**Гущин Павел Александрович. Плазменно-каталитические превращения углекислого газа и метана в условиях СВЧ-разряда : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.07 / Гущин Павел Александрович; [Место защиты: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина].- Москва, 2008.- 108 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-5/962**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ "РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА ИМЕНИ И.М.ГУБКИНА"

(РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина)

*На правах рукописи*

**042009із0ь0і**

**ГУЩИН ПАВЕЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И МЕТАНА В УСЛОВИЯХ СВЧ-РАЗРЯДА**

**05Л7.07 - Химия и технология топлив и специальных продуктов**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель -**

доктор химических наук, профессор Винокуров В. А.

**Москва - 2008**

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 3

[Глава 1 Литературный обзор 9](#bookmark0)

1. Плазмохимические процессы конверсии углеводородного сырья 9
2. [Плазмохимические процессы конверсии углекислого газа 20](#bookmark1)
3. [Каталитические процессы получения синтез газа из метана. 28](#bookmark3)

[Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 36](#bookmark4)

1. Описание разработанной конструкции экспериментальной установки. 36
2. Методика обработки результатов 48

[Глава 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 52](#bookmark10)

1. Моделирование процессов конверсии углекислого газа и метана. 52
2. [Углекислотная конверсия метана 65](#bookmark26)
3. [Конверсия углекислого газа. 67](#bookmark29)
4. Углекислотная конверсия метана в реакторе предложенной конструкции

на электродах, изготовленных из различных металлов и сплавов. 75

1. Конверсия углекислого газа на электродах, изготовленных из различных

металлов и сплавов. 80

1. Конверсия метана в смеси с аргоном на разработанной конструкции. 82
2. [Получение ультрадисперсных порошков оксидов металлов. 84](#bookmark32)
3. Изучение структуры получаемых ультрадисперсных порошков 87

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 97](#bookmark34)

**Введение**

В настоящее время в атмосфере наблюдается рост содержания некоторых малых газов, таких как углекислый газ СО2, закись азота N2O, метан **СН4,** озон Оз, пары воды, хлорфторуглероды и другие галогенпроизводные углерода (фреоны). Эти так называемые парниковые газы, как и основные составляющие атмосферы (азот, кислород), пропускают к поверхности Земли видимую (световую) часть солнечного излучения оптического диапазона. Поглощаемая земной поверхностью солнечная энергия нагревает ее, что приводит к тепловому длинноволновому (инфракрасному) излучению в окружающее пространство. Однако оно в значительной степени задерживается компонентами атмосферы и прежде всего парниковыми газами; часть тепла вновь отражается на поверхность Земли. Задержание тепловой энергии у приповерхностного слоя приводит к повышению его температуры («парниковый эффект»).

Отметим, что в настоящее время разработка механизма межотраслевой торговли правами на загрязнение стала особенно обсуждаться в связи с проблемой парникового эффекта и вступлением в действие Киотского протокола. Протокол явился следствием работы 2-ой Конференции ООН по окружающей среде и развитию (Киото, Япония, 1997). Он предусматривает переход передовых стран Запада в 2008-2012 гг. на объёмы выброса СО2, равные 92-94% от уровня 1990 г. (Россия - на 100%). Для вступления в действие Протокол должны были ратифицировать страны с долей в мировых выбросах диоксида углерода не менее 55%. Это условие выполнено в 2004 г. при ратификации Протокола Россией, вклад которой в выброс антропогенного ССЬ равен 17%. Однако из Киотского протокола в 2002 г. вышли США (35% выбросов двуокиси углерода). Они предпочли решать проблему парниковых газов в рамках национальных программ. В настоящее время Протокол ратифицировало более 150 стран.

Поскольку основная доля парникового эффекта приходится на СОг, то обычно анализ этой проблемы связывают с изменением его концентрации. Ее значения в различные периоды времени оцениваются следующим образом, начало голоцена, или послеледниковое время 8 тыс. лет назад, - 500ррт (анализ пузырьков воздуха из ледниковых кернов); доиндустриальная эпоха (середина 19 в.) - 275 ppm; 1958 г. - 315 ppm, 1984 г. - 354 ppm ; начало 21 в. - 370 ppm.

В соответствии с различными сценариями, удвоение содержания СОг в атмосфере в сравнении с доиндустриальным периодом может произойти в середине 21 в. или после 2100 г. Удвоение, как полагают, приведет к повышению температуры на 1,5-4,5 К. Что касается вклада других газов в парниковый эффект, то для следующих по значимости после диоксида углерода ХФУ он будет снижаться (производство ХФУ в ряде высокоразвитых стран запрещено и сокращается в связи с негативной ролью не только в создании парникового эффекта, но и в развитии «озоновой дыры»). Считают также, что отсутствие парниковых газов и особенно водяного пара в атмосфере снизило бы современную температуру у земной поверхности (+15,2°С) на 32-40°С и привело к существованию биоты на Земле в формах, весьма отличных от ныне существующих.

