

# ТЕПЛОФИЗИКА

## ПЛАЗМЕННЫЙ ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

В.Е. Мессерле<sup>1</sup>, А.Б. Устименко<sup>2</sup>

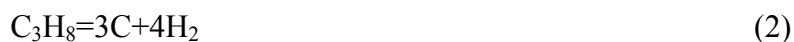
<sup>1</sup>Институт проблем горения, <sup>2</sup>НИИ экспериментальной и теоретической физики, г.Алматы

В настоящей работе представлены результаты численного и экспериментального исследования плазменного пиролиза углеводородных газов и рассмотрены перспективы и возможности этой технологии для получения водорода и технического углерода (сажи), содержащего наночастицы углерода.

Цель настоящей работы: представить результаты численного и экспериментального исследования плазменного пиролиза углеводородных газов и продемонстрировать перспективы и возможности этой технологии для получения водорода и технического углерода (сажи), содержащего наночастицы углерода. Технология плазменного пиролиза заключается в нагреве углеводородных газов в электродуговом совмещенном реакторе до температуры их пиролиза (1900-2300 К) с образованием в едином технологическом процессе высокодисперсного технического углерода и водорода согласно реакции (1). После выделения технического углерода из потока газообразных продуктов реакции водород направляется на очистку и компримирование.



Исследования пиролиза углеводородного газа проводились на примере пропанобутановой газовой смеси (реакции (2) и (3)).



Расчеты ее плазменного пиролиза выполнены с помощью программного комплекса термодинамических расчетов TERRA [1]. Эксперименты проводились в совмещенном плазмохимическом реакторе идеального вытеснения. Эксперименты подтвердили возможность получения водорода и конденсированного углерода, содержащего наноструктуры в виде колоссальных углеродных нанотрубок, обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью, в 30 раз превышающей прочность кевларовой ткани [2].

Технический углерод применяется в качестве усиливающего компонента в производстве резин и других пластических масс. Около 70 % всего выпускаемого технического углерода используется в производстве шин, 20 % в производстве резино-технических изделий. Остальное количество находит применение в качестве чёрного пигмента; замедлителя «старения» пластмасс; компонента, придающего пластмассам специальные свойства: (увеличение электропроводности, способность поглощать ультрафиолетовое излучение и излучение радаров). Технический углерод (сажа) это высокодисперсный продукт термического или термоокислительного разложения углеводородов, содержащихся в природном и промышленных газах, нефтяных и каменноугольных маслах. Плотность сажи 1,76-1,95 г/см<sup>3</sup>. Она состоит, главным образом, из углерода (не менее 90%), содержит до 5% хемосорбированного O<sub>2</sub>, до 0,8% H<sub>2</sub>, до 1,1% S и до 0,45% минеральных примесей. Средний размер частиц сажи составляет около 50 нм.

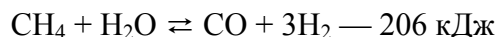
Водород используют при производстве аммиака, метанола, высших спиртов, углеводорода, мыла и пластмасс [3]. Водород используют в качестве ракетного топлива. В перспективе водород будут широко применять в водородной энергетике и как топливо для легковых и грузовых автомобилей. Водородные двигатели не загрязняют окружающей среды

и выделяют только водяной пар. Водород является чрезвычайно теплотворным химическим топливом с удельной теплотой сгорания 122.3 МДж/кг. Кроме того, при сжигании водорода образуется только вода, в то время как другие топлива загрязняют атмосферу оксидами углерода, азота и несгоревшими остатками топлива.

Существует несколько промышленных способов получения технического углерода. В основе всех лежит термический крекинг (пиролиз) или термоокислительное разложение жидких или газообразных углеводородов. Термический крекинг осуществляется в парных реакторах объёмного типа, работающих попеременно. В один из реакторов подают газ (природный, ацетилен) в смеси с воздухом, который, сгорая, нагревает футеровку реактора. В это время во второй предварительно нагретый реактор подают только газ (без воздуха), в ходе протекания реакции футеровка остывает, подачу газа переводят в подготовленный реактор, а остывший разогревают, как описано выше. В процессе крекинга выделяется технический углерод, который собирается внутри реактора.

