

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ПРОПАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© Ю. С. Тверьянович, А. В. Поволоцкий, С. С. Луньков

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26
E-mail: tys@bk.ru

Поступила в Редакцию 15 января 2024 г.
После доработки 29 мая 2024 г.
Принята к публикации 29 мая 2024 г.

Изучен плазмохимический процесс получения водорода из пропана под действием лазерного излучения. Исследование проведено с использованием фемтосекундного (35 фс) и наносекундного (7 нс) импульсных источников лазерного излучения. Построены экспериментальные зависимости объемного содержания водорода на выходе из реактора в зависимости от скорости подачи пропана. Предложены уравнения, описывающие количество получаемого водорода с учетом скорости подачи пропана и эффекта его смешения с образующимся водородом. Полученные уравнения могут быть применены к плазмохимическому разложению других углеводородов. В рамках проведенного исследования они позволили рассчитать максимально возможную эффективность получения водорода при данных характеристиках лазерного излучения. Даны рекомендации по изменению параметров лазерного излучения с целью повышения эффективности плазмохимического получения водорода.

Ключевые слова: плазмохимия; получение водорода; пиролиз пропана; эффективность химического процесса, лазерная плазма

DOI: 10.31857/S0044461824020038; EDN: KEMZLF

Задача получения водородного топлива из природного газа приобретает все большую актуальность. Ее решение позволит продолжить эксплуатацию месторождений газа в условиях ужесточения экологических требований. Одним из способов получения водорода из природного газа, не сопровождающихся выбросами парниковых газов, является плазмохимическое разложение. Его достоинством является возможность получения водорода по мере необходимости. Благодаря этому отпадает необходимость в создании хранилищ водорода. Располагая плазмохимические установки в конце газотранспортной

системы, непосредственно рядом с потребителем, можно избежать проблем, связанных с транспортировкой водорода.

Для создания плазмы используется, в частности, лазерное излучение. Инициированные лазером плазмохимические процессы диссоциации углеводородов являются предметом пристального внимания исследователей [1–6]. Рассматриваются процессы, иницируемые как наносекундными [4, 6], так и фемтосекундными импульсами [1–3, 5].

Цель работы — сравнительное изучение получения водорода плазмохимическим разложением

пропана с использованием фемтосекундных и наносекундных лазерных импульсов с сопоставимыми плотностями мощности светового потока.

Экспериментальная часть

Для разложения в лазерной плазме использовался пропан 3.0, поставляемый ООО «БК Групп». Блок-схема приборного комплекса, использовавшегося для проведения исследования, приведена на рис. 1.

Пропан пропускали через проточную оптическую кювету с заданной скоростью в интервале $1\text{--}16\text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$. Измерение количества поступающего в кювету пропана происходило на ротаметре VAF-G2-01m-1-0 (Swagelok), позволяющем измерять поток газа с точностью $0.15\text{ см}^3\cdot\text{с}^{-1}$. Объемная концентрация водорода после проточной кюветы регистрировалась при помощи анализатора водорода АВП-01Г (ООО «НПП «ГазоАналит») с точностью до 0.001% от общего объем газовой смеси.

Для инициации лазерной плазмы ультракороткими импульсами применяли оригинальную установку на основе фемтосекундного усилителя Astrella (Coherent). В качестве источника наносекундных лазерных импульсов использовался лазер SpitLight-High-Power 2000-50 (Innolas). Параметры фемтосе-

кундного и наносекундного излучений указаны в таблице. Импульсы фемтосекундной накачки фокусируются в объеме проточной газовой кюветы при помощи 40-кратного зеркального объектива, площадь фокального пятна около 4 мкм^2 . Наносекундные лазерные импульсы фокусируются в объеме проточной газовой кюветы при помощи линзы с фокусным расстоянием 15 см, что обеспечивает такую же плотность мощности, как и при фокусировке фемтосекундных импульсов 40-кратным объективом. Излучение плазмы при помощи конденсора направлялось в одинарный монохроматор М-266 (Standa) и регистрировалось фотоэлектронным умножителем Hamamatsu H9305-03. При регистрации спектров излучения сигнал фотоэлектронного умножителя направлялся в аналого-цифровой преобразователь. Параметры двух использовавшихся для инициации лазерной плазмы типов лазерных импульсов приведены в таблице.

