

УДК 533.9.07, 66.092-977  
EDN: QGXPMQ

PACS: 52.75.Hn, 82.30.Lp

**Плазменный пиролиз метана с использованием плазмотрона постоянного тока**

С. Г. Ребров, В. В. Кошлаков, А. Н. Голиков, И. А. Федоров, И. В. Билера,  
Ю. А. Лебедев, И. Л. Эпштейн

*Представлены результаты исследования плазменного пиролиза метана с использованием плазмотрона постоянного тока с полыми электродами. Дуговая мощность плазмотрона составляла 40–50 кВт, расход метана ~0,7–1,6 г/с, соотношение расходов метана, подаваемого в реактор и плазмотрон, варьировалось в диапазоне 0–1,63. Показано, что при увеличении отношения этих потоков концентрация водорода уменьшается, при этом растет доля непревращённого метана. Зависимость выхода ацетилена проходит через максимум в диапазоне отношений 0,6–1,3 с достижением объемной концентрации на уровне 10,52 %. Степень конверсии метана в плазмотроне достигает 98–99 %, а объемная концентрация водорода – 92–97 %.*

*Ключевые слова:* плазмотрон, электрическая дуга, получение водорода, пиролиз метана.

DOI: 10.51368/1996-0948-2024-5-26-32

**Введение**

Получение водорода и метано-водородных смесей из природного газа – перспективное направление использования природного газа. Наиболее распространенная технология получения водорода сегодня – паровая конверсия природного газа – метана [1]. Вместе с тем паровая конверсия природного газа экономически эффективна только при крупно-

масштабном производстве водорода, для нее характерна относительно низкая стоимость водорода. В то же время при малотоннажном производстве водорода такая технология менее эффективна, при паровой конверсии происходит загрязнение окружающей среды в основном CO<sub>2</sub>. В этой связи серьезной альтернативой паровой конверсии выступает плазмохимический метод получения водорода из природного газа, который позволяет снять эти ограничения [2]. Результаты исследований получения водорода плазмохимическим методом выявили следующие преимущества по сравнению с каталитическим методом: экологическая чистота процесса; отсутствие необходимости технологического обслуживания катализатора; быстрый старт технологического процесса; возможность неограниченного количества циклов «пуск – остановка»; независимость параметров и характеристик технологического процесса от состава газа. Плазмохимический метод получения водорода из природного газа экономически целесообразен при малотоннажном производстве водорода в районах со слаборазвитой инфраструктурой, с критической экологической обстановкой. Вместе с тем следует отметить, что, несмотря

Ребров Сергей Григорьевич<sup>1</sup>, д.т.н.

E-mail: rebrov\_sergey@mail.ru

Кошлаков Владимир Владимирович<sup>1</sup>, д.т.н.

Голиков Андрей Николаевич<sup>1</sup>, д.т.н.

Федоров Иван Алексеевич<sup>1</sup>, вед. инженер.

Билера Игорь Васильевич<sup>2</sup>, к.х.н.

Лебедев Юрий Анатольевич<sup>2</sup>, д.ф.-м.н.

Эпштейн Ирина Львовна<sup>2</sup>, к.х.н.

<sup>1</sup> АО ГНЦ «Центр Келдыша».

Россия, 125438, Москва, ул. Онежская, 8.

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза

им. А. В. Топчиева Российской академии наук.

Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 29.

Статья поступила в редакцию 9.07.2024

Принята к публикации 1.08.2024

Шифр научной специальности: 1.3.17

© Ребров С. Г., Кошлаков В. В., Голиков А. Н.,  
Федоров И. А., Билера И. В., Лебедев Ю. А.,  
Эпштейн И. Л., 2024

на явное преимущество плазмохимического метода получения водорода из природного газа, этот метод еще не получил широкого промышленного использования.

