УДК 621.1

КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В ВОДОРОД И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ В БЕСКИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЕ

Коверзнев М.П., Замчий А.О.

Институт теплофизики им.С.С.Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (ГК П510)

АННОТАЦИЯ

В работе проведены исследования процесса конверсии метана в бескислородной атмосфере электро-дуговым методом. Проведен масс-спектрометрический анализ продуктов реакций для различных расходов газа (CH_4) и давлений. Установлены основные химические реакции процесса. Получены углеродные наноструктуры (УНС).

Показано, что уровень конверсии метана не зависит от давления в камере, найдена зависимость уровня конверсии метана от его расхода, получены многослойные углеродные частицы с характерным размером 20-50 нм. Было установлено, что тип реакции разложения существенно зависит от давления в камере.

ВВЕДЕНИЕ

Открытие в последние десятилетия ряда новых углеродных наноструктурированных объектов привело к возникновению большого количества технологий синтеза углеродных наноматериалов. К основным методам синтеза можно отнести химическое осаждение из газовой фазы и широкий спектр различных плазменных технологий. Большинство методов синтеза углеродных наноструктур (УНС) основано на использовании в качестве источника углерода различных углерод-содержащих газов и жидких углеводородов. Таким образом, создание технологии конверсии метана в углеродные наноструктуры кроме экологического эффекта от утилизации природного газа обеспечит производство коммерчески привлекательного продукта - УНС, имеющих широкие области применения.

Все виды разрядов по энергозатратам на конверсию метана, степени конверсии метана и селективности продуктов можно разделить на 2 группы: неоднородные разряды (дуговой разряд, искровой разряд, скользящий разряд) и объемные разряды (барьерный разряд, коронный разряд) [1]. Проведенный анализ существующих работ показывает, что в неоднородных разрядах эффективность конверсии метана выше. Степень конверсии в дуговых разрядах может превышать 90% [2]. В объемных разрядах высокая степень конверсии (более 50%) достигается только при высоких энергозатратах разряда на разложение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Конверсия метана проводилась в дуговом разряде переменного тока между двумя графитовыми электродами в проточном режиме (рис.1). Подача газа осуществлялась через силовой графитовый электрод непосредственно в горячую область разряда для достижения наибольшей степени конверсии метана. Давление в реакционной камере контролировалось скоростью откачки. Расход газа регулировался с помощью цифровых регуляторов расхода газа (РРГ) Bronkhorst.

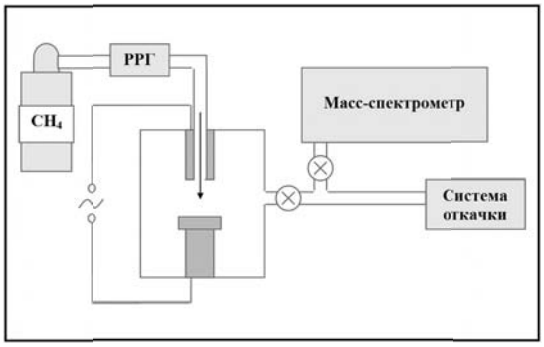

Рис.1 Экспериментальная установка

© Коверзнев М.П., Замчий А.О.

В процессе синтеза часть газов выхлопа забиралась для масс-спектрометрического анализа, который осуществлялся при помощи масс-спектрометра SRS RG 200. В качестве источника питания был использован источник переменного тока. Сила тока разряда составляла 100 А, мощность разряда варьировалась в интервале 1,8 – 2,2 кВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На основании масс-спектрометрического анализа выхлопных газов было выявлено два канала разложения метана:

$CH_4 = C + 4H_2$ (1)

$2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$ (2)

Реакция (1) представляет собой полное разложения метана, в результате реакции (2) происходит образование ацетилена и водорода. В результате обеих реакций в камере происходит увеличение давления в два раза за счет образовавшихся продуктов.

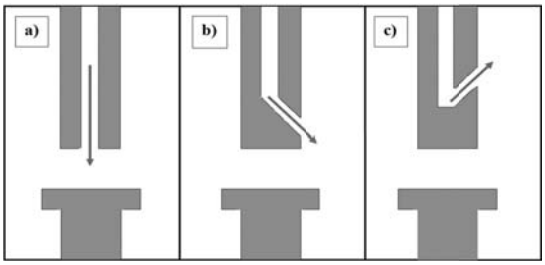

Рис.2 Конфигурации электродов

Выражение для степени конверсии может быть получено через парциальные давления метана, водорода и ацетилена в камере.

$$x\ (\%) = \frac{P_{C_2H_2} + P_{H_2}}{P_{CH_4} + P_{C_2H_2} + P_{H_2}} \cdot 100\% \qquad (3)$$

Максимальное значение конверсии метана среди всех апробированных расходов и давлений составило 80%. С увеличением расхода газа, степень конверсии снижалась ввиду уменьшения времени его пребывания в горячей зоне разряда. Расход метана варьировался в диапазоне 0,2 – 2 (slm).

Были апробированы различные конфигурации ввода газа через силовой электрод (рис.2). Метан вводился непосредственно в горячую зону разряда (a), в область сопряженную горячей зоне (b) и в сторону от нее (c). Значение степени конверсии метана при расходе 1 (slm) составило 52, 48, 25 % соответственно. Таким образом, ввод газа в область горячей зоны значительно повышает степень конверсии.

Исходя из полученных результатов, для диапозона давлений 150 – 600 torr, уровень конверсии метана не зависит от давления в камере.

