

## Подавление обратных реакций при разложении углекислого газа в плазме микроволнового разряда

© Н.В. Чекмарев, Д.А. Мансфельд, Е.И. Преображенский, С.В. Синцов, М.А. Ремез, А.В. Водопьянов

Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН,  
Нижний Новгород, Россия  
E-mail: chekmarev@ipfran.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 19 июля 2023 г.

Принято к публикации 30 октября 2023 г.

Исследовано разложение углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) в плазме, поддерживаемой СВЧ-излучением гиротрона с частотой 24 GHz в волноводном плазмотроне в потоке аргона и  $\text{CO}_2$ . Продемонстрирован рост степени конверсии  $\text{CO}_2$  и энергоэффективности до 2.5 раз за счет охлаждения (закалки) постразрядной области встречным потоком газа. Показано, что эффективность охлаждения зависит от плотности и теплоемкости закалочного газа, а максимальная степень конверсии достигается при использовании в качестве закалочных газов азота и аргона.

**Ключевые слова:** конверсия углекислого газа, разряд атмосферного давления, гиротрон, закалка.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.24.56868.89A

Одним из этапов снижения эмиссии парниковых газов является их переработка в маргинальные химические продукты с использованием энергии из возобновляемых источников. В частности, при разложении углекислого газа образуется монооксид углерода, который может служить сырьем для производства углеводородов, в том числе метанола, диметилового эфира, и для процесса Фишера–Тропша. Перспективными являются плазмохимические методы конверсии углекислого газа в плазме различных СВЧ-разрядов, где за счет ступенчатого возбуждения электронами ( $\sim 0.2\text{--}0.3\text{ eV}$ ) колебательных степеней свободы молекул  $\text{CO}_2$  происходит их диссоциация [1]. В настоящей работе разряд в разработанном ранее волноводном плазмотроне [2] поддерживается СВЧ-излучением гиротрона с частотой 24 GHz и мощностью 20–5000 W. Использование более коротковолнового излучения по сравнению с традиционно применяемыми СВЧ-разрядами с частотой 2.45 GHz позволяет существенно увеличить удельный энергозатрат и плотность плазмы, что в свою очередь увеличивает скорость протекания плазмохимических реакций [3]. Одним из факторов, снижающих эффективность плазмохимических методов разложения  $\text{CO}_2$ , является протекание в плазме обратных реакций. Поэтому все большее внимания уделяется быстрому охлаждению (закалке) газовой смеси с целью подавления обратных реакций [4]. В настоящей работе для закалки предлагается использовать поток холодного газа, подаваемого в область плазменного факела на выходе СВЧ-плазмотрона.

Плазмотрон (схема представлена на рис. 1) является продолжением сверхразмерного волноводного тракта гиротрона с внутренним диаметром 32.6 mm, к которому он присоединен через вакуумное окно из нитрида бора. С целью увеличения плотности мощности излучения волноводный тракт имеет плавное сужение в виде конического рупора длиной 60 mm с диаметром

выходного отверстия 10 mm. Объем конического участка составляет 23 cm<sup>3</sup>. Плазмотрон через стандартное вакуумное соединение CF160 подсоединен к расширительной камере объемом 10 l, выполненной в виде стандартного шестипроходного креста. Плазмообразующий газ (аргон) поступает в плазмотрон через три симметрично расположенные трубки, составляющие угол 30° с образующей цилиндра плазмотрона. Тангенциальный ввод газа позволяет формировать закрученные газовые потоки, тем самым ограничивая область контакта горячей плазмы со стенками волновода. Углекислый газ вводится через волноводный тройник со стороны входного СВЧ-окна. Подача закалочного газа в основание плазменного факела ведется по медной трубке с четырьмя отверстиями диаметром 1 mm. Все газы подаются в плазмотрон при атмосферном давлении с помощью регуляторов массового расхода газа Bronkhorst. Иницирование разряда происходит посредством кратковременного ввода в рупор тонкой металлической проволоки. Для определения качественного и количественного состава часть продуктов реакции из камеры направляется в газоанализатор „ТЕСТ-1“, измеряющий объемные доли газов:  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{O}_2$ .