Технология получения водорода и образцы плазмохимических установок находятся в стадии разработок и исследований. В частности, в ГНЦ «Центр Келдыша» разрабатывается технология использования плазмотронов переменного тока мегаваттной мощности типа «Звезда» для пиролиза метана и других углеводородов [3–6]. Так, в [4] приведены результаты исследования плазменной газификации водно-угольных суспензий (ВУС) для получения синтез-газа. Особенностью процесса является ввод ВУС непосредственно в камеру плазмотрона, дуговые плазменные каналы которого работают на газе. Камера при этом выполняет роль плазмохимического реактора. В [5] представлены результаты исследования особенностей работы трехфазного плазмотрона переменного тока мегаваттной мощности при использовании в качестве рабочего тела углекислого газа. Полученные результаты позволяют рассматривать технологию использования мощного плазмотрона в качестве перспективной для ряда других плазмохимических технологий.

Применительно к пиролизу метана плазмохимическим методом, ключевым моментом является обеспечение стабильной работы дуговых каналов, без возникновения отрицательных эффектов, связанных с сажеобразованием, приводящим к закоксуыванию каналов и электрических пробойных явлений. Для предотвращения указанных отрицательных эффектов, в качестве рабочего газа плазмотрона используют либо инертный газ, либо водород, а пиролиз происходит в реакторе, куда подается метан [7–9]. Однако, использование промежуточного теплоносителя снижает энергетическую эффективность процесса. Поэтому, актуальным является разработка технологии работы плазмотрона непосредственно на метане, с последующим вводом метана в реактор для выхода на оптимальную температуру для максимального выхода водорода или другого целевого продукта.

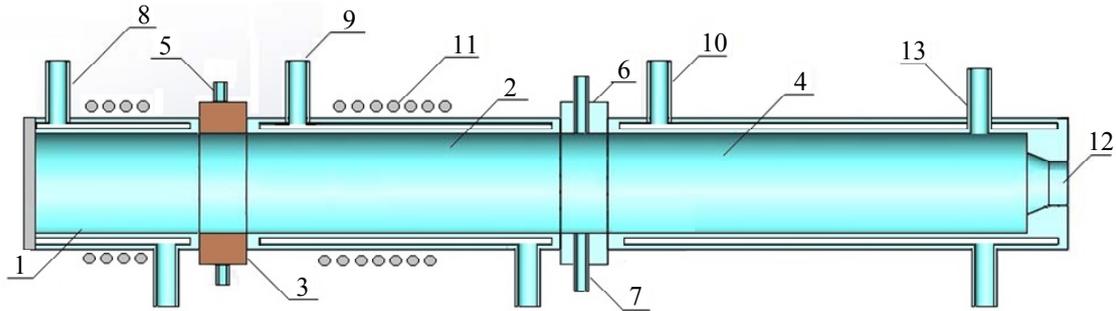
Для отработки такой технологии на плазмотроне мегаваттной мощности типа

«Звезда», был проведен цикл испытаний на плазмотроне мощностью 40–50 кВт, характерной особенностью которого является использование полых электродов, так же, как и в плазмотроне мегаваттной мощности. Целью испытаний было определение возможности работы такого плазмотрона непосредственно на метане, оптимизация узла подачи метана и межэлектродной вставки, определение степени переработки метана как при автономной работе плазмотрона, так и при совместной работе с реактором.

### Экспериментальная методика

Эксперименты проводились на установке, оснащенной плазмотроном постоянного тока с системой электропитания, с пристыкованным к плазмотрону реактором для подачи дополнительного количества метана (рис. 1). Электрическая дуга между полыми электродами 1 (катод) и 2 (анод) стабилизируется с помощью электромагнитной катушки (11), а также за счет тангенциального ввода метана в завихритель 5. Катод и анод разделены изолятором-завихрителем 3. К плазмотрону пристыкован цилиндрический реактор 4 с узлом подачи в него (6) дополнительного расхода метана 7. Все теплонапряженные узлы охлаждаются подводом водяного охлаждения (8, 9, 10). Реактор на выходе снабжен выходным отверстием (12), диаметр которого может изменяться для регулирования давления в реакторе и канале плазмотрона. Вблизи выходного отверстия имеется штуцер для забора газообразных продуктов пиролиза на хроматографический анализ. Дуговой разряд концентрируется в осевой зоне с шунтированием и вращением ножек дуги на боковой поверхности поверхности анода и катода. КПД плазмотрона измерялся по теплотерям в воду катодного и анодного узлов и составлял  $\eta \sim 80\%$ .

