

Н.И.БОЙКО, д-р техн. наук, глав. науч. сотр., доцент, НТУ «ХПИ»;
Л.С.ЕВДОШЕНКО, ст. науч. сотр., НТУ «ХПИ»;
В.М.ИВАНОВ, ст. науч. сотр., НТУ «ХПИ»;
С.Ф.КОНЯГА, аспирант, НТУ «ХПИ»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В ПЛАЗМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Розглянуто вплив електричних розрядів на протікання плазмохімічних процесів при паровій конверсії метану у синтез-газ. Експериментально одержано бар'єрний розряд у високовольному макеті бар'єрного реактора, який заповнено промисловим Ni каталізатором типу ДІАП.

Influence of electric discharges on the running of plasma-chemical processes in steam conversion of methane to sin-gas is considered. Dielectric barrier discharge is obtained in high voltage scale model of barrier reactor which was filled by industrial Ni catalyst of GIAPtype.

Рассмотрено влияние электрических разрядов на протекание плазмохимических процессов при паровой конверсии метана в синтез-газ. Экспериментально получен барьерный разряд в высоковольтном макете барьерного реактора, заполненного промышленным Ni катализатором типа ДИАП.

Существует ряд подходов для модернизации современных тепловых и плазмохимических технологий конверсии, риформинга углеводородного газообразного сырья в ценные содержащие водород газы. К таким газам относятся и синтез-газ ($m \times \text{H}_2 + n \times \text{CO}$), где m, n – целые числа. В этих подходах используются электрические разряды [1-3]. Синтез-газ является ценным сырьем для получения чистых жидких топлив, в том числе для двигателей внутреннего сгорания. Газы, обогащенные водородом, могут непосредственно применяться в технологиях модернизации работы двигателей внутреннего сгорания.

В [1] отмечается, что наиболее перспективным подходом при получении водорода в водородной энергетике является подход с использованием паровой конверсии метана. Указывается, что этот вариант конверсии метана весьма перспективен для промышленного применения, однако к настоящему времени недостаточно изучен. Из опубликованных результатов исследований различных групп ученых (в том числе из приведенных выше источников) следует, что рациональное использование совместного воздействия повышенной температуры, катализаторов и электрических разрядов дает значительный синергический эффект при конверсии чистого метана в синтез-газ и, можно предположить, его конверсии в составе различных исходных газовых смесей. Противоречивы сведения относительно селективности в получении водорода, при использовании различных видов разрядов. Эти разряды можно разделить на две большие группы. Первая группа - каналные (или неоднородные) разряды, к которым относятся искровые, дуговые, скользящие разряды. Вторая

группа – объемные разряды, к которым относятся коронные и барьерные. Часть исследователей [1] приводят результаты, свидетельствующие о низкой селективности по водороду и синтез-газу при использовании объемных разрядов. У других исследователей [2,3] результаты по этому показателю составляют до 70 % и более. Возможно, дело в различных условиях и режимах горения объемных разрядов. В пользу объемных разрядов для промышленного применения говорит такой известный факт, что именно они успешно прошли многолетнюю промышленную апробацию в таких областях практического применения как использование в электрофильтрах (коронный разряд) и использование для генерирования озона в промышленных озонаторных установках (барьерный разряд).

Целью данной работы является экспериментальное определение возможности использования импульсного барьерного разряда совместно с никелевыми катализаторами типа ГИАП в плазмокаталитических технологиях.

Для достижения поставленной цели были экспериментально определены электрические характеристики (активное сопротивление и емкость) отдельного элемента промышленного никелевого катализатора в виде цилиндрического кольца, создан и испытан на высоком импульсном напряжении реактор со стеклянным барьером и засыпкой указанным промышленным никелевым катализатором. Элемент катализатора имел следующие размеры: высота цилиндра – ~15 мм, диаметр цилиндра – ~15 мм, центральное осевое отверстие в цилиндре имело диаметр $4 \div 5$ мм. Измеренное мегаомметром при напряжении 500 В и комнатной температуре активное сопротивление между торцами такого одиночного элемента составило ~20 МОм. Емкость между внутренней цилиндрической поверхностью кольца и его внешней цилиндрической поверхностью составила ~15 пФ. Отсюда следует, что относительная диэлектрическая проницаемость материала этого катализатора NiO на носителе Al_2O_3 при комнатной температуре составляет примерно $\epsilon = 25$. Схема испытаний приведена на рис. 1.