Основными исследуемыми параметрами являются следующие:

1) степень конверсии (доля разложенных молекул углекислого газа)

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO}_2(\text{off}) - \text{CO}_2(\text{on})}{\text{CO}_2(\text{off})} \cdot 100\%,$$

где  $\text{CO}_2(\text{off})$  — концентрация углекислого газа при отсутствии СВЧ-излучения,  $\text{CO}_2(\text{on})$  — концентрация углекислого газа при наличии СВЧ-излучения и плазмы;

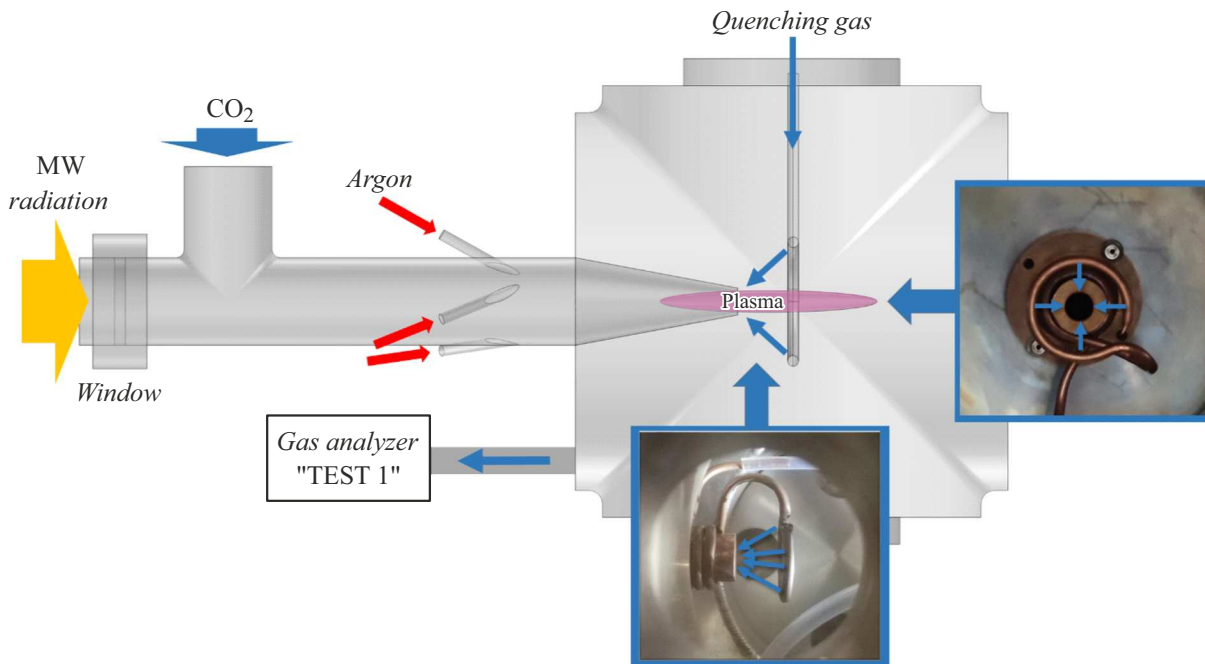


Рис. 1. Схема волноводного плазматрона с комбинированной подачей газов.

2) SEI (specific energy input) — энергия СВЧ-излучения в пересчете на одну молекулу  $\text{CO}_2$ ,

$$\text{SEI} \left[ \frac{\text{eV}}{\text{molec}} \right] = \frac{P_{\text{input}} [\text{W}]}{F(\text{CO}_2) [\text{l/s}]} \cdot 2.54 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV} \cdot \text{l}}{\text{J} \cdot \text{molec}},$$

где  $P_{\text{input}}$  — входная мощность СВЧ-излучения,  $F(\text{CO}_2)$  — поток  $\text{CO}_2$ ;

3) энергоэффективность (доля энергии СВЧ-излучения, затрачиваемая на разложение  $\text{CO}_2$ )