Геометрические размеры были следующие: длина анода – 130 мм, длина реактора – 140 мм, диаметр каналов анода и реактора – 32 мм, диаметр выходного отверстия на выходе из реактора – 14 мм.



**Рис. 1.** Схема плазмотрона и реактора. 1 – катод; 2 – анод; 3 – изолятор – завихритель для подачи метана; 4 – реактор; 5 – подача метана в изолятор - завихритель; 6 – узел подачи метана в реактор; 7 – подача метана в реактор; 8 – подача воды в канал охлаждения анода; 9 – подача воды в канал охлаждения катода; 10 – подача воды в канал охлаждения реактора; 11 – электромагнитная катушка; 12 – выходное отверстие из реактора; 13 – штуцер для измерения состава

Как было сказано выше, работа плазмотрона непосредственно на метане может сопровождаться нежелательными эффектами, связанными с пиролизом, сажеобразованием и возможным электрическим пробоем. Конструкция плазмотрона была оптимизирована для предотвращения этих эффектов путем выбора межэлектродного зазора, конструкции изолятора-завихрителя и электромагнитного вращения дуги. Эти мероприятия обеспечили достаточно стабильную работу плазмотрона.

Измерение газового состава продуктов пиролиза проводилось с использованием хроматографа Кристаллюкс 4000М, газ-носитель – аргон. Разделение  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  и  $CO$  проводили на колонке с молекулярными ситами 5А, для определения углеводородов  $C_2$  использовали колонку с полимерным сорбентом HayeSep R.

### Результаты экспериментов

Было проведено две серии экспериментов (таблица). В первой серии экспериментов (эксп. 1-2) исследовалась автономная работа плазмотрона, с подачей расхода  $G_{пл}$  только в плазмотрон без подачи метана в реактор. Вторая серия проводилась с подачей метана в плазмотрон и реактор  $G_p$ , с варьированием его расхода, соответствующие значения потоков и их отношения  $G_p/G_{пл}$  приведены в таблице.

Дуговая мощность изменялась в диапазоне  $N_d = 40–46$  кВт. В таблице приведены величины удельных энергозатрат  $N_d/G_{сум}$  на единицу суммарного расхода метана  $G_{сум} = G_p + G_{пл}$ , а также объемные доли основных газовых составляющих пиролизного газа  $\bar{v}$ .

Как видно из таблицы и рисунка 2, максимальная концентрация водорода  $\bar{v} = 92–97\%$  имеет место при автономной работе плазмотрона, без подачи метана в реактор. Причем большее значение соответствует большему значению удельной энергии  $N_d/G_{сум} = 70,1$  кДж/кг, степень конверсии метана при этом достигает 99%. При меньшей  $N_d/G_{сум} = 57,4$  кДж/кг, степень конверсии  $CH_4$  снижается до 97,9%. По мере увеличения отношения расходов  $G_p/G_{пл}$  концентрация водорода уменьшается, при этом растет доля непревращённого метана. Зависимость выхода ацетилена проходит через максимум в диапазоне отношений  $G_p/G_{пл} = 0,6–1,3$  с достижением объемной концентрации на уровне 10,52%.

Достаточно большая доля метана при увеличении  $G_p/G_{пл}$  свидетельствует о несовершенстве перемешивания в реакторе продуктов пиролиза из плазмотрона и метана, подаваемого в реактор. Кроме этого, к низкой переработке метана могут приводить пристеночные эффекты вблизи охлаждаемой стенки реактора.