Состав выходящей из кюветы смеси определяется количеством поступающего в нее за единицу времени пропана $X\text{ (см}^3\cdot\text{с}^{-1}\text{)}$ и количеством генерируемого за единицу времени водорода $h\text{ (см}^3\cdot\text{с}^{-1}\text{)}$. Энергия лазерных импульсов постоянна, поэтому и величина h в первом приближении постоянна. Считаем, что компоненты перемешиваются до полной однородности и

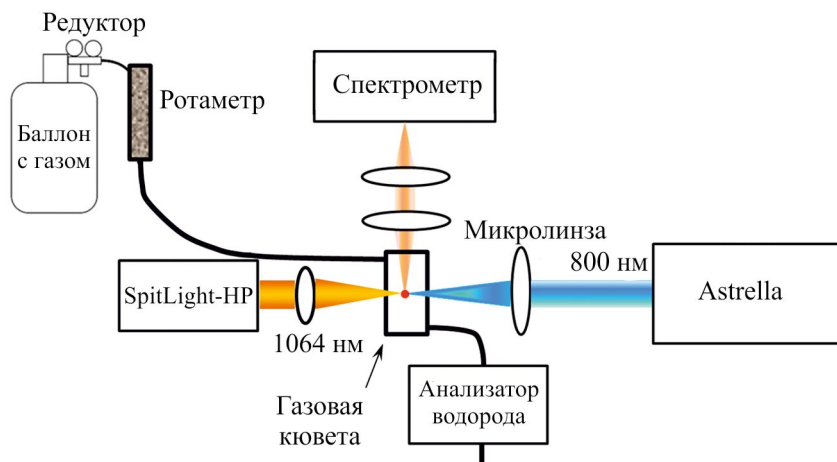


Рис. 1. Блок-схема установки.

SpitLight-HP — источник наносекундного излучения; Astrella — источник фемтосекундного излучения; «Спектрометр» — комплекс, включающий монохроматор, фотоэлектронный умножитель, аналого-цифровой преобразователь.

Параметры фемтосекундных и наносекундных лазерных импульсов

Тип импульса	Длина волны, нм	Частота следования, Гц	Энергия импульсов, мкДж	Длительность импульсов, пс	Мощность импульсов, ГВт	Средняя мощность излучения, Вт
Фемто	800	1000	60	0.035	1.7	0.060
Нано	1064	10	106	7000	0.143	10

система в момент регистрации достигает динамического равновесия. Для этого после каждого изменения X перед измерением h система выдерживалась при постоянной скорости подачи пропана в течение времени, достаточного по крайней мере для семикратной смены газовой смеси в кювете.

Состав выходящей смеси с учетом разложения части пропана в мольных или объемных долях равен

$$(X - 0.25h)_{\text{prop}} + h_{\text{hydr}} \quad (1)$$

Средняя по объему кюветы доля водорода:

$$y = \frac{h}{X + 0.75h} \quad (2)$$

Опишем генерацию водорода в газовой смеси пропан–водород. При повышении концентрации водорода в кювете скорость его генерации падает пропорционально его объемной доле за счет снижения концентрации пропана:

$$h = h_0(1 - y), \quad (3)$$

где h_0 — скорость генерации водорода в чистом пропане.

Из уравнений (2) и (3), пренебрегая y^2 в сравнении с y , получим

$$y = \frac{h_0}{X + 0.75h_0} \quad (4)$$

Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты по генерации водорода фемтосекундными импульсами представлены на рис. 2.

Чтобы учесть возможные ошибки определения нулевой концентрации водорода при аппроксимации экспериментальной зависимости (рис. 2, а), к правой части уравнения (4) было добавлено постоянное слагаемое a . Уравнение приобрело следующий вид:

$$y = a + \frac{h_0}{X + 0.75h_0} \quad (5)$$

По результатам аппроксимации $a = 0.000039$. Параметр h_0 , рассчитанный из зависимости, приведенной на рис. 2, а, составляет $0.167 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Из экспериментальной зависимости $y(X)$ рассчитана зависимость $h(X)$ (рис. 2, б). Величина h не зависит от X и близка к h_0 (две выпавшие из общей закономерности экспериментальные точки отклоняются от значения h_0 не более чем на 10%). Это означает, что за короткое время действия импульса количество образующегося водорода мало, и эффективность его генерации существенно не снижается. Следовательно, выбранное приближение корректно.

Иная ситуация складывается при генерации водорода под действием импульсов длительностью 7 нс, которая больше длительности фемтосекундных импульсов в $2 \cdot 10^6$ раз. Возможность накопления водорода в зоне плазмы значительно выше. Сказанное подтверждают спектры свечения плазмы при ее возбуждении фемтосекундными и наносекундными импульсами (рис. 3).

