

УДК 261.039.7:533

## Плазменная технология получения водорода и технического углерода из углеводородных газов\*

В.Е. Мессерле<sup>1,2</sup>, А.Б. Устименко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

E-mail: ust@physics.kz

Представлены результаты термодинамических расчетов и экспериментальных исследований пиролиза углеводородного газа при атмосферном давлении в совмещенном плазмохимическом реакторе с получением водорода и технического углерода (сажи), содержащего наночастицы углерода. Технология плазменного пиролиза заключается в нагреве углеводородного газа в электродуговом совмещенном реакторе до температуры, обеспечивающей его диссоциацию на водород и технический углерод в едином технологическом процессе.

**Ключевые слова:** плазмохимический реактор, углеводородный газ, пиролиз, водород, технический углерод.

### Введение

Согласно Концепции низкоуглеродного развития Казахстана, предусматривается декарбонизация экономики и развитие «зеленой» энергетики, что к 2060 г. позволит Казахстану достигнуть углеродной нейтральности. Развитие водородной энергетики и технологий по улавливанию и хранению углерода обеспечит достижение этой цели. В последние годы в мире наблюдается непрерывное увеличение потребления электрической и тепловой энергии. Согласно статистическому обзору [1], за последние 10 лет мировой прирост выработки электрической энергии составил 25 %. Несмотря на бурное развитие возобновляемых источников энергии, их доля в энергетическом мировом балансе остается около 10 %, а основная часть энергии (62,8 %) вырабатывается на тепловых электростанциях, сжигающих ископаемое топливо. При этом образуется значительное количество диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), являющегося основным парниковым газом, способствующим глобальному потеплению. Для снижения отрицательного влияния на климат актуальной задачей при выработке энергии представляется переход от ископаемых топлив, являющихся одним из основных источников

---

\* Термодинамические и экспериментальные исследования плазменного пиролиза углеводородного газа выполнены за счет грантового финансирования МНВО РК (AP19674754, AP14870548, AP14869881, BR18574084).

выбросов парниковых газов, к экологически чистому альтернативному топливу — водороду как самому распространенному элементу в мире.

В мире ежегодно уже производится и потребляется в различных отраслях промышленности более 70 млн т водорода [2]. К 2050 г. прогнозируется 10-кратное увеличение потребности в водороде, что позволит снизить выбросы  $\text{CO}_2$  на 25 %. При этом доля водорода в мировом энергетическом балансе составит 18 %, а потенциальный рынок водорода и водородных технологий возрастет до 2,5 трлн долл. в год. В России исследования и разработки в области водорода и водородных технологий велись в рамках государственной программы «Водородная энергетика». В результате была создана концепция водородной энергетики с производством водорода на базе атомных электростанций [3]. Необходимость разработки водородных технологий упоминается в ряде стратегических документов Российской Федерации (РФ). Один из них — Энергетическая стратегия России на период до 2035 г. (ЭС-2035), принятая в 2020 г. Задачей водородной энергетики, согласно ЭС-2035, является развитие производства, потребления и экспорта водорода. В настоящее время производство водорода в России составляет около 5 млн т в год, к 2050 г. его производство достигнет 50 млн т/год.

В Казахстане Министерство экологии, геологии и природных ресурсов приступило к разработке Концепции низкоуглеродного развития Казахстана до 2050 г. [4]. Согласно этой Концепции, предусматривается декарбонизация экономики и развитие «зеленой» энергетики. Под декарбонизацией понимается снижение выбросов диоксида углерода и выработка электроэнергии с помощью возобновляемых источников энергии. Это позволяет в разы снизить вредное воздействие на окружающую среду. Для декарбонизации энергетики Евросоюз внедряет «пограничный углеродный налог» на импортируемую продукцию из стран с высоким уровнем выбросов, включая Казахстан. Это подтверждает необходимость сокращения выбросов  $\text{CO}_2$  и развития водородной энергетики, технологий по улавливанию и хранению углерода с целью повышения конкурентоспособности экспорта Казахстана на европейских рынках.

В настоящее время большая часть производимого в мире в промышленном масштабе водорода получается в процессе паровой конверсии (риформинга) газообразных углеводородов, являющейся многостадийным процессом с использованием дорогостоящих катализаторов и образованием балластирующего парникового газа — диоксида углерода, разбавляющего целевой продукт (водород) [5]. Каталитическая конверсия углеводородных газов дает возможность получить водород и углеродные структуры при относительно невысоких температурах [6]. Применение известных методов плазменного получения водорода и технического углерода из углеводородных газов позволяет исключить многостадийность процесса и использование катализаторов, но не исключает разбавление целевого продукта плазмообразующими газами. Как правило, процесс осуществляется в двухкамерных плазменных устройствах [7]. В первой камере генерируется плазменная струя, а во второй камере (химическом реакторе), куда поступает плазменная струя и подаются углеводороды, осуществляется процесс плазменного пиролиза углеводородов. Технология конверсии метана в электродуговой вакуумной камере получила развитие в цикле работ Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН [8–13]. Достигнутая эффективность конверсии метана составила 80 % с получением водорода и нанокристаллического углерода с размером частиц 20–50 нм. По сравнению с методом паровой конверсии и известными плазменными методами предлагаемая плазменная технология получения водорода из углеводородных газов осуществляется в одну стадию, не требует использования катализаторов, создания