Таблица

Условия экспериментов и состав смеси продуктов

№ эксп.	$G_{пл}$ , г/с	$G_p$ , г/с	$G_p/G_{пл}$	$N_d$ , кВт	$N_d/G_{сум}$	$H_2$ , $\bar{v}$ , %	$C_2H_4$ , $\bar{v}$ , %	$C_2H_2$ , $\bar{v}$ , %	$CH_4$ , $\bar{v}$ , %
1	0,8	0	0	45,7	57,4	92,1	0,22	5,51	2,15
2	0,66	0	0	46,2	70,1	97,08	0,15	2,59	0,17
3	0,76	0,89	1,16	44,3	27,1	66,88	1,26	10,16	21,69
4	0,67	0,77	1,15	44,2	30,7	64,09	1,23	8,33	26,33
5	0,67	0,67	1	42,3	31,7	69,14	1,24	9,08	20,53
6	0,68	0,53	0,78	42,1	35	72,34	1,19	9,67	16,79
7	0,67	0,4	0,6	39,9	37,3	79,47	1,26	10,52	8,74
8	0,65	0,83	1,27	42,8	29	57,86	1,06	8,28	32,79
9	0,63	1,02	1,63	40,0	24,2	44,85	0,45	6,85	47,84
10	0,66	1,03	1,56	40,2	23,8	45,29	0,41	6,65	47,64

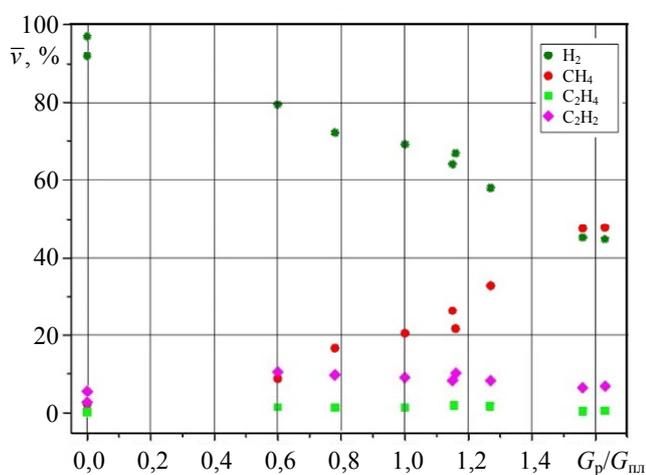


Рис. 2. Распределение объемных долей в зависимости от соотношения расходов в реактор и плазматрон

На рисунке 3 приведены зависимости весовых концентраций  $\bar{m}$  от  $G_p/G_{пл}$ . Весовые концентрации определялись из условия баланса углерода в суммарной весовой концентрации в пиролизном газе, определенной по объемным долям, и содержанием углерода в метане. Как видно, для максимальной концентрации водорода при  $G_p = 0$  имеет место максимальная концентрация углерода, достигающая 67 %. Так же, в области  $G_p/G_{пл} = 0,6-1,3$  наблюдается максимальный выход ацетилена на уровне 20–30 %. Известно, что в условиях плазмохимического пиролиза метана наряду с углеводородами  $C_1 - C_2$ , в смеси продуктов присутствуют гомологи ацетилена (диацетилен, вирилацетилен, метилацетилен), изомерный метилацетилену аллен, бензол и другие углеводороды в следовых количествах (суммарное содержание до 15 % от содержания ацетилена) [10–13]. При учете углеводородов

$C_{3+}$  в смеси продуктов рассчитанные по углеродному балансу весовые концентрации метана, водорода и углеводородов  $C_2$  практически не изменятся, а содержание твердого углерода (сажи) заметно снизится. Соответственно, неучёт высших углеводородов при расчетах по балансу приводит к существенному завышению содержания сажи.