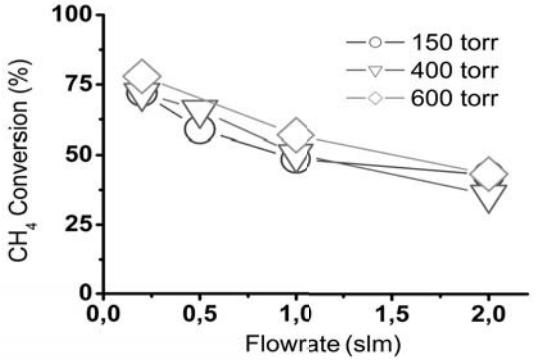

Рис.3 Зависимость уровня конверсии метана от расхода при различных давлениях в камере.

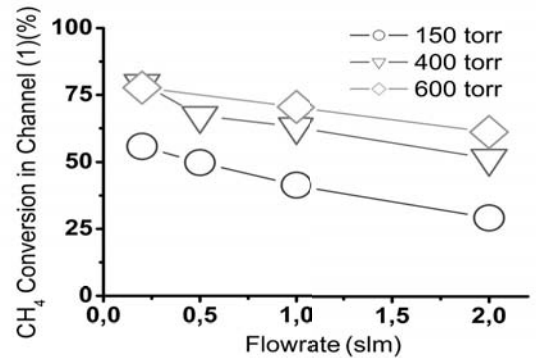

Рис.4 Вклад 1-го канала разложения метана в общую степень конверсии.

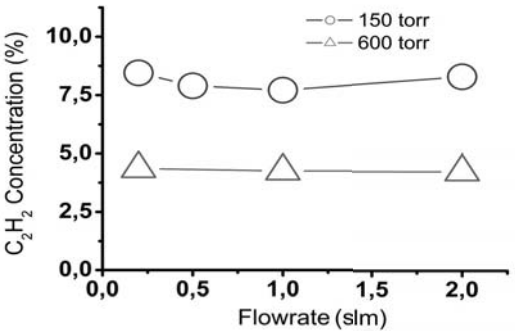

Рис.5 Зависимость концентрации ацетилена от расхода метана при различных давлениях в камере.

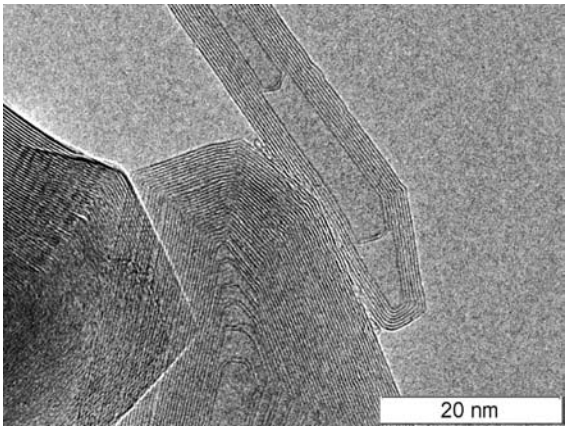

Рис.6 Синтезированные углеродные наночастицы

Для расчета вкладов каждого из каналов разложения метана было использовано выражение:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_{H_2} - 3P_{C_2H_2}}{4P_{C_2H_2}} \qquad (4)$$

Где P_1 и P_2 - парциальные давления метана в камере, разложившегося в соответствии с каналом 1 и 2, соответственно.

С увеличением давления процесс разложения метана в большей степени протекает согласно каналу (1). С увеличением расхода газа происходит смещение процесса разложения метана в сторону канала (2).

Количество образовавшегося ацетилена не зависит от расхода метана, но существенно зависит от давления в камере. Так, при увеличении давления со 150 до 600 torr концентрация ацетилена увеличилась с 5 до 10 процентов.

Образование углеродного материала происходило в центре графитого электрода, где температура достигала 3000ºС [3].

Исследования, проведенные методом электронной просвечивающей микроскопии (JEM 2010) показали, что материал, образованный на электроде, представляет собой многослойные углеродные частицы с характерным размером 20 - 50 нм.

ВЫВОДЫ

- Отсутствие влияния величины давления в реакторе на степень конверсии свидетельствует о том, что все процессы разложения метана преимущественно происходят в потоке газа во внутриэлектродном пространстве, а также в высокотемпературной зоне разряда.
- Отсутствие зависимости концентрации ацетилена от скорости протока метана и сильная зависимость от давления в камере свидетельствует о том, что лимитирующим фактором процесса является скорость охлаждения газов после выхода из высокотемпературной зоны. Большее время пребывания в горячей зоне реализуется для большего давления в камере и процессы синтеза ацетилена из водорода и атомарного углерода протекают более эффективно.
- В результате конверсии метана электродуговым методом, синтезруются высокоупорядоченные углеродные частицы. Несмотря на их формирование из газовой фазы, высокая температура в области синтеза позволяет устранить все дефекты кристаллической структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Pushk rev, i-Min Zhu, Xi o-Song Li, R. V. S zonov Meth ne Conversion in Low-Temper ture Pl sm // High Energy Chemistry, 2009, Vol. 43, No. 3, pp. 156–162
2. Bl nchet, J. L., Re ction of C rbon V por with Hydrogen nd Meth ne in Hight Intensity rc // Sc. D. Thesis, M.I.T., June, 1963
3. Peter J. H rris New Perspectives on the Structure of Gr phitic C rbons // Critic l Reviews in Solid St te nd M teri ls Sciences, 30:235–253, 2005