при атмосферном давлении // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58. № 1. С. 25.

# Experimental Study of Methane Conversion in the Barrier Discharge of a Plasma Chemical Reactor

## V. E. Malanichev<sup>a</sup>, \*, M. V. Malashin<sup>a</sup>, and V. Yu. Khomich<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute for Electrophysics and Electric Power RAS, Saint-Petersburg, Russia \*e-mail: VEMalanichev@ieeras.ru

The conversion of methane in a barrier discharge was experimentally studied and the effect of electric field strength and specific energy input on the efficiency of the conversion process was studied. Two plasma-chemical reactors with different radius of curvature of the internal electrode were developed and created. For a reactor with a smaller electrode radius, the methane conversion was 10.5%, for a reactor with a larger one -3.6%, while the specific energy input in the first case was less. An explanation of this phenomenon is proposed.

Keywords: barrier discharge, methane conversion, plasma chemical reactor