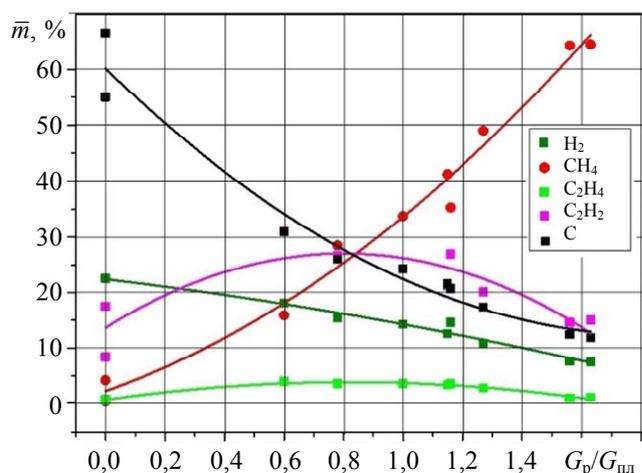


Рис. 3. Распределение весовых долей в зависимости от соотношения расходов в реактор и плазматрон

### Численное моделирование пиролиза метана и сравнение с экспериментальными данными

Полученные экспериментальные результаты анализировались с помощью нульмерной модели, описанной в [14], в которой описывается реактор идеального вытеснения. В начале реактора происходит мгновенное перемешивание газового потока из плазматрона

и дополнительного потока метана (температура метана 300 К). Состав газа на выходе плазмотрона определялся из термодинамических расчетов при давлении 1 атм и температуре 3500 К. Состав смеси в реакторе, температура газа и скорость газового потока определялась при решении системы уравнений баланса массы и энергии. Температура стенок реактора принималась 1100 К. Использовалась кинетическая схема из 258 реакций для 73 нейтральных компонентов и 9 заряженных частиц. В модели учитывалось образование сажевых частиц по полиароматической модели [15, 16].

Расчеты показали, что во всем диапазоне соотношения потоков метана остаточное содержание метана в расчетах близко к нулю и существенно меньше, чем в экспериментах. При этом содержание водорода и ацетилена слабо зависит от соотношения потоков метана (рис. 4) и зависимости существенно отличаются от измеренных. Основной причиной несоответствия может быть использованное предположение о мгновенности смешения потоков горячего газа из плазмотрона и холодного метана, что не выполняется в эксперименте. При рассчитанных для этого случая значениях температуры (более 2000 К) степень разложения метана должна быть высокой. Эксперименты показали большое количество непереработанного метана (при этом непереработанный метан является частью холодного метана). Кроме этого, при поперечном вдуве в реактор имеет место радиальный градиент температуры и существование области относительно холодного газа у стенки, что не учитывалось в расчетной модели.

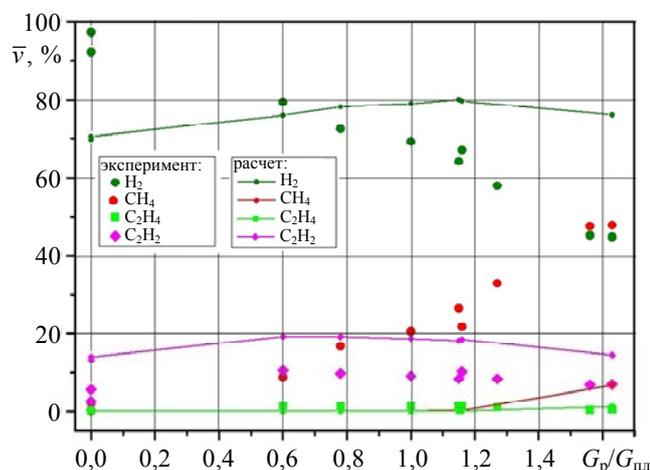


Рис. 4. Объемные концентрации газовых продуктов пиролиза. Точки – эксперимент, линии – расчет

## Заключение

Проведено исследование пиролиза метана в плазмотроне постоянного тока с полыми электродами и стыкуемым к нему цилиндрическим реактором. Реализована схема работы плазмотрона непосредственно на метане, путем подачи его через изолятор-завихритель. Конструкция плазмотрона была оптимизирована для предотвращения эффектов, связанных с пиролизом, сажеобразованием и возможным электрическим пробоем, путем выбора межэлектродного зазора, конструкции изолятора-завихрителя и электромагнитного вращения дуги. Эти мероприятия обеспечили достаточно стабильную работу плазмотрона на метане.