вакуума в реакторе, а получаемый водород не разбавляется балластирующими газами [14–16]. Принципиальные отличия плазменной технологии получения водорода из углеводородных газов  $C_nH_m$  (метан, пропан, бутан и др.) от существующих технологий заключаются в использовании плазмохимического реактора совмещенного типа для осуществления термической диссоциации углеводородных газов с образованием водорода и технического углерода.

Технический углерод (сажа) — высокодисперсный продукт термического или термоокислительного распада углеводородов из природных и технических газов, нефти и каменноугольных масел. Средний размер частиц сажи составляет около 50 нм. Плазменный метод имеет ряд существенных технологических преимуществ: уменьшение объема реактора в 6–8 раз (при сохранении производительности по водороду) и соответствующее уменьшение площади необходимых производственных помещений, значительное снижение объема отходящих газов и увеличение температуры в реакционной зоне плазмохимического реактора до 2000 К и более, позволяющее повысить эффективность пиролиза углеводородного газа. Плазмохимический реактор совмещенного типа (с совмещением зон выделения и поглощения энергии) позволяет проводить термическую диссоциацию газообразных углеводородов в режиме пиролиза без использования дополнительных плазмообразующих газов при умеренных удельных энергозатратах на получение водорода (17,25 кВт·ч/кг  $H_2$  [15]).

### Термодинамический расчет

Технология плазменного пиролиза заключается в нагреве углеводородного газа в электродуговом реакторе совмещенного типа до температуры, обеспечивающей его диссоциацию на водород и технический углерод в едином технологическом процессе. После выделения технического углерода из потока продуктов пиролиза водород направляют на очистку и компримирование. Исследование пиролиза углеводородных газов выполнено на примере пропанобутановой газовой смеси (ПБС): 50 %  $C_3H_8$  + 50 %  $C_4H_{10}$ . Для определения принципиальной возможности плазменного пиролиза углеводородного газа в реакторе при атмосферном давлении были проведены термодинамические расчеты. При расчетах использовали программу TERRA, имеющую собственную базу термохимических свойств 3500 индивидуальных веществ в газообразных, ионизированных и конденсированных состояниях в диапазоне температур от 300 до 6000 К. В отличие от традиционных в химико-термодинамических методах расчета параметров равновесия с использованием энергии Гиббса, константы равновесия и активного закона масс Гульдберга и Вааге, программа TERRA основана на принципе максимизации энтропии для изолированных термодинамических систем, находящихся в равновесии [17].

Расчеты выполнены в интервале температур 300–5000 К при давлении 1 атм. На рис. 1, 2 показан состав продуктов плазмохимического пиролиза ПБС. Видно, что концентрация водорода (см. рис. 1) близка к 100 % во всем интервале температур ( $T = 1500$ –2800 К). Молекулярная форма водорода ( $H_2$ ) наблюдается до 3000 К, но с повышением температуры преобладает атомарная форма водорода (H). В интервале температур 2500–5000 К в газовой фазе присутствуют различные углеводороды ( $C_3H$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_4H_2$  и др.). При температуре, приближающейся к 5000 К, они диссоциируют на составляющие их элементы: водород и углерод. Конденсированный углерод (C(c)) полностью переходит в газовую фазу при температуре выше 3200 К (см. рис. 2). Как показали расчеты, удельные энергозатраты на процесс монотонно возрастают от 0 до 33 кВт·ч/кг ( $T = 300$ –5000 К).

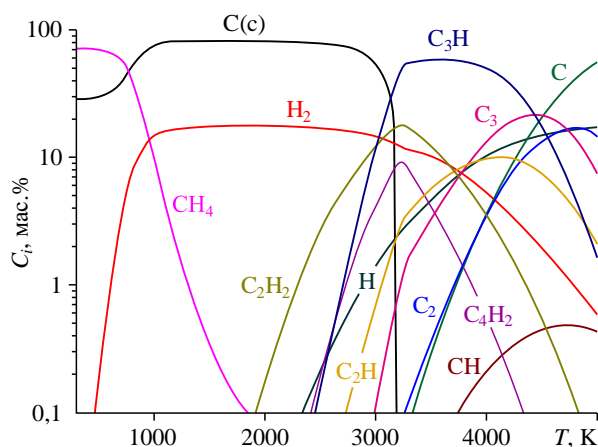


Рис. 1. Массовые концентрации компонентов при пиролизе пропанобутановой смеси в зависимости от температуры.