Отнесение полос спектров проведено на основании данных литературы [7–10]. Полоса вблизи 445 нм относится к метилидиновому радикалу C—H . Полосы при 515, 560, 590 и 615 нм относятся к двухатомному нестабильному углероду C=C . На приведенных спектрах полоса вблизи 656.3 нм относится

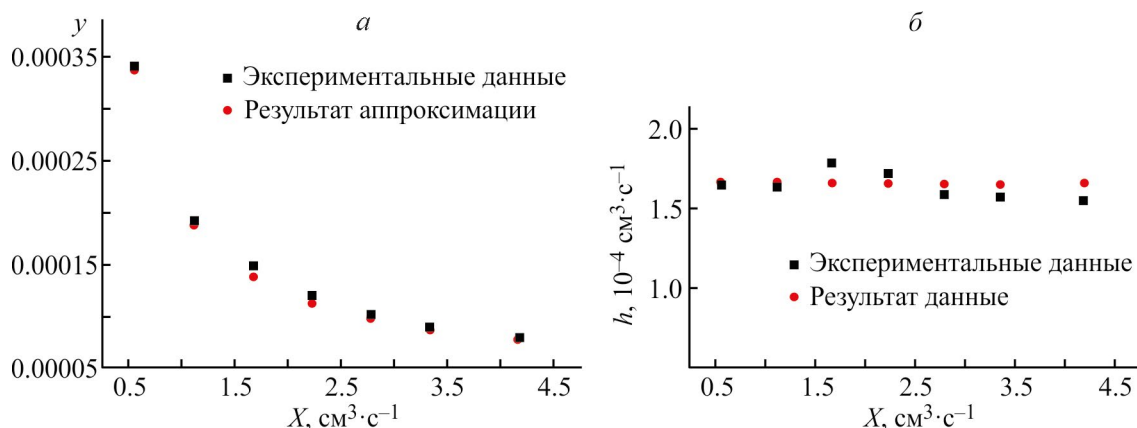


Рис. 2. Генерация водорода импульсами длительностью 35 фс.

а — зависимость объемной доли водорода в выходящей из реактора газовой смеси от скорости прокачки пропана; б — зависимость количества водорода, генерируемого за единицу времени, от скорости прокачки пропана.

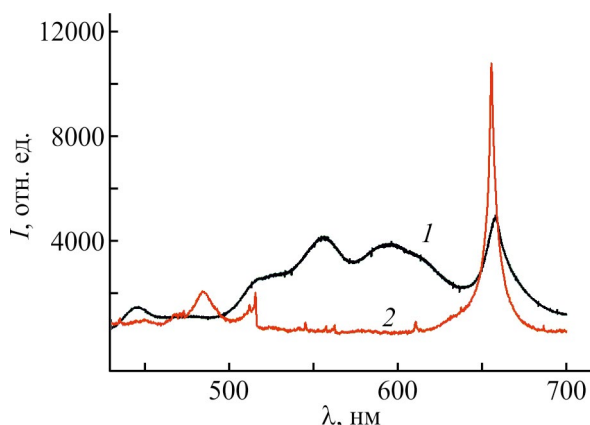


Рис. 3. Зависимости интенсивности свечения плазмы под действием импульсов длительностью 35 фс (1) и 7 нс (2) от длины волны ее излучения.

к α -переходу в серии Бальмера (см. например, [11]) для одиночных атомов водорода — переходу между вторым и первым возбужденными состояниями. β -Переход в серии Бальмера находится при 486.1 нм. При переходе от спектра плазмы, возбужденной импульсом длительностью 35 фс, к спектру плазмы, возбужденной импульсом длительностью 7 нс, наблюдается значительное, на порядок, возрастание вклада спектральных линий, связанных с водородом, в суммарную интенсивность свечения плазмы. Это подтверждает предположение о том, что увеличение длительности импульса ведет к накоплению водорода в области существования плазмы.

Так как однородное распределение водорода по объему не успевает установиться, то будем считать, что эффективная концентрация водорода, вытесня-

ющего пропан в зоне плазмохимической реакции, больше средней концентрации по объему на коэффициент C . Тогда в уравнении (3) перед y появится коэффициент C . Решив систему уравнений (3) и (4) с учетом коэффициента C , получим

$$y = \frac{h_0}{X + h_0(0.75h_0 + C)}. \quad (6)$$

При этом $(Cy) \leq 1$. Аналогично случаю импульсов длительностью 35 фс в правую часть уравнения (6) также была введена константа a . Используем это уравнение для описания зависимости доли водорода в газовой смеси, выходящей из реактора, от скорости прокачки пропана для случая лазерных импульсов длительностью 7 нс.