Мировое производство технического углерода в 2006 году составило около 11 млн. тонн.

Основной промышленный способ получения водорода — каталитическая паровая конверсия метана, который входит в состав природного газа. Она проводится при температуре до 1000<sup>0</sup>С в трубчатых реакторах:



По состоянию на 2005 год объем мирового производства водорода составлял 50 млн. тонн. К настоящему времени он равен 55-60 млн. тонн.

Для выполнения термодинамического анализа использовался программный комплекс TERRA, предназначенный для численных расчетов высокотемпературных процессов и обладающий обширной собственной базой данных термодинамических свойств 3500 индивидуальных веществ в широком диапазоне температур (300-6000К). В отличие от традиционных в химической термодинамике методов расчета параметров равновесия с использованием энергии Гиббса, констант равновесия и закона действующих масс Гульдберга и Вааге, программа TERRA, базируется на принципе максимума энтропии для изолированных термодинамических систем [1].

Расчеты по программе TERRA были выполнены для пропанобутановой газовой смеси (50% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 50% C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>).

На рис. 1 показан состав продуктов пиролиза пропанобутановой смеси в плазмохимическом реакторе. Из рис.1 а видно, что практически во всем диапазоне температур в газовой фазе преобладает водород с концентрацией близкой к 100% (Т=1500-2800К). До 3000 К водород представлен главным образом молекулярной формой (H<sub>2</sub>), а с повышением температуры преобладает его атомарная форма (H). В интервале температур 2500-5000 К в газовой фазе содержится ряд углеводородов (C<sub>3</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> и др.), которые с повышением температуры диссоциируют на составляющие их элементы: водород и углерод. Конденсированный углерод (C(c)) полностью переходит в газовую при температуре выше 3200 К (рис. 1 б). Как показали расчеты, удельные энергозатраты на процесс пиролиза монотонно возрастают от 0 до 33 кВт ч/кг (Т=300-6000К).

Экспериментальная проверка полученных результатов численных исследований плазменного пиролиза пропанобутановой газовой смеси была проведена в лабораторном плазмохимическом реакторе мощностью 100 кВт, подробно описанном в работах [1, 4]. В экспериментах расход пропанобутановой смеси составлял 300 л/ч, а электрическая мощность плазмохимического реактора 60 кВт.

Во время экспериментов водород и сажа разделялись в водоохлаждаемой камере разделения газовой и конденсированной фаз. Водород удалялся в камеру окисления, а технический углерод высаживался на стенках реактора, медных водоохлаждаемых

спиральных коллекторах, расположенных под крышкой и на выходной диафрагме реактора, а также в сажесборнике. После завершения экспериментов был произведен отбор проб из вышеуказанных узлов реактора. Физико-химический анализ проб технического углерода проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа по методике, изложенной в работе [5]. Оптическая схема электронного микроскопа для исследований в проходящих лучах подобна схеме светового проекционного микроскопа. Только в электронном микроскопе все оптические элементы светового микроскопа заменяются соответствующими электромагнитными. Источником света служит, нагреваемая электрическим током, вольфрамовая нить. Вылетевшие из пушки электроны попадают в поле конденсорной линзы, которая формирует их траектории таким образом, что бы они параллельным пучком, диаметр которого сжимается до 1,5 мкм, попадали на специально подготовленный исследуемый нанобъект. Различные участки образца, в зависимости от их толщины и плотности, по-разному пропускают и рассеивают падающие на них электроны. Отклонившиеся на большие углы электроны отсекаются диафрагмой, остальные продолжают свой путь. После прохождения системы линз, служащих для увеличения изображения и устранения всевозможных искажений, на экране, находящемся в нижней части микроскопа, формируется изображение исследуемого нанобъекта. Для того, чтобы электроны прошли по колонне микроскопа с заданной скоростью и без соударений, форвакуумный и диффузионный насосы поддерживают высокий вакуум (до  $10^{-6}$  атм). Под колонной микроскопа расположена фотокамера, которая позволяет фотографировать изображение нанобъектов на фотоплёнку. Выполненные таким образом фотографии ряда проб технического углерода, полученного плазменным пиролизом пропанобутановой газовой смеси и собранного со стенок реактора, представлены на рис. 2.