C(c) — углерод в конденсированном состоянии.

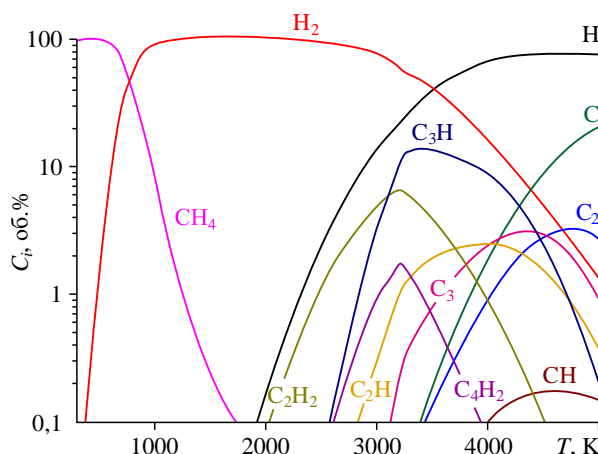


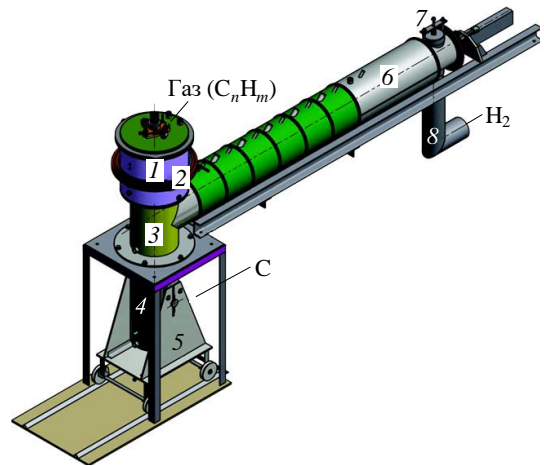
Рис. 2. Состав газовой фазы при пиролизе пропанобутановой смеси в зависимости от температуры.

## Эксперимент

Эксперименты по плазменному пиролизу углеводородного газа с получением водорода и сажи (технического углерода) проведены на экспериментальной плазменной установке (рис. 3). Основной узел установки — вертикальный плазменный реактор постоянного тока — состоит из водоохлаждаемого металлического корпуса, футерованного изнутри графитом в виде кольцевой вставки, выполняющей функцию кольцевого анода [16, 18, 19]. Катодом является подаваемый стержневой графитовый электрод, расположенный в центре крышки плазменного реактора. Центральный графитовый электрод работает в режиме термокатода, обеспечивая необходимую эмиссию электронов. Температура поверхности катода при достижении стационарного теплового режима реактора варьировалась в интервале 2200–2400 К. Внутренний диаметр реактора составляет 150 мм, высота реактора — 300 мм. Номинальная мощность реактора составляет 100 кВт. Плазменный реактор проточного типа работает при давлении 1 атм, поэтому

Рис. 3. Общий вид экспериментальной установки для плазменного пиролиза углеводородного газа.

- 1 — плазмохимический реактор,
- 2 — электромагнитная катушка,
- 3 — камера разделения водорода и технического углерода,
- 4 — сборник технического углерода,
- 5 — подъемник сборника,
- 6 — камера охлаждения отходящих газов,
- 7 — защитный клапан,
- 8 — камера удаления отходящих газов.

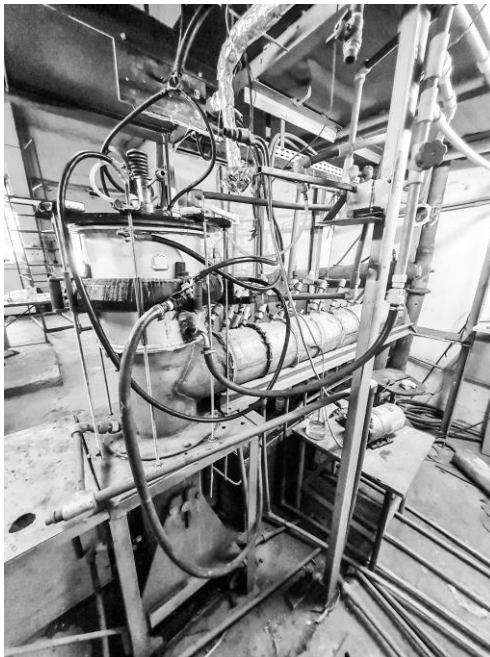


средства вакуумирования не использовались. При изменении расхода газа давление в реакторе регулировалось с помощью вытяжного вентилятора, обеспечивающего разрежение в реакторе около 10 мм водяного столба.