$$\eta = K_{\text{CO}_2} \cdot \Delta H / \text{SEI} [\%],$$

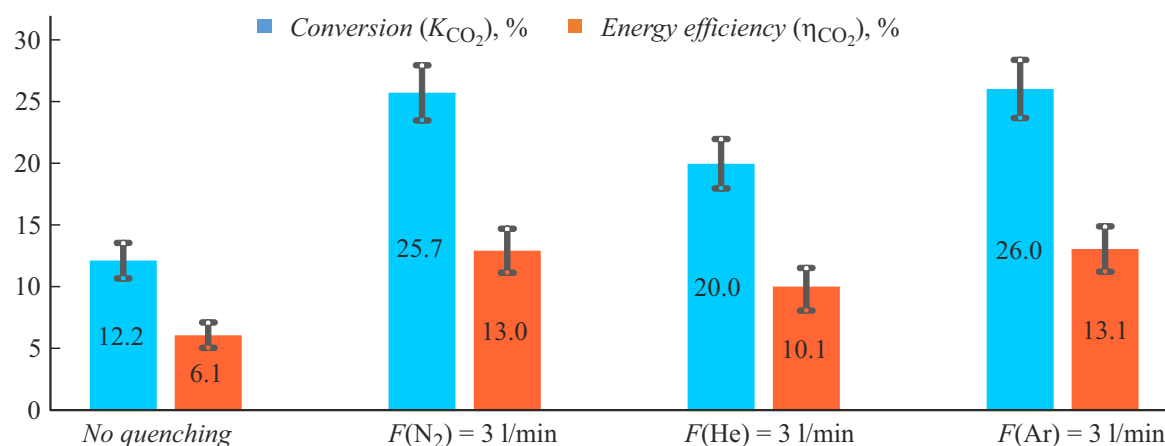
где  $\Delta H = 2.93 \text{ eV/molec}$  — удельная энтальпия.

Разряд, поддерживаемый СВЧ-излучением в плазматроне при атмосферном давлении, состоит из двух качественно различных областей. Область прямых реакций находится в зоне конического сужения плазматрона, где, согласно оценкам вращательной температуры молекул  $\text{CO}_2$  по оптическим измерениям, достигается наибольшая температура 4000–5000 К. В этой зоне химическое равновесие сильно смещено в сторону продуктов реакции, и происходит практически полное разложение углекислого газа:  $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ . После области сильного поля на выходе плазматрона формируется область обратных реакций, которая представляет собой плазменный факел длиной 6–10 см на выходе плазматрона. В нем происходит охлаждение реакционной смеси преимущественно за счет конвективного теплообмена с формирующейся в камере атмосферой, это приводит к смещению химического равновесия. Ключевую роль играет охлаждение от 3000 до 2000 К, так как именно в этом диапазоне температур возрастает скорость обратных реакций:  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ ,

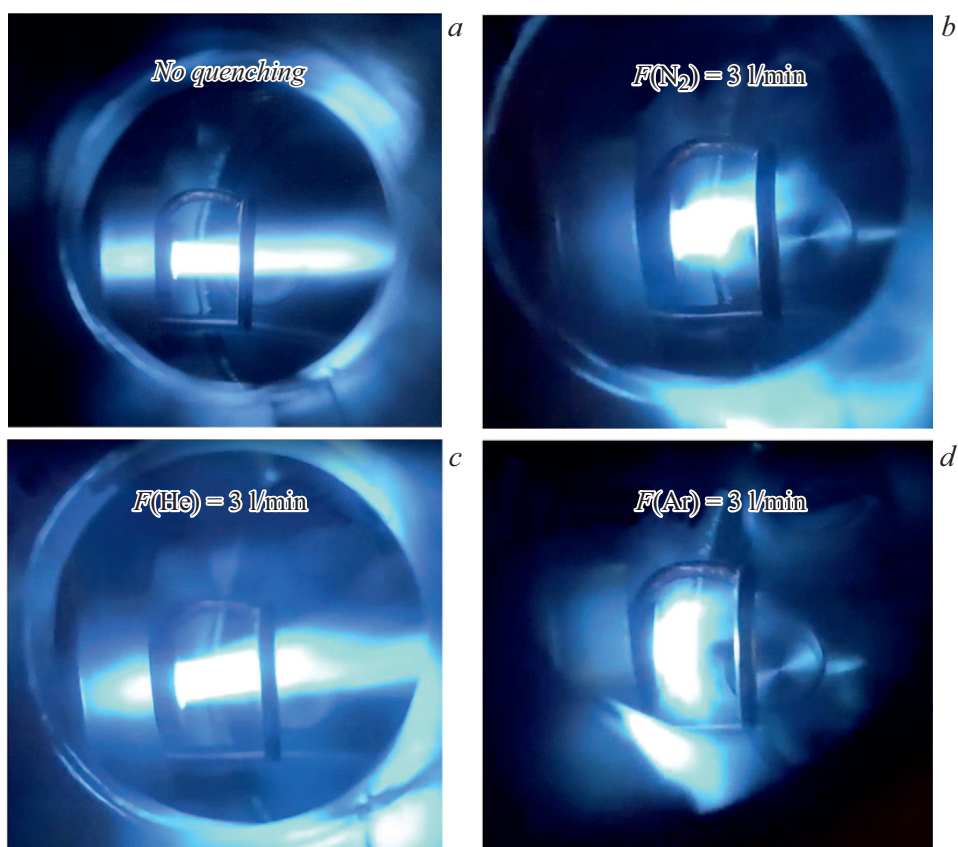
$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$ . При достаточно медленном охлаждении газовая смесь, проходя последовательно через все равновесные состояния, полностью перейдет обратно в  $\text{CO}_2$ , поэтому для получения требуемых продуктов (монооксида углерода и кислорода) необходимо „зафиксировать“ состав газовой смеси. Этого можно достичь путем быстрого охлаждения (закалки) до температуры  $\sim 1500 \text{ K}$ , чтобы обратные реакции не успели протечь. Скорость закалки должна составлять  $10^6 - 10^7 \text{ K/s}$  [4].