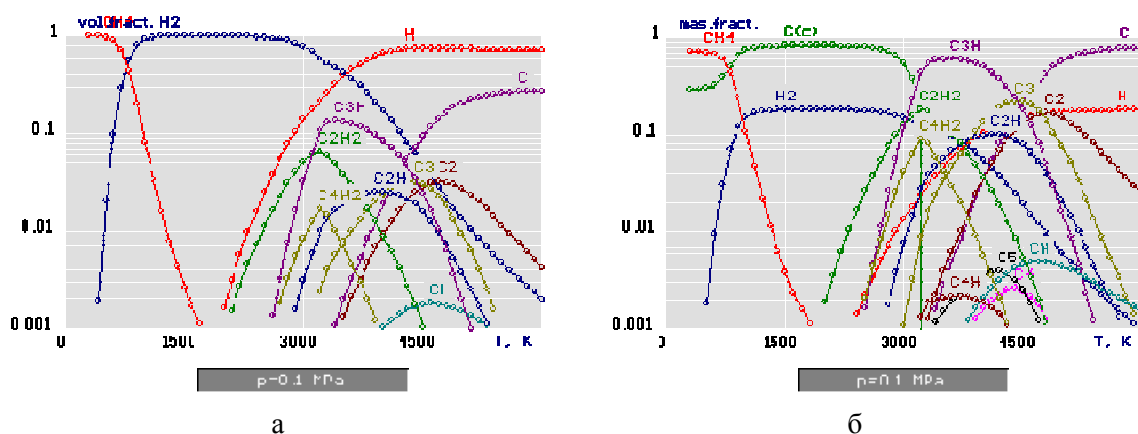


Рис. 1. Температурная зависимость концентраций компонентов при пиролизе пропанобутановой смеси