При плазменном пиролизе ПБС подавалась через патрубки подачи угольной пыли, установленные на крышке. На рис. 4 приведена фотография экспериментальной установки. Чтобы избежать короткого замыкания между центральным графитовым электродом и крышкой реактора из-за конденсации образующегося в процессе пиролиза технического углерода, два патрубка подачи ПБС, выполненные из алундовых трубок, были выдвинуты в реактор на расстояние 5 см от внутренней поверхности крышки.

После включения реактора и прогрева в течение 3 мин в реактор подается небольшое количество ПБС. В реакторе происходит нагрев и пиролиз ПБС при ее взаимодействии с вращающейся электрической дугой. При этом из ПБС по реакции  $C_3H_8 + C_4H_{10} = 7C + 9H_2$  образуется технический углерод и водород. Отходящие газы выводятся из реактора с помощью вытяжного вентилятора.

Методика проведения эксперимента заключается в следующем. Методом взрыва



проволаки зажигается дуга между стержневым и кольцевым электродами. Затем углеводородный газ подается в зону горения дуги через эжектор, установленный на крышке реактора. Углеводородный газ попадает в зону электрической дуги, вращающейся в электромагнитном поле, и нагревается до высоких температур, образуя двухфазный плазменный поток, в основном состоящий из углерода и водорода. Дополнительная интенсификация процесса плазмохимического пиролиза обеспечивается организацией вращения электрической дуги в реакционной зоне с помощью внешнего электромагнитного поля с индукцией 0,015 Тл. Полученный в процессе конденсированный углерод удаляется

Рис. 4. Экспериментальная установка для плазменного пиролиза углеводородного газа.

Таблица 1

Параметры экспериментов по плазменному пиролизу ПБС

Время, мин	Ток, А	Напряжение, В	Мощность, кВт	Расход газа, л/мин
0	250	190	47,5	0
15	240	210	50,4	15
20	240	240	57,6	30
25	220	290	63,8	38
30	240	280	67,2	38
35	240	300	72,0	38

в сажесборник. Газообразные продукты подаются через камеру разделения газа и сажи в камеру охлаждения газа. Затем газообразные продукты выводятся в вентиляционную систему.

В экспериментах использовался бытовой сжиженный газ из баллонов емкостью 50 л. Время проведения эксперимента составляло 35 мин, необходимых для выхода плазмохимического реактора на стационарный тепловой режим и измерения основных электро- и теплотехнических параметров и отбора газовых проб по длине реакционной зоны. Результаты эксперимента приведены в табл. 1. Напряжение холостого хода источника электропитания плазмохимического реактора составляет 540 В, разряжение в реакторе — 10 мм водяного столба. Температура охлаждающей воды на входе в реактор 18 °С.

Из табл. 1 следует, что ток дуги измерялся от 220 до 260 А, напряжение на дуге — от 190 до 300 В, соответственно электрическая мощность варьировала со 47,5 до 72 кВт. При этом расход газа в процессе эксперимента увеличивался от 15 до 38 л/мин. Отбор газовых проб начинался во время работы установки с 15-й минуты от запуска реактора. Пробы отбирались из камеры охлаждения газа через специальные лючки в бюретки методом вакуумного отсоса. Лючки расположены на расстоянии 30 и 60 см от камеры разделения газа и сажи. Пробы конденсированного углерода отбирались из всех узлов установки после ее выключения и охлаждения.

Анализ газовой фазы продуктов плазменного пиролиза ПБС (50 %  $C_3H_8$  + 50 %  $C_4H_{10}$ ) проводился с использованием хроматографа «Хроматэк-Газохром-2000». Результаты газового анализа представлены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что после установления стационарного теплового режима плазменной установки (через 15 мин после зажигания электрической дуги) концентрация водорода составляет 97 %, а примеси  $N_2$ ,  $CH_4$  и  $CO$  не превышают 1,3, 1,0 и 0,7 % соответственно. Наличие примесей  $CO$  и  $N_2$  в продуктах плазменного пиролиза ПБС связано с незначительными присосами воздуха по тракту установки. С увеличением расхода ПБС с 15 до 38 л/мин концентрация водорода повышается до 98 %, а суммарная концентрация примесей снижается с 3 до 2 %.

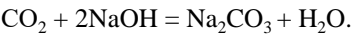
Таблица 2

Результаты газового анализа продуктов плазменного пиролиза ПБС

Время, мин	Мощность, кВт	Расход газа, л/мин	Состав газа, об. %			
			$H_2$	$N_2$	$CH_4$	$CO$
0	47,5	0	—	—	—	—
15	50,4	15	97,0	1,3	1,0	0,7
20	57,6	30	97,5	1,2	0,8	0,5
25	63,8	38	97,6	1,2	0,8	0,4
30	67,2	38	97,8	1,2	0,7	0,3
35	72,0	38	98,0	1,0	0,7	0,3

Отметим, что при малых расходах газа до выхода реактора на стационарный тепловой режим газовый анализ не проводился.