На рис. 2 представлены степени конверсии и энергоэффективности при использовании различных закалочных газов для одного из стабильных режимов горения разряда, а на рис. 3 — фотографии плазменного факела (области обратных реакций) в тех же условиях. Поток каждого из закалочных газов поддерживался на уровне 3 л/мин. Без закалки в выбранном режиме степень конверсии составила 12.2%. При подаче азота со скоростью 3 л/мин в качестве закалочного газа степень конверсии возросла более чем в 2 раза (до 25.7%), при этом форма плазменного факела значительно деформировалась, а длина уменьшилась до 2–3 см (рис. 3, b). Схожие результаты были получены при подаче аргона: степень конверсии составила 26%, а длина факела сократилась до 1.5–2 см (рис. 3, d). В тех же условиях гелий оказался менее эффективным закалочным газом, так как степень конверсии при его использовании повысилась лишь до 20%, а длина факела практически не изменилась (рис. 3, c).

Аргон в сравнении с гелием обеспечил больший прирост степени конверсии потому, что его плотность в 10 раз больше, а значит, при одинаковых потоках



**Рис. 2.** Влияние закалки на степень конверсии и энергоэффективность. Поток газов в плазматроне:  $F(\text{Ar}) = 4.25 \text{ l/min}$ ,  $F(\text{CO}_2) = 0.81 \text{ l/min}$ , мощность СВЧ-излучения  $P = 305 \text{ W}$ ,  $\text{SEI} = 5.82 \text{ eV/molec}$ .



**Рис. 3.** Фотографии плазменного факела при подаче различных закалочных газов.

этих газов струя аргона оказывает значительно большее динамическое воздействие на факел и способствует более эффективному теплообмену газовой смеси из плазматрона с атмосферой, формирующейся в камере.

Плотность аргона на 43% выше, чем у азота, и деформация плазменного факела оказалась значительно сильнее при использовании более плотного газа. Однако прирост степени конверсии  $\text{CO}_2$  (до  $\sim 26\%$ ) оказался практически

идентичным в обоих случаях. Заметим, что в экспериментах с азотом в качестве закалочного газа были отобраны пробы для анализа методом газовой хромато-масс-спектрометрии, который показал отсутствие оксидов азота. Близкие значения степени конверсии при использовании аргона и азота можно объяснить различиями в их молярной теплоемкости. Так, у одноатомного аргона молярная теплоемкость при постоянном давлении

нии составляет  $C_p(\text{Ar}) = 20.8 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ , в то время как у молекулярного азота  $C_p(\text{N}_2) = 29.1 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ , причем теплоемкость азота увеличивается с ростом температуры до  $C_p(\text{N}_2) = 37.4 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  при 3340 К за счет появления колебательных степеней свободы. Для оценки влияния различий в молярной теплоемкости на процесс охлаждения пренебрежем всеми теплообменными процессами, кроме теплопередачи между потоком горячих газов из плазмотрона и закалочным газом.