Установлено, что при автономной работе плазмотрона степень конверсии метана достигает 98–99 %, а объемная концентрация водорода – 92–97 %. Получены зависимости концентраций продуктов реакции от отношения расходов дополнительного метана  $G_p$ , подаваемого в реактор, и плазмообразующего метана  $G_{пл}$ . По мере увеличения отношения потоков  $G_p/G_{пл}$  концентрация водорода уменьшается, при этом растет доля непревращенного метана. Зависимость выхода ацетилена проходит через максимум в диапазоне отношений  $G_p/G_{пл} = 0,6–1,3$  с достижением объемной концентрации на уровне 10,52 %.

Выполненные расчеты по нульмерной кинетической модели показали, что во всем диапазоне соотношения потоков метана остаточное содержание метана в расчетах близко к нулю и существенно меньше, чем в экспериментах. Основной причиной несоответствия может быть использованное предположение о мгновенности смешения потоков горячего газа из плазмотрона и холодного метана, а также неучет трехмерных эффектов при смешении потоков в реакторе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Солодова Н. Л., Минигулов Р. Р., Емельянычева Е. А. / Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 3. С. 137–140.
2. Словецкий Д. И. / Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 2. С. 112–119.
3. Кошлаков В. В., Ребров С. Г., Голиков А. Н., Федоров И. А. / Прикладная физика. 2021. № 4. С. 31.

4. Кошлаков В. В., Ребров С. Г., Голиков А. Н., Федоров И. А., Морозов А. Г., Ильюша А. В. / Тепловые процессы в технике. 2020. Т. 12. № 8. С. 374.
5. Ребров С. Г., Голиков А. Н., Федоров И. А. / Прикладная физика. 2023. № 2. С. 103–108.
6. Кошлаков В. В., Ребров С. Г., Голиков А. Н., Федоров И. А. Способ получения водорода и технического углерода из природного газа. Патент на изобретение № RU2803529C1 (РФ) 2022.
7. Fincke J. R., Anderson R. P., Hyde T., Detering B. A., Wright R., Bewley R. L., Haggard D. C., Swank W. D. / Plasma Chem. Plasma Process. 2002. Vol. 22. № 1. P. 105–136.
8. Schneider S., Bajohr S., Graf F., Kolb T. / ChemBioEng Rev. 2020. Vol. 7. № 5. P. 150–158.
9. Пархоменко В. Д. Плазмохимическая технология. – Новосибирск: Наука, 1991.
10. Pässler P., Hefner W., Buckl K., Meinass H., Meiswinkel A., Wernicke H., Ebersberg G., Müller R., Bässler J., Behringer H., Mayer D. Acetylene. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany, 2008.
11. Bilera I. V., Lebedev Yu. A. / Petroleum chemistry. 2022. Vol. 62. № 4. P. 329–351.
12. Кобзев Ю. Н., Козлов Г. И., Худяков Г. Н. / Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 6. С. 519–521.
13. Gladisch H. / Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner. 1962. Vol. 41. № 6. P. 159–164.
14. Bilera I. V., Lebedev Yu. A., Titov A. Yu., Epshtein I. L. / High Energy Chemistry. 2024. Vol. 58. № 3. P. 332–342.
15. Epstein I. L., Lebedev Yu. A., Tatarinov A. V., Bilera I. V. / J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. Vol. 51. № 21. P. 214007.
16. Lebedev Yu. A., Tatarinov A. V., Epstein I. L. / Plasma Chem. Plasma Process. 2019. Vol. 39. № 4. P. 787–808.