Доля углерода в конденсированных продуктах плазмохимического пиролиза ПБС определялась абсорбционным весовым методом. При определении общего углерода по абсорбционному весовому методу образующийся при сжигании пробы диоксид углерода поглощается аскаритом (KOH или NaOH, нанесенные на асбест) по реакции



Образующаяся при этом вода поглощается тем же абсорбционным веществом, которое поглощает диоксид углерода, или другим специально вводимым в поглотительный аппарат.

Определенная таким образом концентрация углерода в конденсированных продуктах плазмохимического пиролиза ПБС достигала 98 %. Полученные значения концентрации углерода коррелируются со значениями, полученными методом электронной микроскопии.

Исследование с помощью электронного микроскопа Quanta 3D (США) с энергодисперсионной приставкой показало (рис. 5), что конденсированные продукты плазменного пиролиза ПБС состоят из углерода (97,76 ат. %) и кислорода (2,24 ат. %). На рис. 5 представлена электронная микрофотография образца конденсированных продуктов

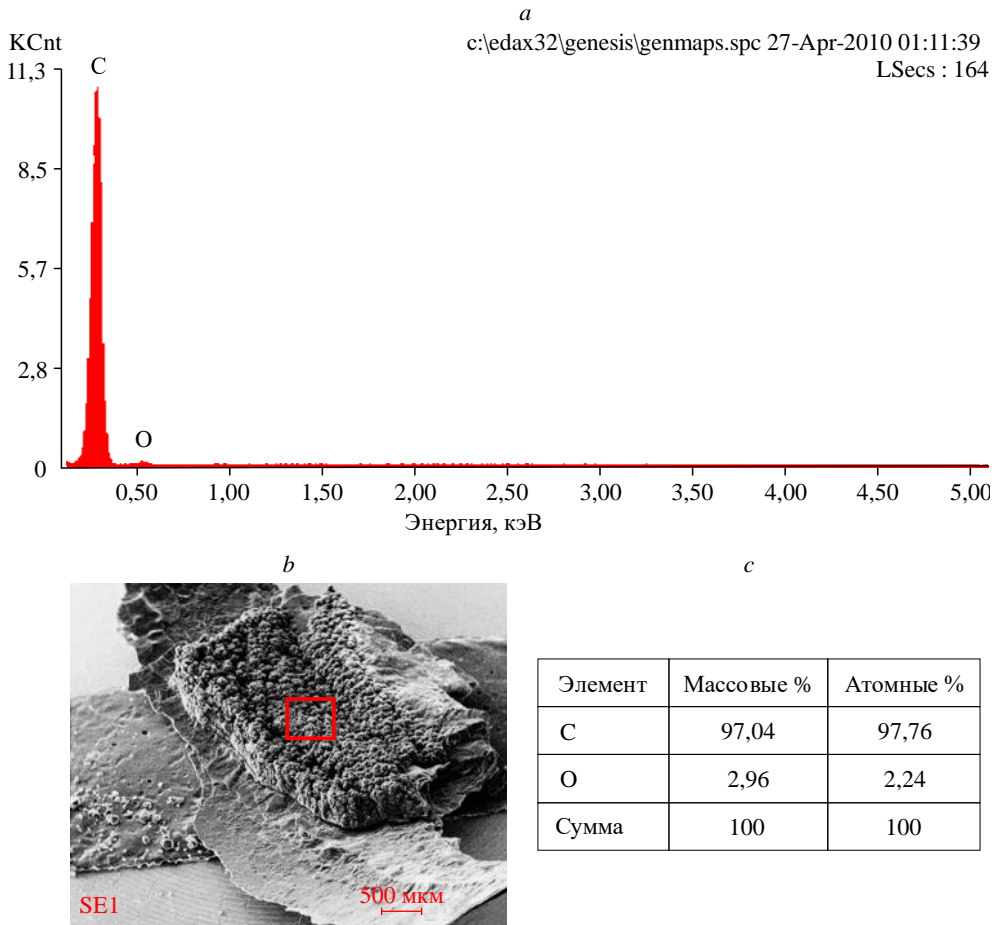


Рис. 5. Общий вид (b) образца конденсированных продуктов плазмохимического пиролиза пропанобутановой смеси, его энергодисперсионный спектр (a) и состав, определенный с помощью рентгеноспектрального микроанализа (c).

плазменного пиролиза пропанобутановой смеси. Хорошо виден массив глобулярного (абсолютно черного) наноуглерода, образовавшийся на основании — стеклоуглероде (его поверхность имеет серебристый металлический блеск). Энергодисперсионный спектр снят с площадки глобулярного наноуглерода, указанной красным квадратом. Наряду с углеродом (97,76 %) имеется небольшая примесь кислорода (2,24 %). Как показали Раман-спектроскопия и анализ на электронном микроскопе, стеклоуглерод, являющийся основанием, на котором растут наноглобулы, не содержит кислорода и полностью состоит из углерода.