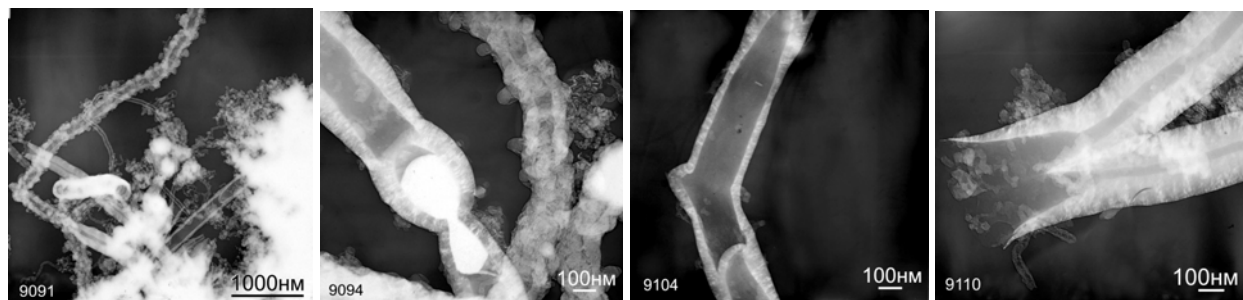


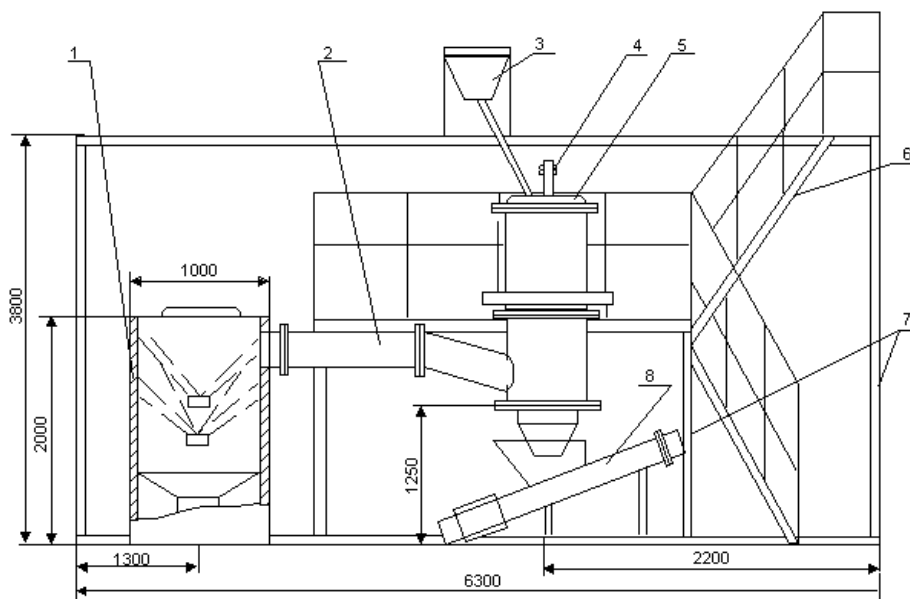
Рис. 2. Фотографии наноуглеродных структур, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Ранее, методом конденсации продуктов окислительного пиролиза пропанобутановой газовой смеси на медных водоохлаждаемых поверхностях электродов плазмотрона получены обычные одностеночные и многостеночные углеродные нанотрубки [6]. В отличие от них, как видно из рис. 2, продукты плазменного пиролиза пропанобутановой смеси, сконденсированные на поверхности графитовых электродов плазменного реактора, представляют собой различные наноуглеродные структуры преимущественно в форме «колоссальных» нанотрубок. На негативе 9091 проба в основном состоит из крупных «мохнатых» углеродных нанотрубок диаметром около 100 нм и длиной, превышающей 5 мкм. На негативе 9094 видны колоссальные углеродные нанотрубки с включением внутри металлической фазы каплевидной формы. Их диаметр достигает 300 нм. Негатив 9104 представляет «коленчатую» углеродную нанотрубку с диаметром 200 нм и более с внутренней перегородкой. Колоссальные нанотрубки могут представлять собой структуры в форме «октопуса» (негатив 9110). Диаметр такого октопуса в месте своего разветвления составляет около 400 нм. Характерно, что толщина стенок колоссальных нанотрубок может варьироваться от 30 нм (негатив 9104) до 100 нм (негативы 9094 и 9110).

Результаты экспериментов подтвердили возможность получения водорода и конденсированного углерода, содержащего наноструктуры в виде колоссальных углеродных нанотрубок. На основании полученных результатов разработано техническое решение по созданию пилотной установки мощностью 1 МВт и производительностью по исходному природному газу 330 м<sup>3</sup>/ч для осуществления плазменного крекинга углеводородных газов. Ожидаемый выход целевых продуктов составит 74% технического углерода (171 кг/ч) и 25% водорода (58 кг/ч).

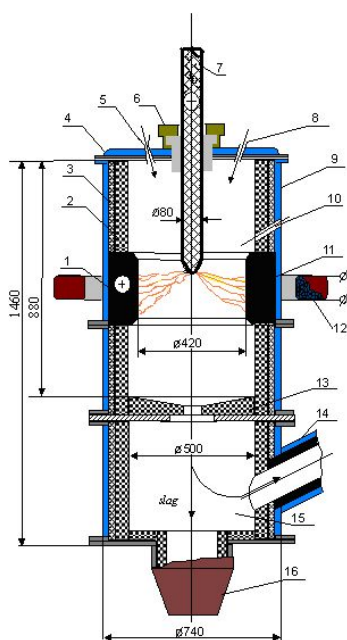
Схема пилотной установки показана на рис. 3. Она состоит из плазменного реактора 5, камеры вывода отходящих газов 2, камеры охлаждения и очистки отходящих газов 1. Кроме этого, имеется система подготовки и ввода углеводородного газа в реактор. Образующийся технический углерод накапливается в сажеуловителе и выводится с помощью шнекового сажеудалителя 8. Вся плазменная установка смонтирована на металлических несущих конструкциях 6, 7. Для электропитания установки используются два управляемых тиристорных источника питания постоянного тока с напряжением холостого хода  $U_{xx} = 540$  В. Один источник с током до 1200 А подключен к механизму подачи центрального стержневого электрода 4 и к кольцевому электроду (дуговой секции) 11 (рис. 4), а второй с током до 300 А подключен к электромагнитной катушке.