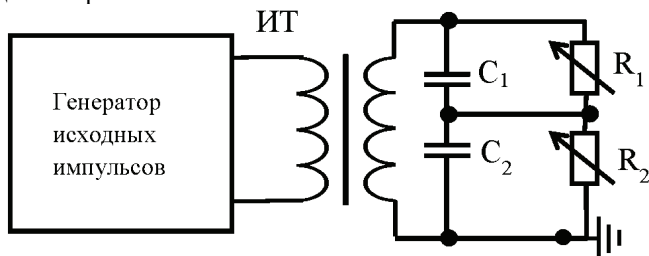


Рисунок 1 – Схема испытаний: ИТ – импульсный повышающий трансформатор; C_1 , R_1 – емкость и активное сопротивление диэлектрического барьера, пробивное напряжение которого значительно больше, чем у объема, заполненного катализатором; C_2 , R_2 – емкость и активное сопротивление объема в реакторе, заполненного катализатором

Эскиз барьерного реактора с никелевым катализатором приведен на рис. 2.

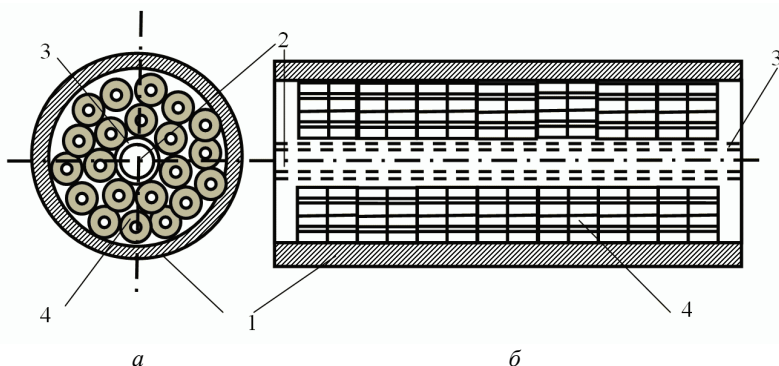


Рисунок 2 – Барьерный реактор с катализатором: *а* – вид спереди; *б* – осевое сечение; 1 – внешний низковольтный трубчатый электрод внутренним диаметром 50 мм; 2 – внутренний осевой стержневой высоковольтный электрод внешним диаметром 14 мм; 3 – трубчатый стеклянный барьер внешним диаметром 15 мм и с толщиной стенки в трубке 1 мм; 4 – кольцевой элемент промышленного никелевого катализатора типа ГИАП.

Испытания данного макетного реактора проводились при воздействии на него импульсами отрицательной полярности. Длительность воздействующего отрицательного импульса составляла 8 мкс при амплитуде примерно 14 кВ. Частота следования импульсов составляла 25000 имп/с. Мощность, выделяемая в реакторе, составила до 200 Вт. За 6 минут работы в таком режиме реактор нагрелся от 25 °С до 110 °С. В зазорах между внешней поверхностью стеклянного барьера и прилегающими к ней кольцевыми элементами катализатора имело место сиренево-синее свечение. Между центральным высоковольтным электродом и охватывающей его внутренней поверхностью стеклянного барьера также имело место свечение. Испытания проводились в воздухе при атмосферном давлении.

Макетный реактор с засыпкой из элементов промышленного никелевого катализатора был испытан и без барьера, поскольку барьер удорожает и усложняет конструкцию. Режим без барьера оказался работоспособным, однако допустимая рабочая мощность, вводимая в реактор, напряжение и ток в реакторе существенно меньше, чем с барьером. Допустимые мощность и ток меньше в 2÷3 раза, а допустимое напряжение меньше примерно на 20 %. При превышении допустимых величин происходил пробой в реакторе и имел место аварийный режим короткого замыкания.