Пока нет единого мнения об уровне цены разрешения на выбросы СО2 в рамках продажи прав на загрязнение. По различным оценкам, она составляет от 4-х до 100 дол./т СО2. При этом указывается, что с 2005 г. все компании, ведущие бизнес в Европе, должны платить по 40 евро за 1 т диоксида углерода. Сумма заключенных контрактов по продаже квот на СО2 еще в 2002 г., до вступления в действие Киотского протокола, могла достигать 300 млн дол..

В настоящее время, предложен ряд эффективных технологий связывания и утилизации СОг, выделяющегося при сжигании топлива. Они, в частности, предусматривают захоронение диоксида углерода в море: закачку компримированного до жидкого состояния СО2 в глубинные скальные породы морского дна, в океанскую толщу на глубину, переработку в твердую блочную кислоту с затоплением ее на большую глубину с последующим газированием морской воды, подачу компримированного до ~50 атм и охлажденного до примерно 40°С СО2 на морское дно на глубину около 3200 м, где находится наиболее плотная вода с постоянной температурой 4°С и достигается давление порядка 370 атм. В последнем случае СО2 сжижается и, имея большую, чем вода, плотность, остается на дне, где постепенно взаимодействует с морскими породами и карбонизирует их, переходя в твердое состояние.

Известны предложения по использованию СО2 для синтеза сахаров, метанола, диметилов или пироуглерода, предназначенного для долгосрочного хранения в земле.

Возрастание доли развивающихся стран в увеличение техногенных выбросов СО2 и снижение возможностей окружающей среды к его абсорбции, по мнению ведущих ученых уже в настоящее время сделали этот процесс необратимым. В связи с этим поиск принципиально новых эффективных методов снижения эмиссии углекислого газа за счет вовлечения его в технологические процессы становится чрезвычайно актуальным.

Наряду с традиционными процессами особый интерес представляет углекислотная конверсия метана с получением синтез-газа. Промышленное применение данного процесса сдерживается высокими энергозатратами для компенсации высокой эндотермичности реакции, а также низкой стабильностью существующих катализаторов.

Альтернативой этому процессу является прямое разложение СО2 до СО и О2 Расчеты показывают, что для его проведения требуются температуры выше 1500 °С и использование катализаторов нового типа.

Наряду с термокаталитическими процессами углекислотной конверсии метана большой интерес представляют плазменные процессы. К их несомненным преимуществам можно отнести: высокую

энергонапряжённость системы, более высокие скорости реакций за счет значительных концентраций активных частиц, возможность использования сырья без специальной подготовки, возможность получения целевых продуктов в одну стадию.

Одно из главных требований к химическому процессу претендующему на внедрение в крупномасштабное производство, - обеспечить как можно более низкие затраты энергии на получение необходимого продукта. Это требование особенно важно для плазменной химии и металлургии, которые обычно имеют дело с очень энергоемкими процессами. Вопрос о балансе энергии и оптимуме энергетической эффективности плазмохимических процессов связан с исследованием механизмов физико-химических превращений в электрических разрядах.

Механизмы химических реакций в плазме исключительно разнообразны. Один и тот же суммарный процесс в зависимости от ионизации, температуры электронов, давления, удельной энергонапряженности разряда и других его характеристик может осуществляться принципиально различным образом с существенно различающимися энергозатратами на получение продукта. В этом смысле важным оказывается выяснение таких механизмов физико-химических превращений, которые приводят к наибольшей энергетической эффективности процесса, а также поиск таких типов разряда и таких режимов их работы, когда эти механизмы реализуются.

Эффективность традиционных плазмотронов с термодинамически квазиравновесной плазмой ограничена необходимостью

непроизводительного длительного разогрева газа в целом и жесткими требованиями к резкому неадиабатическому охлаждению (закалке) продуктов. Для повышения КПД плазмохимических процессов необходимо, во-первых, обеспечить устойчивость продуктов по отношению к обратным реакциям и во-вторых, стимулировать селективные реакции со сверхравновесным выходом без разогрева газа в целом.

Все это позволяет рассматривать плазменно-каталитические технологии переработки углекислого газа и метана как весьма перспективные для утилизации техногенного углекислого газа с целью получения альтернативных топлив и полупродуктов нефтехимического синтеза.

Цель и задачи исследования.

* анализ существующих методов плазмохимической переработки метана и углекислого газа;
* разработка конструкции плазменно-каталитического реактора, позволяющего эффективно превращать метан и углекислый газ в ценные продукты;
* исследование влияния параметров проведения процессов на выход и

состав продуктов переработки; '

* выбор и исследование математической модели процессов конверсии метана и углекислого газа в плазме СВЧ-разряда.

Научная новизна.

