

**Углекислотная конверсии метана в синтез-газ путем электрофизического
воздействия**
**Касенова Ж. М.¹, Ермагамбет Б. Т.², Нургалиев Н. У.³, Абылгазина Л. Д.⁴,
Холод А. В.⁵**

¹Касенова Жанар Муратбековна / Kasenova Zhanar Muratbekovna – магистр техники и технологии,
заместитель директора;

²Ермагамбет Болат Толеуханулы / Yermagambet Bolat Toleukhanuly – доктор химических наук, профессор,
директор;

³Нургалиев Нуркен Утеуович / Nurgaliyev Nurken Uteuovich – кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник;

⁴Абылгазина Лейля Даулетовна / Abylgazina Leila Dauletovna – бакалавр техники и технологии, младший научный
сотрудник;

⁵Холод Андрей Владимирович / Kholod Andrey Vladimirovich – бакалавр техники и технологии, младший научный
сотрудник,

Институт химии угля и технологии, г. Астана, Республика Казахстан

Аннотация: исследована углекислотная конверсия метана в синтез-газ в плазме барьерного разряда, что позволило выявить специфику протекания реакций разложения метана и диоксида углерода в низкотемпературной плазме, реализации радикально-цепного механизма.

Ключевые слова: метан, углекислота, разряд, плазма, конверсия.

В настоящее время выполнено много экспериментальных и теоретических исследований конверсии метана путем электрофизического воздействия в разных видах разряда (барьерный, коронный, искровой и др.) и при воздействии непрерывного и импульсного электронного пучка. Это позволяет выявить специфику протекания реакций разложения метана в низкотемпературной плазме, реализации цепного механизма. Наиболее перспективным способом осуществления конверсии метана является сочетание процессов окисления метана кислородом, паровой и углекислотной конверсии метана [1]. Комбинация двух или трех видов окислительной конверсии метана может привести к повышению эффективности использования сырья, улучшению теплового баланса и позволяет корректировать состав синтез-газа. Добавка CO₂ к смеси CH₄+H₂O позволяет оптимизировать состав получаемого синтез-газа в соответствии с составом, необходимым для дальнейшей его переработки.

Реакции термического крекинга нормальных алканов протекают обычно при высоких температурах, для паров гептана, например, 800-900 К [2]. При низких температурах, когда термическое инициирование реакции не происходит, при радиационном облучении возникают активные центры - свободные радикалы, которые могут начать цепную реакцию крекинга углеводородов. Взаимодействие радикалов, содержащих малое число атомов углерода, с исходным углеводородом – ярко выраженный цепной процесс, инициирование его происходит радикалами, образованными за счет излучения. Такая цепная реакция будет проходить на 150-200 градусов ниже температуры обычного термического процесса с той же удельной скоростью, так как излучение облегчило наиболее энергоемкую стадию - термическое инициирование. Низкие энергозатраты получены также при пиролизе природного газа (93,4% метан) непрерывным электронным пучком (0.5 МэВ, 80 мА). При мощности в пучке 40 кВт, расходе газа 1000 м³/час за 3,5 часа получена конверсия смеси газозатратных углеводородов на 2,8%. Давление смеси газов 0,13 МПа. Энергозатраты непрерывного электронного пучка на разложение одной молекулы метана равны 0.9 эВ. Авторы отмечают увеличение средней молярной массы природного газа в процессе облучения.

Наиболее изучен и технологически отработан плазмохимический процесс синтеза ацетилена при пиролизе метана в плазме дугового разряда постоянного тока [3, 4]. Процесс синтеза протекает в равновесных условиях. В работе [3] показано, что в экспериментальных условиях (температура 2000°С, степень конверсии метана 100%, селективность по ацетилену 98.5%) энергозатраты могут составлять 2 эВ/молекулу CH₄, на проведение реакции: 2CH₄ + 3,6 эВ = C₂H₂ + 3H₂.

В работе [5] выполнено сравнение эффективности конверсии метана в смеси с углекислым газом в плазме барьерного разряда при использовании высоковольтного генератора переменного напряжения (10 кВ, 2-20 кГц) и импульсного генератора (10 кВ, 2-40 кГц). Биполярный генератор обеспечивал более эффективную конверсию метана. Селективность синтеза СО составляла 55-68% при отношении H₂/CO = 1,03–1,06. Паровая конверсия метана с добавлением кислорода широко используется в производстве синтез-газа, позволяя снижать энергозатраты и варьировать состав синтез-газа (отношение H₂/CO). Результаты исследования углекислотной конверсии природного газа в скользящем дуговом (glidingarc) разряде переменного тока представлены в работе [6]. Добавление кислорода в смесь (CH₄+C₂H₆+C₃H₈+CO₂) при 75% содержании углеводородов в исходной смеси снизило энергозатраты на разложение исходных молекул с 19,4 до 14.3 эВ/молек. Энергозатраты на получение водорода при этом

уменьшились с 32 до 19,4 эВ/молек. В работе [2] описаны исследования плазмохимической конверсии метана в смеси с водой и воздухом, выполненные на плазматроне мощностью 3.5 кВт.

Нами были проведены экспериментальные работы в плазме барьерного разряда конверсии газа, содержащего CH₄, CO₂ в углеводороды в проточном реакторе в жидкой фазе при атмосферном давлении, при этом сырье подвергается в реакторе действию электрического разряда, который инициирует электроны импульсного разряда, причем напряженность электрического поля в разряде составляет 5-10 кВ/см, а удельная энергия в импульсе 1-2 Дж/см³. Схема приведена на рисунке 1.