PACS: 52.75.Hn, 82.30.Lp

## Plasma pyrolysis of methane using a DC plasma torch

S. G. Rebrov<sup>1</sup>, V. V. Koshlakov<sup>1</sup>, A. N. Golikov<sup>1</sup>, I. A. Fedorov<sup>1</sup>, I. V. Bilera<sup>2</sup>,  
Yu. A. Lebedev<sup>2</sup> and I. L. Epstein<sup>2</sup>

<sup>1</sup>The State Scientific Centre Keldysh Research Center  
8 Onezhskaya st., Moscow, 125438, Russia

<sup>2</sup>A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS  
29 Leninskii Ave., Moscow, 119991, Russia  
E-mail: bilera@ips.ac.ru

Received 9.07.2024; accepted 1.08.2024

*The paper presents the results of a study of plasma pyrolysis of methane using a DC plasma torch with hollow electrodes. Data on the effect of the ratio of methane consumption in the plasma torch and the reactor connected to it on the composition of pyrolysis products were obtained. The arc power of the plasma torch was 40–50 kW, the methane consumption was ~0.7–1.6 g/s, the ratio of methane consumption supplied to the reactor and the plasma torch varied in the range of 0–1.63.*

*Keywords:* plasma torch, electric arc, hydrogen production, methane pyrolysis.

## REFERENCES

1. Solodova N. L., Minigulov R. R. and Yemelyanycheva E. A., Bulletin of the Technological University **18** (3), 137–140 (2015).
2. Slovetsky D. I., Chemistry of high energies **40** (2), 112–119 (2006).
3. Koshlakov V. V., Rebrov S. G., Golikov A. N. and Fedorov I. A., Applied Physics, № 4. 31 (2021) [in Russian].
4. Koshlakov V. V., Rebrov S. G., Golikov A. N., Fedorov I. A., Morozov A. G. and Ilyusha A. V., Thermal processes in technology **12** (8), 374 (2020).

5. Rebrov S. G., Golikov A. N. and Fedorov I. A., *Applied Physics*, № 2, 103–108 (2023) [in Russian].
6. Koshlakov V. V., Rebrov S. G., Golikov A. N. and Fedorov I. A. A method for producing hydrogen and carbon black from natural gas. Patent for invention № RU2803529C1 (RF.) 2022.
7. Fincke J. R., Anderson R. P., Hyde T., Detering B. A., Wright R., Bewley R. L., Haggard D. C. and Swank W. D., *Plasma Chem. Plasma Process* **22** (1), 105–136 (2002).
8. Schneider S., Bajohr S., Graf F. and Kolb T., *ChemBioEng Rev.* **7** (5), 150–158 (2020).
9. Parkhomenko V. D. *Plasma Chemical Technology*, Novosibirsk, Nauka, 1991.
10. Pässler P., Hefner W., Buckl K., Meinass H., Meiswinkel A., Wernicke H., Ebersberg G., Müller R., Bässler J., Behringer H. and Mayer D. Acetylene. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany, 2008.
11. Bilera I. V. and Lebedev Yu. A., *Petroleum chemistry* **62** (4), 329–351 (2022).
12. Kobzev Yu. N., Kozlov G. I. and Khudyakov G. N., *Chemistry of high energies* **4** (6), 519–521 (1970).
13. Gladisch H., *Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner.* **41** (6), 159–164 (1962).
14. Bilera I. V., Lebedev Yu. A., Titov A. Yu. and Epshtein I. L., *High Energy Chemistry* **58** (3), 332–342 (2024).
15. Epstein I. L., Lebedev Yu. A., Tatarinov A. V. and Bilera I. V., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** (21), 214007 (2018).
16. Lebedev Yu. A., Tatarinov A. V. and Epstein I. L., *Plasma Chem. Plasma Process.* **39** (4), 787–808 (2019).