1. Выявлено каталитическое действие материала электрода на плазмохимический процесс углекислотной конверсии метана и показана возможность проведения плазмохимического и каталитического процесса в одном реакторе, путем эмиссии металла в газовую фазу.
2. Показана возможность конверсии углекислого газа в монооксид углерода и кислород в условиях СВЧ-разряда, выявлены лимитирующие стадии процесса.
3. Выявлена возможность получения ультрадисперсних порошков оксидов металлов и сплавов в плазме СВЧ-разряда в присутствии углекислого газа.

Практическая ценность.

Разработана простая в изготовлении конструкция плазменно­каталитического реактора конверсии газов с низкой энерго- и материалоемкостью и большим ресурсом работы.

Полученные результаты легли в основу проекта технологической схемы и технического задания для опытно-конструкторских работ ГК № 02.516.11.6137 в рамках работ по Федеральной целевой программе "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса на 2007-2012 годы".

Разработан метод получения ультрадисперсных порошков на базе нанооксидов металлов, который может лечь в основу получения новых катализаторов процессов переработки нефти и нефтехимического синтеза.

**Заключение**

1. Данные литературного обзора и проведенных патентных исследований показывают, что существующие конструкции плазмотронов для плазмохимической конверсии газов обладают рядом недостатков: громоздкость, сложность технической реализации, невозможность введения катализаторов в зону конверсии газа и трудности масштабирования существующих конструкций конверсии газов в плазме. Существует необходимость в простых конструкциях СВЧ - плазмотронов позволяющих эффективно проводить процессы конверсии различных углеводородов и углекислого газа позволяющих модульно масштабировать процесс.

Литературный обзор показал, что термодинамически не возможно вести процесс конверсии углекислого газа в классических каталитических реакторах. Наиболее эффективными являются разрядные СВЧ-системы.

1. Исследование процесса углекислотной конверсии метана показало, что с увеличением доли углекислого газа в смеси при фиксированной вкладываемой мощности СВЧ-энергии снижается конверсия как углекислого газа с 50 до 18 %, так и метана с 60 до 30 %. Несмотря на это, происходит увеличение удельной производительности по синтез-газу на единицу мощности реактора. Основным побочным продуктом является вода содержание которой достигает 5 %.
2. Исследования процесса конверсии метана показывали

возможности разработанной конструкции эффективно разлагать метан с конверсий 82 - 34 %. Основной трудностью для реализации процесса является образование углерода и невозможность его полного вывода из реакционной камеры.

1. В условиях эксперимента по конверсии углекислого газа с СВЧ- разрядом наблюдается селективное образование из углекислого газа смеси моноксида углерода и кислорода с выходами 6-8 %. При увеличении содержания азота в смеси до 95 % конверсия углекислого газа значительно увеличивается с 4 до 14 %.
2. Выявлено каталитическое действие материала электрода на плазмохимический процесс углекислотной конверсии метана и показана возможность проведения плазмохимического и каталитического процесса в одном реакторе. За счет введения катализатора в реактор конверсия метана увеличивается на 10-15 % абс., конверсия СО2 на 3- 4 % абс.
3. Показана возможность конверсии углекислого газа в монооксид углерода и кислород в условиях СВЧ-разряда. Выявлено, что лимитирующей стадией процесса является скорость охлаждения.
4. Выявлена возможность получения ультрадисперсных порошков оксидов металлов и сплавов в плазме СВЧ-разряда в присутствии углекислого газа. Размеры получаемых УП колеблются от 20 до 120 нм.
5. Разработана конструкция плазменно-каталитического реактора, позволяющая надежно генерировать плазменную струю вблизи внутреннего электрода в практически любых газах (аргон, углекислый газ, азот, воздух, углеводородные газы). Пробой газовой смеси осуществляется без внешних инициаторов. Плазменно-каталитический реактор, позволяет эффективно разлагать углекислый газ с конверсией 6 - 14 *%* и метан 30-60 %.
6. Выбранная модель термодинамически равновесного реактора позволяет адекватно описывать процесс углекислотной конверсии метана в плазме СВЧ-разряда разработанной конструкции. Побочным продуктом процесса является вода содержание которой в зависимости от содержания СО2 в смеси варьируется от 2 до 6 %.
7. Выбранная математическая модель процесса переработки СО2 в СО и О2 состоящая из последовательно соединенных термодинамически равновесного реактора и калориметрической бомбы, адекватно описывает процессы происходящие в плазменном факеле. Показано, что лимитирующей стадией является охлаждение образующихся интермедиатов. Оптимальной температурой проведения процесса является 3500-4000 К. Конверсия СО2 16 % и выше достигается при скоростях охлаждения более 105 К/с. При температурах интермедиатов от 2300 К до 1800 К конверсия СО2 равнозначно зависит как от удельного энерговклада, так и от скорости охлаждения (не может превышать 15 %). При температурах интермедиатов ниже 1800 К конверсия СО2 не превышает 2 %.