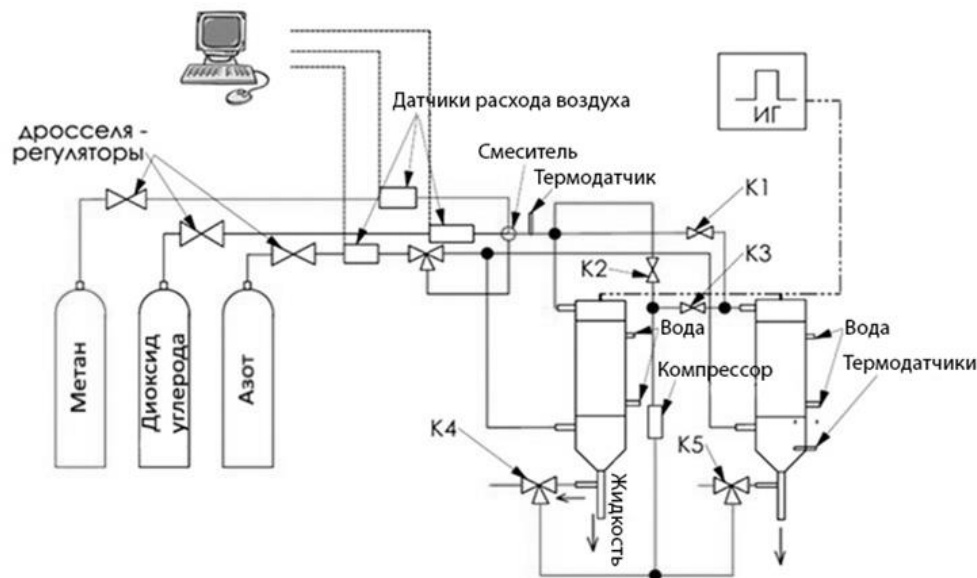


Рис. 1. Плазмокаталитическая установка с барьерным разрядом

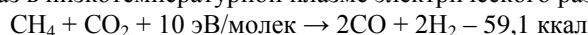
В процессе работы применялся высокочастотный генератор, который обладал следующими характеристиками: мощность источника на выходе – 300 Вт; амплитуда импульсного напряжения до 10 кВ. Исходная газовая смесь и состояла из CH₄, CO₂ и поступал из смесителя со скоростью 20 мл/мин в плазмокаталитический реактор. Продукты, образовавшиеся в результате воздействия разряда из исходной газовой смеси, поступали в холодный сепаратор, где происходило разделение жидкой и газовой фазы. Газ из пробоотборника поступал на газовый хроматограф для анализа. Анализ продуктов плазмохимической конверсии проводили на хроматографе Кристаллолюкс – 4000 М.

Указанный технический результат достигается выбором оптимальной величины напряженности электрического поля и удельной энергии в импульсном разряде исходя из условий оптимальной передачи энергии электрического в колебательные уровни молекул газовой смеси (5-10 кВ/см, 1-2 Дж/см³) для получения синтез-газа с минимальными затратами (таблица 1).

Таблица 1. Результаты плазмохимической конверсии метана в синтез-газ

№ опыта	Соотношение (CH ₄ + CO ₂)	Поток газа, (л/мин)	Удельная энергия в разряде (Дж/см ³)	Величина подаваемого напряжения (кВ/см)	Степень конверсии в синтез-газ
1	1:1	20	1,0	5	21,5
2	1:1	20	1,0	6	36,5
3	1:1	20	1,0	7	40,5
4	1:1	20	2,0	8	59,5
5	1:1	20	2,0	9	67,2
6	1:1	20	2,0	10	73,4

При этом возможно протекание следующей реакции в неравновесных условиях: углекислотная конверсия метана в синтез-газ в низкотемпературной плазме электрического разряда:



Протекания реакции проходит по радикально-цепному механизму через образования возбужденных элементарных частиц под воздействием электроимпульсного разряда, за счет которых достигается высокая степень конверсии. Если обозначить через R радикал CH₃, а через e - электроны импульсного разряда, то цепные процессы, протекающие в плазме такого разряда, можно записать следующим образом. Инициирование цепи протекает по реакции:



Высокая конверсия углеводородов в реакторе (до 73,4%) и низкие энергозатраты на получение сингаза (~1 кВт·час/кг), наблюдаемые в эксперименте подтверждают, что энергия активации процесса меньше, чем в условиях коронного разряда. В связи с этим использование низкотемпературной плазмы электрического разряда снимает все недостатки традиционной технологии и положит основу новой технологии для создания промышленного предприятия газохимической отрасли Казахстана.

Литература

1. *Арутюнов В. С., Крылов О. В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361 с.
2. Радиолиз углеводородов. Некоторые физико-химические проблемы / Под ред. Топчиева А. В., Полака Л. С. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 208 с.
3. *Fincke J. R., Anderson R. P., Hyde T. et al.* Plasma thermal conversion of methane to acetylene // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2002. V. 22. №1. P. 107-138.
4. *Czernichowski A.* Glid arc assisted production of H₂ from CH₄, CO or H₂S // *Proc. Of International Symposium Hydrogen Power, Theoretical and Engineering Solutions, St.-Petersburg, Russia, 1999.* Pp. 42-45.
5. *Song H. K., Lee H., Choi J.-W. et al.* Effect of electrical pulse forms on the CO₂ reforming of methane using atmospheric dielectric barrier discharge // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2004. V.24. №1. Pp. 57-72.
6. *Chavadej S., Rueangjitt N., Sreethawong T.* Reforming of CO-containing natural gas with partial oxidation using an AC gliding arc system // *Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Kyoto: Japan Society of Applied Physics, 2007.* Pp. 64-67.