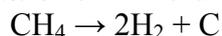


Выбор состава материала для металлгидридного выделения водорода из продуктов плазмохимического разложения метана

Ахременков Борис Вадимович

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ОФМХИЭ
Комплекс Лабораторий водородного материаловедения

В настоящий момент одной из проблем при производстве и потреблении водорода является отсутствие инфраструктуры, а также локализация вышеуказанных процессов по месту его применения, что формирует барьеры на пути его повсеместного использования. Одним из путей преодоления этой проблемы может выступать производство на базе существующей газовой инфраструктуры, что обеспечит локального потребителя продуктами многостадийной реакции разложения метана, укрупненно имеющей вид:



Достоинством методов прямого неокислительного риформинга (разложения) метана являются энергоёмкость процесса ниже электролизного и сопоставимая с традиционными методами производства водорода (риформинг природного газа, газификация угля) без прямой генерации моно- и диоксида углерода, а также возможность получения дополнительных продуктов при полной диссоциации – ацетилена, этана, углерода в его различных модификациях и т.д. Одним из методов разложения метана является плазмохимический с применением СВЧ-техники для увеличения влияния теплового эффекта при снижении энергии диссоциации.

В ФИЦ ПХФ и МХ РАН под руководством Берестенко В.И. был разработан СВЧ-плазмотрон с одним и двумя источниками СВЧ-энергии для плазмохимической конверсии метана с частотой 2,45 ГГц и электродуговой инициацией плазменного факела потреблением до 2 м³ CH₄ в час и использованием N₂ в качестве плазмообразующего газа со степенью конверсии по водороду около 60%, что позволило отработать основные технические и технологические решения, а также зафиксировать основные закономерности на всех этапах эксплуатации, в том числе эффективность параллельного использования 2 СВЧ-источников для поддержания горения плазменного факела. Получено подтверждение практической возможности организации конверсии метана с использованием СВЧ-плазмотрона, на основании чего было принято решение о масштабировании установки для увеличения потребления до 20 м³ CH₄ в час, в том числе с учётом заинтересованности газоперерабатывающих компаний.

Нами были проведены работы в части расчёта эффективности новых принципов ввода СВЧ-энергии от одного СВЧ-источника с использованием делителя через продольные щели внутри реактора со сдвигом по азимуту разрядной камеры на 90° в зону горения плазменного факела со смещением на ¼ длины волны для стабилизации его горения. Получен патент RU 2 826 447 C9 «СВЧ-плазмотрон и способ генерации плазмы».

Принимая во внимание, что в качестве целевого продукта СВЧ-плазмотрона пиролиза метана интересен именно особо чистый водород, а также невозможность достижения 100% конверсии метана за 1 цикл независимо от типа возбуждения плазмы, что приводит к получению метан-водородных смесей с примесями побочных продуктов, в том числе ацетилена и этана, необходимым представляется организация выделения водорода из получаемой газовой смеси при давлениях около 1 атм и рабочих температур ниже 100°С.

Одним из таких методов, сочетающим высокую селективность по водороду, требуемые значения рабочих давлений и температур, а также простоту аппаратного оформления с возможностью регенерации рабочего тела, является металлгидридный метод выделения и хранения водорода. Нами была разработана

укрупненная схема установки плазмохимического разложения метана с металлгидридным выделением части водорода (рис.1).