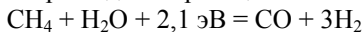
В известных авторам исследованиях по данным научной литературы для паровой конверсии метана в синтез-газ не использовались промышленные

никелевые катализаторы. В них использовались модельные катализаторы с характерными размерами гранул ~1 мм и низким содержанием никеля в гранулах (элементах) – до 3 %. Кроме того, в работе [2], где приведены лучшие, по нашему мнению, результаты при использовании барьерного разряда совместно с никелевым катализатором и температурой 500 – 700 °С и за счет этого получен значительный синергический эффект, использовались не импульсные напряжения и токи, а синусоидальные с характерной частотой 76 кГц. Использование импульсных высоких напряжений и сильных токов является одним из важных резервов для дальнейшего повышения эффективности конверсии и уменьшения удельных энергозатрат при паровой конверсии метана в синтез-газ до 1 эВ/молекула и ниже при промышленном использовании. В работе [2] использовался реактор «осевая проволока в трубе». Диаметр проволоки 1 мм, а внутренний диаметр трубы 6 мм. В нашем макетном реакторе «осевой стержень в трубе» диаметр стержня составлял 14 мм, а внутренний диаметр трубы составлял 50 мм, что предотвращало такой перегрев осевого проводника, который имел место в [2]. Использованный нами промышленный катализатор типа ГИАП содержал существенно больше никеля (до 10 %), чем использовавшиеся ранее в похожих исследованиях катализаторы. В этом, возможно, содержится еще один резерв увеличения эффективности и уменьшения удельных энергозатрат при паровой конверсии метана содержащих газов с использованием объемных разрядов.

Таким образом, экспериментально показано, что использование объемных разрядов при плазмокаталитических технологиях с промышленными никелевыми катализаторами типа ГИАП с повышенным содержанием никеля возможно.

Важно отметить, что использование барьерного разряда позволяет избежать весьма нежелательного выпадения углерода в виде сажи на поверхности никелевого катализатора при конверсии метана, в том числе и при наиболее распространенном в промышленности режиме при классической плазмокаталитической конверсии метана, когда $H_2O/CH_4=2$ [2].

Традиционная паровая конверсия метана без использования электрических разрядов и катализаторов идет по реакции



при температуре 1300 – 1900 °К и давлении выше 0,5 МПа [1].

Плазмокаталитическая паровая конверсия с использованием электрических разрядов в рациональных режимах по аналогичной реакции с аналогичным выходом синтез-газа, близким к 100 %, возможна при температуре 800 – 900 °К и более низком избыточном давлении (вплоть до атмосферного), что обеспечивает существенную технологическую и энергетическую выгоду, так как не требуется дополнительно греть реактор и обеспечивать 5-тикратное избыточное давление. При этом многократно возрастает ресурс реактора. Для поиска рациональных режимов электрических разрядов следует провести соответствующие исследования в условиях, близких к промышленным условиям.

Список литературы:1. *Пушкарев А.И.* Конверсия метана в низкотемпературной плазме / *А.И. Пушкарев, Ai-MinZhu, Xiao-SongLi, P.B. Сазонов* // *Химия высоких энергий.* – 2009. – Т. 43, № 3. – С. 202-208. 2. *Nozaki T.* Dissociation of vibrationally excited methane on Ni catalyst. Part 1. Application to methane steam reforming / *T. Nozaki, N. Muto, S. Kado, K. Okazaki* // *Catalysis Today.* – 2004. – 89. – P. 57-65. 3. *Mishra L.N.* Conversion of methane to hydrogen via pulsed corona discharge / *L.N. Mishra, K. Shibata, H. Ito, N. Yugami, Y. Nishida* // *Journal of Natural Gas Chemistry.* – 2004. – 13. – P. 82-86.

Поступила в редколлегию 13.10.2011