Аппроксимацией экспериментальных данных (рис. 4, а) с помощью уравнения (6) получены следующие результаты: $a = -0.004$, $h_0 = 0.056 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что в 30 раз выше, чем в случае возбуждения импульсами длительностью 35 фс. Параметр C равен 57, т. е. концентрация водорода в области плазмы в 57 раз выше его средней концентрации по объему реактора. Тем не менее условие $(Cy) \leq 1$ выполняется.

С использованием найденных параметров рассчитана зависимость количества водорода, выходящего из реактора за единицу времени, от скорости подачи пропана, которая представлена на рис. 4. Описание этой зависимости с помощью уравнения (6) и найденных параметров позволяет путем экстраполяции найти скорость прокачки пропана, при которой количество получаемого водорода будет отличаться от предельного значения ($h_0 = 0.056 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) не более чем на

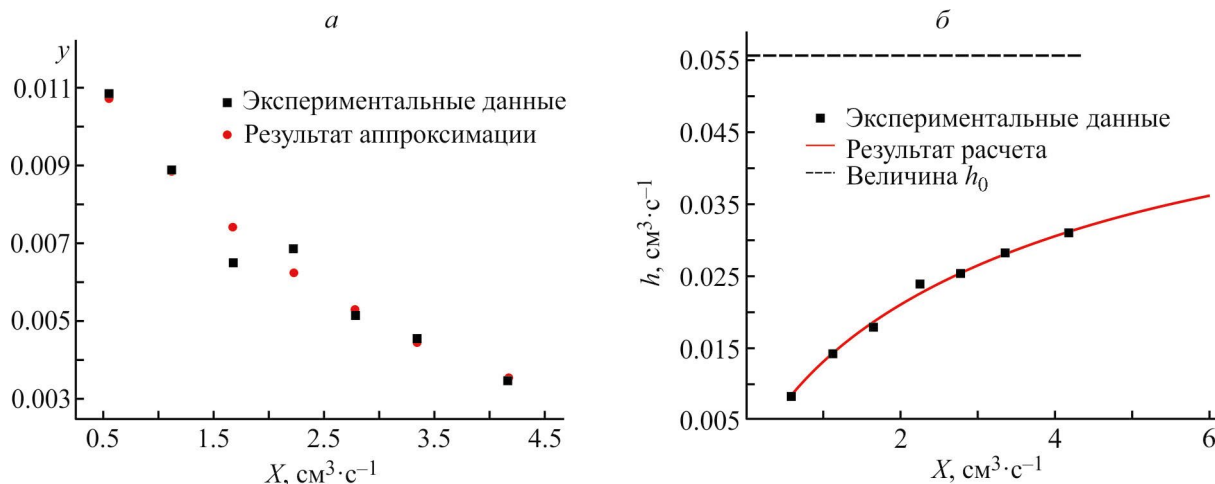


Рис. 4. Генерация водорода импульсами длительностью 7 нс.

а — зависимость объемной доли водорода в выходящей из реактора газовой смеси от скорости прокачки пропана; б — зависимость количества водорода, генерируемого за единицу времени, от скорости прокачки пропана.

5%. Эта скорость $X_c = 60 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Столь большое значение X_c является результатом накопления водорода в области плазмы за время импульса длительностью 7 нс и необходимости его выноса из указанной области за время между импульсами. В случае импульсов длительностью 35 фс (рис. 1) $X_c < 0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, так как во всем исследованном диапазоне скоростей подачи пропана $h \approx h_0 = 0.167 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

В ряде работ [12, 13] для анализа энергетической эффективности производства, хранения и транспортировки водорода используется критерий энергетической рентабельности. Он рассчитывается по формуле $f = \frac{E_n}{E_z}$, где E_n — количество энергии, полученной при использовании энергоресурса; E_z — количество энергии, израсходованной для получения, хранения и транспортировки энергоресурса. В нашем случае интерес представляет максимально возможная энергетическая эффективность процесса получения водорода в результате разложения углеводорода в лазерной плазме при данном режиме работы лазера. Критерий энергетической рентабельности можно записать следующим образом:

$$f = \frac{h_0 T}{W}, \quad (7)$$

где T — теплотворная способность единицы количества водорода* ($\text{Дж} \cdot \text{см}^{-3}$), W — мощность использованного для его получения светового потока (Вт). С помощью уравнения (7) находим, что для фемтосекундного излучения $f = 3.6\%$, а для наносекундного излучения — 7.3% соответственно.