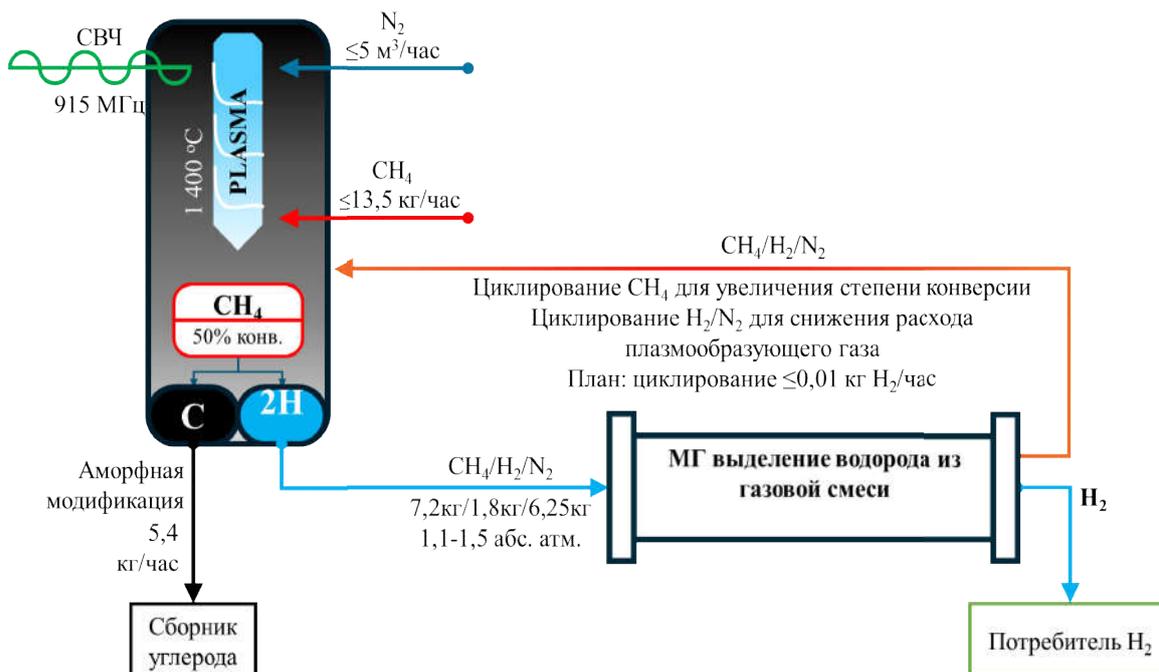


Рисунок 1 - Укрупненная схема разрабатываемой установки

По результатам анализа известных металлгидридов типов AB , AB_2 , AB_5 и др. было установлено, что наиболее подходящим в части соответствия заданным условиям является AB_5 , при этом чистый сплав $LaNi_5$, который является наиболее распространенным в этой группе, эксплуатируется на более высоких рабочих давлениях. При этом, замена части Ni на Al в различных количествах в сплаве позволяет снизить равновесное давление до требуемых значений. Был проведен анализ влияния различного количества Al в сплаве на водородсорбционные характеристики, на основании полученных закономерностей выбран состав $LaNi_{4,45}Al_{0,55}$, который может эксплуатироваться при требуемых условиях.

Исследование $LaNi_{4,45}Al_{0,55}$ выявило, что основной лимитирующей стадией в процессах сорбции и десорбции водорода является тепломассоперенос. Разработан графен-подобный материал с осажденными на поверхности наночастицами Ni (далее – $Ni/ГПМ$), который одновременно катализирует процесс гидрирования и повышает теплообмен. Получен патент RU 2835092 C1 «Способ получения никель-графенового катализатора гидрирования», который заключается в диспергировании водного раствора соли никеля $Ni(CH_3COO)_2$ в водной суспензии оксида графита с отжигом в потоке инертного газа при температуре $700-900\text{ }^\circ\text{C}$ и последующем восстановлении оксида графита и никеля(II) при температуре $300-500\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке водорода.

Водородсорбционные характеристики образцов измеряли на волюметрическом автоматическом адсорбционном анализаторе высокого давления HСorb 2600Ultrametries. Перед проведением экспериментов образец активировался путем вакуумного нагрева до $150\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим насыщением водородом при начальном давлении $20,6 \pm 0,5$ атм и температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$. Циклы повторялись до воспроизводимости кинетических кривых абсорбции водорода, рассчитанных по падению давления в системе. После измерения кинетики абсорбции чистого водорода, образец снова вакуумировали при соответствующей температуре нагрева и повторяли кинетические измерения на смеси водорода с воздухом, приготовленной в буферной емкости в соотношении 19:1, что соответствовало содержанию воздуха в водород-воздушной смеси, равному 5%. Измерения проводили при тех же условиях, что и в экспериментах на чистом водороде.

Установлено, что введение добавки $Ni/ГПМ$, осуществленное путем смешения с порошком сплава в шаровой мельнице в водородной среде, в количестве $2 \pm 0,01\text{ }%$ от

массы исходного сплава, улучшает кинетику протекания сорбции водорода. Дополнительным преимуществом использования добавки Ni/ГПМ оказалась более высокая устойчивость к примесям воздуха в газовой смеси – наличие примеси воздуха в составе газовой смеси существенно снижает скорость абсорбции водорода исходным сплавом, тогда как для композита процесс сорбции протекает в несколько раз быстрее.

Рентгенофазовый анализ показал, что гидрирование протекает практически полностью с образованием гидрида (94.4 масс. %), сохраняющего гексагональную структуру исходного интерметаллида типа CaCu_5 с увеличенным на 15.4% периодом решетки.

Таким образом, в результате комплексного подхода к решению задачи выделения водорода из продуктов плазмохимического разложения метана с учётом специфики разрабатываемых технологических процессов, была произведена адаптация высокоселективного по водороду композита металлгидрида $\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}\text{c Ni/ГПМ}$ для улучшения кинетики гидрирования и общего тепломассопереноса, что открывает новые возможности для технологий выделения водорода.

Работа выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки РФ № 075-15-2024-654 по ФЦП Россия-Африка «Материалы и критические компоненты для водородных энерготехнологий».

Публикации:

1. **Патент: RU 2 826 447 C9.** СВЧ-плазмотрон и способ генерации плазмы / Берестенко В. И., Любушкина Т. А., Морозов А. О., **Ахременков Б. В.**, Прокопенко А. В.; заявитель и патентообладатель ФИЦ ПХФ и МХ РАН. – № 2023135382; заявл. 27.12.2023; опубл. 11.09.2024, Бюл. № 26.

2. **Патент: RU 2 835 092 C1.** Способ получения никель-графенового катализатора гидрирования / Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., **Ахременков Б. В.**, Лотоцкий М. В., Тарасов Б. П.; заявитель и патентообладатель ФИЦ ПХФ и МХ РАН. – № 2020123456; заявл. 15.04.2024; опубл. 21.02.2025, Бюл. № 6

3. S. V. Shmalii, E. A. Goryacheva, **B. V. Akhremenkov**, S. A. Mozhzhukhin, M. V. Klyuev, A. A. Viryus, A. A. Arbuzov, and A. A. Volodin «Al-Substituted AB_5 -Type Intermetallics for Reversible Hydrogen Storage and Electrochemical Applications» // High Energy Chemistry, 2024, Vol. 58, Suppl. 4, pp. S503–S507], <https://doi.org/10.1134/S0018143924701583>