Физико-химический анализ образцов конденсированного углерода проводили также с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Оптическая схема электронного микроскопа для исследования в проходящих лучах аналогична схеме оптического проекционного микроскопа. В отличие от последнего в электронном микроскопе все оптические элементы оптического проекционного микроскопа заменены соответствующими электромагнитными элементами. После применения системы линз для увеличения картинки и устранения различных искажений изображение исследуемого нанобъекта формируется на дисплее в нижней части микроскопа. Для обеспечения свободного прохода электронов форвакуумный и диффузионный насосы поддерживают глубокий вакуум (до 0,1 Па) в колонке микроскопа. Под колонкой микроскопа находится фотокамера. На рис. 6 представлены фотографии нескольких образцов технического углерода, полученного плазменным пиролизом ПБС. Сконденсировавшиеся на стенках

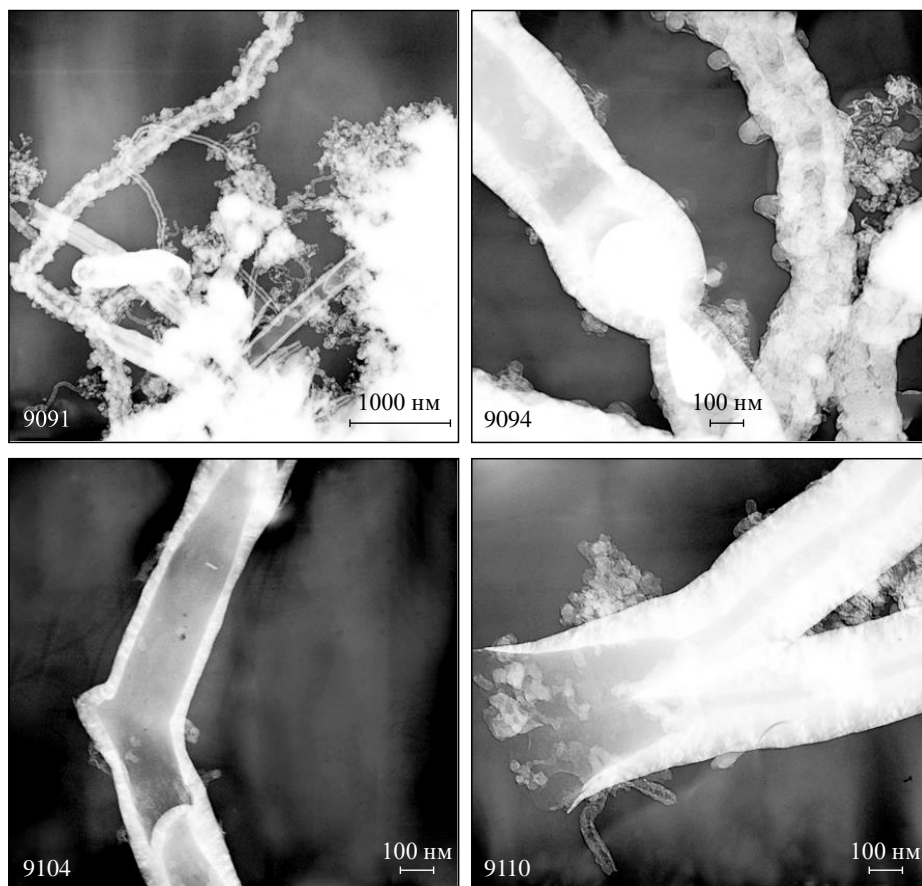


Рис. 6. Фотографии углеродных наноструктур, полученные с помощью трансмиссионной электронной микроскопии.



плазмохимического реактора продукты плазменного пиролиза ПБС представляют собой различные углеродные наноструктуры, преимущественно в виде «гигантских» нанотрубок [20, 21]. Негатив 9091 показывает, что образец состоит в основном из крупных «мохнатых» углеродных нанотрубок диаметром около 100 нм и длиной более 5 мкм. На негативе 9094 продемонстрированы гигантские углеродные нанотрубки с каплевидной металлической фазой внутри. Диаметр этих трубок достигает 300 нм. Негатив 9104 представляет собой «колени» углеродной нанотрубки диаметром более 200 нм с внутренней перегородкой. Гигантскими нанотрубками могут быть структуры в виде «октопуса» (негатив 9110). Диаметр такого «октопуса» в месте соединения трубок составляет около 400 нм. Характерно, что толщина гигантских нанотрубок может варьироваться от 30 нм (негатив 9104) до 100 нм (негативы 9094 и 9110).