Уравнение теплового баланса для данного процесса имеет вид

$$C_p(\text{Ar})F(\text{Ar})(T - T_{heat}) + C_p(\text{CO}_2)F(\text{CO}_2)(T - T_{heat}) + C_p(q.gas)F(q.gas)(T - T_0) = 0,$$

где  $q.gas$  — закалочный газ (аргон или азот),  $C_p \text{ [J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$  — молярная теплоемкость соответствующих газов с учетом ее зависимости от температуры за счет эффекта размораживания степеней свободы,  $T_{heat}$  — температура нагрева смеси Ar и  $\text{CO}_2$  СВЧ-излучением в плазмотроне,  $T_0$  — температура подаваемого закалочного газа (аргона или азота),  $T$  — конечная температура смеси.

Если считать  $T_{heat} = 4500 \text{ K}$ , а  $T_0 = 300 \text{ K}$ , то при теплообмене с аргоном температура снизится до 3750 К, а тот же поток более теплоемкого азота снизит температуру смеси до 2780 К. Приведенный расчет не учитывает конвективный теплообмен с атмосферой камеры и тепловой эффект от экзотермических обратных реакций в постразрядной области, поэтому позволяет лишь приблизительно оценить влияние молярной теплоемкости закалочного газа на эффективность закалки.

В настоящее время в плазмохимическом сообществе основные усилия по увеличению степени конверсии направлены именно на разработку способов закалки продуктов реакций, в том числе таких, как пропускание закрученного потока газа через расширяющееся сопло [4], понижение температуры газа за счет теплообмена в тонких водоохлаждаемых выходных каналах [5]. Использование расширяющегося сопла (первый способ) при давлении 0.7 atm способствовало увеличению степени конверсии и энергоэффективности с  $K_{\text{CO}_2} = 5\%$ ,  $\eta = 4\%$  до  $K_{\text{CO}_2} = 8\%$ ,  $\eta = 6.5\%$  при  $\text{SEI} = 4 \text{ eV}/\text{molec}$  и с  $K_{\text{CO}_2} = 10.5\%$ ,  $\eta = 26\%$  до  $K_{\text{CO}_2} = 13\%$ ,  $\eta = 31\%$  при  $\text{SEI} = 1.3 \text{ eV}/\text{molec}$ . Второй способ при давлении 0.9 atm и  $\text{SEI} = 3.6 \text{ eV}/\text{molec}$  позволил поднять степень конверсии и энергоэффективность с  $K_{\text{CO}_2} = 13\%$ ,  $\eta = 12\%$  до  $K_{\text{CO}_2} = 31\%$ ,  $\eta = 37\%$ . На фоне приведенных мировых результатов по разложению  $\text{CO}_2$  предложенный в настоящей работе способ закалки выглядит оригинальным и многообещающим.

Таким образом, в работе экспериментально продемонстрирована возможность увеличения степени конверсии и энергоэффективности до 2.5 раз за счет уменьшения роли обратных реакций путем быстрого понижения температуры потоком холодного газа. Показано, что эф-

фективность закалки определяется потоком закалочного газа, его молярной теплоемкостью и плотностью.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 21-12-00376).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Y. Qin, G. Niu, X. Wang, D. Luo, Y. Duan, J. CO<sub>2</sub> Util., **28**, 283 (2018). DOI: 10.1016/j.jcou.2018.10.003
- [2] Д.А. Мансфельд, А.В. Водопьянов, С.В. Синцов, Н.В. Чекмарев, Е.И. Преображенский, М.Е. Викторов, Письма в ЖТФ, **49** (1), 39 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54057.19384 [D.A. Mansfeld, A.V. Vodopyanov, S.V. Sintsov, N.V. Chekmarev, E.I. Preobrazhensky, M.E. Viktorov, Tech. Phys. Lett., **49** (1), 36 (2023). DOI: 10.21883/TP.L.2023.01.55345.19384].
- [3] M. Narimisa, F. Krčma, Yu. Onyshchenko, Z. Kozáková, R. Morent, N. De Geyter, Polymers, **12** (2), 354 (2020). DOI: 10.3390/polym12020354
- [4] E.R. Mercer, S. van Alphen, C.F.A.M. van Deursen, T.W.H. Righart, W.A. Bongers, R. Snyders, A. Bogaerts, M.C.M. van de Sanden, F.J.J. Peeters, Fuel, **334** (2), 126734 (2023). DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126734
- [5] A. Hecimovic, C.K. Kiefer, A. Meindl, R. Antunes, U. Fantz, J. CO<sub>2</sub> Util., **71**, 102473 (2023). DOI: 10.1016/j.jcou.2023.102473