Реактор (рис. 4) представляет собой коаксиальный плазмотрон постоянного тока, где анодом служит кольцевой графитовый электрод 11, а в качестве катода используется графитовый подаваемый стержневой электрод 7, расположенный на оси реактора. Во время работы, по мере износа, осуществляется автоматическая подача этого электрода с помощью механизма подачи 4 (Рис. 3). Запуск реактора осуществляется посредством вспомогательного электрода, вставляемого в патрубок 10. Углеводородные газы поступают в реакционную зону между электродами, где электрическая дуга постоянного тока вращается с помощью магнитного поля, создаваемого внешней электромагнитной катушкой, намотанной изолированной водоохлаждаемой трубкой диаметром 14×2. Отбор физического тепла от горячих продуктов крекинга осуществляет система водяного охлаждения в камере охлаждения и очистки (скруббере), после чего очищенный водород может быть использован для его компримирования.



1 - камера охлаждения и очистки отходящих газов, 2 – камера вывода отходящих газов, 3 – подача углеводородного газа, 4 – центральный стержневой графитовый электрод с механизмом подачи, 5 - плазменный реактор, 6, 7 – металлические несущие конструкции, 8 – шнек для вывода сажи.

Рис. 3. Схема пилотной установки плазменного крекинга углеводородных газов для получения технического углерода и водорода



1 – Электрическая дуга, 2 – графитовая футеровка, 3 – графитовая засыпка, 4 – водоохлаждаемая крышка, 5, 8 – подача углеводородного газа, 6 – изолятор с устройством уплотнения электрода, 7 – графитовый электрод, 9 – водоохлаждаемые секции реактора, 10 – патрубок для вспомогательного электрода для возбуждения электрической дуги, 11 – кольцевой графитовый электрод, 12 – электромагнитная катушка, 13 – выходная диафрагма, 14 – камера вывода отходящих газов, 15 – камера разделения технического углерода и водорода, 16 – сажесборник.

Рис. 4. Схема плазмохимического реактора

### Заключение

Термодинамический анализ показал возможность получения пиролизом углеводородных газов водорода и конденсированного углерода со степенью конверсии газов 100% в диапазоне температур 1500-3000 К.

В результате экспериментов в плазменном реакторе путем пиролиза пропанобутановой газовой смеси был получен водород и технический углерод (сажа).

Физико-химическое исследование технического углерода показало наличие в нем наноструктур в виде колоссальных углеродных нанотрубок.

## **Литература**

1. M.Gorokhovski, E.I. Karpenko, F.C. Lockwood, V.E. Messerle, B.G. Trusov, A.B. Ustimenko. Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory. Journal of the Energy Institute. 78 (4) (2005) 1-15
2. <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B5%D0%B2%D0%BB%D0%B0%D1%80>
3. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1: А-Дарзана/Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. – М.: Сов. Энцикл., 1988. – 623 с.
4. В.Е.Мессерле, А.Б.Устименко. Плазменная переработка твердых топлив. // См. настоящий журнал.
5. Т.А.Шабанова, З.А.Мансуров. Курс лекций по электронной микроскопии. / Учебное пособие. Алматы: КазНУ, 2004. – 64 с.
6. V.I.Golish, E.I.Karpenko, V.G.Lukyashchenko, V.E.Messerle, A.B.Ustimenko. Nanocarbon Coating of Electrodes for Plasma Torch Life Prolongation. // Nanotec2009.it. Nanotechnology, Competitiveness and innovation for industrial growth / Book of abstracts, March 31 – Aprile 3, 2009, Italy, Rome, National Research Council. P. 141-142

## **КӨМІРСУТЕКТІ ГАЗДЫҢ ПЛАЗМАЛЫҚ ПИРОЛИЗИ**

**В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко**

Бұл жұмыста көмірсутекті газдың плазмалық пиролизінің сандық және эксперименттік зерттеу нәтижелері технологияның мүмкіндіктері мен даму жолдары сутек және техникалық көміртек алу үшін осы технологияның перспективалары мен мүмкіндіктері қарастырылған, нанокөміртекті құрылымнан құралған.

## **PLASMA PYROLYSIS OF HYDROCARBON GASES**

**V.E. Messerle, A.B. Ustimenko**

This paper presents the results of numerical and experimental study of hydrocarbon gas plasma pyrolysis. Prospects and abilities of this technology for hydrogen and technical carbon (soot) are considered.