Эксперименты подтвердили возможность получения водорода и конденсированных углеродсодержащих наноструктур в виде гигантских углеродных нанотрубок. Физико-химическое исследование технического углерода показало наличие в нем наноструктур в виде гигантских углеродных нанотрубок, обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью, в 30 раз превышающей прочность кевларовой ткани. Углеродные нанотрубки обладают высокой эмиссионной способностью, химической инертностью при большой напряженности электрического поля ( $10^7 - 10^8$  В/м) и бомбардировке ионами остаточных газов. Полученные результаты позволили разработать техническое решение по плазменному крекингу углеводородных газов на опытно-промышленной установке мощностью 1 МВт и производительностью по природному газу 330 м<sup>3</sup>/ч. Перспективный выход целевых продуктов составит 74 % (171 кг/ч) по техническому углероду и 25 % (58 кг/ч) по водороду.

Как показал эксперимент, гигантские углеродные нанотрубки в процессе плазменного пиролиза пропанобутановой смеси образуются при атмосферном давлении и удельных энергозатратах на процесс не менее 11,6 кВт·ч/кг.

Для подтверждения обоснованности плазменной технологии получения водорода из углеводородных газов было выполнено сравнение экспериментальных данных и результатов термодинамических расчетов процесса плазменного пиролиза углеводородных газов (табл. 3). Электрическая мощность водоохлаждаемого плазмохимического реактора составляла 63,8 кВт при тепловом КПД 80 %. Расход ПБС составлял 4,4 кг/ч. Из табл. 3 следует, что при совпадении экспериментальных и расчетных концентраций газообразных продуктов (расхождение по водороду менее 1 %) значения температуры и удельных энергозатрат на процесс плазменного пиролиза пропанобутановой смеси заметно различаются. Это связано с тем, что значения термодинамических параметров являются оптимальными при достижении равновесного состояния системы. В реальных условиях эксперимента в плазмохимическом реакторе время пребывания реагентов ограничено и состояние равновесия не достигается. Тем не менее выход водорода в обоих случаях

**Таблица 3**

**Сравнение результатов эксперимента и расчета плазменного пиролиза ПБС**

Температура, К	Удельные энергозатраты, кВт·ч/кг	Состав газа, об. %			
		H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO
Эксперимент					
3150	11,6	98,0	1	0,7	0,3
Термодинамический расчет					
2600	3,8	98,1	—	0,2	—

достигает 98 %. Расчеты показали, что полный пиролиз углеводородного газа при атмосферном давлении с получением водорода и конденсированного углерода обеспечивается при температуре 2600 К, тогда как в эксперименте среднemasсовая температура составила 3150 К.

### Заключение

В результате термодинамического анализа показана возможность получения водорода и конденсированного углерода в интервале температур 1500 – 3000 К путем пиролиза углеводородного газа при атмосферном давлении.

Методом пиролиза углеводородного газа при атмосферном давлении в плазмохимическом реакторе постоянного тока были получены водород и технический углерод.

Физико-химические исследования технического углерода выявили наноструктуры в виде гигантских углеродных нанотрубок, обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью, в 30 раз превышающей таковую у кевларовой ткани.