Выводы

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что для повышения эффективности преобразования энергии лазерного излучения в энергию сгорания в кислороде получаемого водорода следует переходить к использованию лазерных импульсов, имеющих меньшую плотность мощности. По-видимому, достаточно полное плазмохимическое разложение может быть достигнуто при меньших плотностях мощности, а избыток энергии рассеивается, снижая эффективность процесса. Кроме того, следует учитывать, что уменьшение скважности импульсов потребует увеличения скорости прокачки углеводородов. Предложены уравнения, позволяющие определить максимально возможное количество

получаемого водорода при данных параметрах лазерного излучения и необходимую для этого скорость прокачки углеводородов через реактор.

Благодарности

Измерения выполнены в Научном парке СПбГУ (Ресурсный центр «Оптические и лазерные методы исследования вещества»).

Финансирование работы

Исследования выполнены за счет совместного гранта Российского научного фонда № 22-23-20038 <https://rscf.ru/project/22-23-20038/> и Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 14 апреля 2022 г. № 34/2022.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Ю. С. Тверьянович — постановка задачи, разработка модели; А. В. Поволоцкий — разработка и создание измерительного комплекса, обсуждение результатов; С. С. Луньков — проведение измерений, обработка результатов.

Информация об авторах

Тверьянович Юрий Станиславович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4343-9817>

Поволоцкий Алексей Валерьевич, д.ф.-м.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7931-9572>

Луньков Святослав Сергеевич
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-5897-4455>

Список литературы

- [1] Kong F., Luo Q., Xu H., Sharifi M., Song D., Chin S. L. Explosive photodissociation of methane induced by ultrafast intense laser // J. Chem. Phys. 2006. V. 125 (13). 133320. <https://doi.org/10.1063/1.2204919>
- [2] Song D., Liu K., Kong F., Xia A. Neutral dissociation of methane in the ultra-fast laser pulse // Sci. Bull. 2008. V. 53. P. 1946–1950. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0232-6>
- [3] Wu Z., Wu C., Liang Q., Wang S., Liu M., Deng Y., Gong Q. Fragmentation dynamics of methane by few-

* https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html

- cycle femtosecond laser pulses // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126 (7). 074311. <https://doi.org/10.1063/1.2472341>
- [4] Ghorbani Z., Parvin P., Reyhani A., Mortazavi S. Z., Moosakhani A., Maleki M., Kiani S. Methane decomposition using metal-assisted nanosecond laser-induced plasma at atmospheric pressure // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 29822–29835. <https://doi.org/10.1021/jp508634d>
- [5] Wang S., Tang X., Gao L., Elshakre M.E., Kong F. Dissociation of methane in intense laser fields // *J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 107. N 32. P. 6123–6129. <https://doi.org/10.1021/jp022243e>
- [6] Guo Y. Q., Bhattacharya A., Bernstein E. R. Photodissociation dynamics of nitromethane at 226 and 271 nm at both nanosecond and femtosecond time scales // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. N 1. P. 85–96. <https://doi.org/10.1021/jp806230p>
- [7] Rezaei F., Gorbaney Y., Chys M., Nikiforov A., Van Hulle S. W. H., Cos P., Bogaerts A., De Geyter N. Investigation of plasma-induced chemistry in organic solutions for enhanced electrospun PLA nanofibers. // *Plasma Process. Polym.* 2018. V. 15. N 6. 1700226. <https://doi.org/10.1002/ppap.201700226>
- [8] Hamann S., Rond C., Pipa A. V., Wartel M., Lombardi G., Gicquel A., Röpcke J. Spectroscopic study CH₄ and B₂H₆ used for doped diamond deposition // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. V. 23. N 4. 045015. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/4/045015>
- [9] Abdelli-Messaci S., Kerdja T., Bendib A., Malek S. CN emission spectroscopy study of carbon plasma in nitrogen environment // *Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc.* 2005. V. 60. N 7–8. P. 955. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.07.002>
- [10] Morgan N. N., ElSabbagh M. Hydrogen production from methane through pulsed DC plasma // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. N 5. P. 1375–1392. <https://doi.org/10.1007/s11090-017-9829-3>
- [11] Bokor J., Freeman R. R., White J. C., Storz R. H. Two-photon excitation of the $n = 3$ level in H and D atoms // *Phys. Rev. A*. 1981. V. 24. P. 612–614. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.24.612>
- [12] Петин С. Н. Энергетическая эффективность производства и потребления водорода // *Вестн. МЭИ*. 2019. № 2. С. 29–36. <https://doi.org/10.24160/1993-6982-2019-2-29-36>
- [13] Hall C. A. S., Balogh S., Murphy D. J. R. What is the minimum EROI that a sustainable society must have? // *Energies*. 2009. V. 2. N 1. P. 25–47. <https://doi.org/10.3390/en20100025>