### Список литературы

1. BP Statistical Review of World Energy 2020. 69th edition. BP p.l.c., 2020. 66 p. [Электронный ресурс]. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf> (дата обращения: 24.06.2024).
2. Хужина Я. Водородное будущее. Академик Н.Н. Пономарев–Степной об атомно-водородной энергетике // Научная Россия. 2020. [Электронный ресурс]. <https://scientificrussia.ru/articles/vodorodnoe-budushchee-akademik-n-n-ponomarev-stepnoj-ob-atomno-vodorodnoj-energetike> (дата обращения: 24.06.2024).
3. Мастепанов А. Водородная энергетика России: состояние и перспективы // Энергетическая политика (energypolicy.ru). 3 дек. Обществ.-деловой науч. журн. 2020. 23 дек. [Электронный ресурс]. <https://energypolicy.ru/a-mastepanov-vodorodnaya-energetika-rossii-sostoyanie-i-perspektivy/energoperehod/2020/14/23/> (дата обращения: 24.06.2024).
4. Holdorbekov M. Развивать водородную энергетику планируют в Казахстане // KAZINFORM. 2021. 5 янв. [Электронный ресурс]. [https://www.inform.kz/ru/razvivat-vodorodnuyu-energetiku-planiruyut-v-kazhastane\\_a3737337](https://www.inform.kz/ru/razvivat-vodorodnuyu-energetiku-planiruyut-v-kazhastane_a3737337) (дата обращения: 24.06.2024).
5. Dagle R., Dagle V., Bearden M., Holladay J., Krause T., Ahmed S. An overview of natural gas conversion technologies for co-production of hydrogen and value-added solid carbon products // United States: Rep. Northwest National Laboratory. November 2017. 73 p.
6. Smovzh D.V., Nerushev O.A., Koverznev M.P., Belikov A.E., Novopashin S.A., Sakhapov S.Z., Zamchii A.O., Zaikovskii A.V. Investigation of products of thermal methane conversion in hydrocarbon mixtures by mass spectrometry // J. Eng. Thermophys. 2012. Vol. 21, No. 2. P. 131–135.
7. Schneider S., Bajohr S., Graf F., Kolb T. State of the art of hydrogen production via pyrolysis of natural gas // ChemBioEng. Reviews. 2020. Vol. 7, No. 5. P. 150–158.
8. Пат. РФ № 2425795. МПК C01B 3/26 (2006.01), B82B 1/00 (2006.01). Установка для получения водорода и углеродных наноматериалов и структур из углеводородного газа, включая попутный нефтяной газ / В.А. Мальцев, О.А. Нерушев, С.А. Новопашин; приорит. 31.08.2009; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 22. 8 с.
9. Belikov A.E., Mal'tsev V.A., Nerushev O.A., Novopashin S.A., Sakhapov S.Z., Smovzh D.V. Methane conversion into hydrogen and carbon nanostructures // J. Eng. Thermophys. 2010. Vol. 19, No. 1. P. 23–30.
10. Пат. РФ № 2424418. МПК C01B 3/26 (2006.01). Способ получения водорода и углеродных нанотрубок из углеводородного газа / О.А. Нерушев, В.А. Мальцев, С.А. Новопашин; приорит. 14.07.2008; опубл. 20.01.2010, Бюл. № 2. 7 с.
11. Зайковский А.В., Мальцев В.А., Новопашин С.А., Сахапов С.З., Смовж Д.В. Синтез нанокристаллического углерода при пиролизе метана в дуговом разряде // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7, вып. 11–12. С. 83–86.
12. Пат. РФ № 125183. МПК C01B 31/02 (2006.01), B82B 3/00 (2006.01). Установка для получения нанокристаллического углерода и водорода / А.В. Зайковский, Д.В. Смовж, С.А. Новопашин; приорит. 13.06.2012, опубл. 27.02.2013, Бюл. № 4. 7 с.
13. Зайковский А.В., Замчий А.О., Нерушев О.А., Новопашин С.А., Сахапов С.З., Смовж Д.В. Электродуговая конверсия метана // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56, № 5. С. 118–121.

14. Galvita V., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Hydrogen production by coal plasma gasification for fuel cell technology // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32, Iss. 16. P. 3899–3906.
15. Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasma processing of hydrocarbon gas // Proc. of the 9th Int. Conf. on Plasma Assisted Technologies (ICPAT-9), Saint-Petersburg, Russia. 2014. June 23–26, P. 112–115.
16. Patent App. No. 17/891,418 United States. Systems and methods for the production of hydrogen and carbon / R.W. Jarvis, G.Z. Paskalov, B.K. Harmison, A.B. Ustimenko, A.L. Mosse, V.E. Messerle; Pub. No. US 2023/0060028 A1, February 23, 2023.
17. Gorokhovski M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B. Plasma technologies for solid fuels. Experiment and theory // J. Energy Institute. 2005. Vol.78, No. 4. P. 157–171.
18. Пат. РК № 19172. МПК C10J 3/18 (2006.01). Способ плазмохимической переработки твердых топлив и электродуговой реактор для его осуществления (варианты) / В.Г. Лукьященко, В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко, К.А. Умбеткалиев; приорит. 24.08.2006, опубл. 14.03.2008, Бюл. № 3. 16 с.
19. Пат. РК № 23664. МПК H05H 1/24 (2006.01). Плазмохимический реактор для получения наноуглеродных материалов / В.И. Голыш, В.Г. Лукьященко, В.Е. Мессерле, К.А. Умбеткалиев, А.Б. Устименко, В.Н. Шевченко; приорит. 28.10.2008, опубл. 17.01.2011, Бюл. № 1. 5 с.
20. Peng H., Chen D., Huang J.-Yu., Chikkannanavar S.B., Hanisch J., Jain M., Peterson D.E., Doorn S.K., Lu Yu., Zhu Y.T., Jia Q.X. Strong and ductile colossal carbon tubes with walls of rectangular macropores // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101. P. 145501.
21. Yong Tang, Lipeng Zhou, Jiaxi Li et. al. Giant nanotubes loaded with artificial peroxidase centers: self-assembly of supramolecular amphiphiles as a tool to functionalize nanotubes // Angewandte Chemie Int. Ed. 2010. Vol. 49, Iss. 23. P. 3920–3924.

*Статья поступила в редакцию 17 мая 2023 г.,  
после доработки — 5 июня 2023 г.,  
принята к публикации 21 ноября 2023 г.*