04

Конверсия углекислого газа в плазме СВЧ-разряда с закалкой встречным потоком газа

© Д.А. Мансфельд[1,2], А.В. Водопьянов[1,2], Н.В. Чекмарев[2], Е.И. Преображенский[2]

[1] Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
[2] Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: Mda1981@ipfran.ru

Поступило в Редакцию 22 октября 2024 г.
В окончательной редакции 22 ноября 2024 г.
Принято к публикации 8 декабря 2024 г.

Исследовано разложение углекислого газа в плазме, поддерживаемой излучением магнетрона с частотой 2.45 GHz в потоке углекислого газа при атмосферном давлении. Показано, что закалка продуктов реакции встречным потоком газа более чем в 1.5 раза увеличивает степень конверсии и энергоэффективность разложения углекислого газа. При рекордных значениях энергоэффективности 43.9 % и степени конверсии 14.3 % обеспечивается выход монооксида углерода с производительностью 0.2 kg/h при затратах энергии СВЧ-излучения 6.5 kW · h/kg.

Ключевые слова: СВЧ-нагрев, разряд атмосферного давления, углекислый газ, закалка.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.07.60077.20162

В настоящее время для решения проблемы конверсии углекислого газа (CO_2) в высокомаржинальные продукты все чаще привлекаются различные разряды атмосферного давления, в которых диссоциация молекул CO_2 происходит в низкотемпературной плазме за счет ступенчатого возбуждения колебательных степеней свободы электронами и возбужденными молекулами [1,2]. Для реализации плазменных методов нет необходимости использования химических прекурсоров, а самое главное их работа возможна в режиме „старт-стоп“, характерном для возобновляемых источников электроэнергии. СВЧ-разряд, будучи принципиально безэлектродным, представляется наиболее вероятным кандидатом при реализации пилотного прототипа плазмохимических установок для процессов конверсии CO_2 в монооксид углерода [3–5]. Как показывают последние исследования [6], в плазме СВЧ-разрядов при атмосферном давлении достигнут предел значений конверсии и энергоэффективности процесса разложения CO_2. Одним из факторов, ограничивающих эффективность плазмохимических методов разложения CO_2 в плазме СВЧ-разрядов, является протекание в плазме обратных реакций рекомбинации CO в CO_2 ($CO + O + M \rightarrow CO_2 + M$, $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$). Наиболее эффективным способом увеличить степень конверсии CO_2 является быстрое ($10^6 - 10^7$ K/s) охлаждение (закалка) продуктов реакции, которое приводит к „заморозке“ состояния с максимальной конверсией [7]. Недавно в плазме разряда атмосферного давления, поддерживаемого СВЧ-излучением гиротрона с частотой 24 GHz в потоке углекислого газа, нам удалось продемонстрировать трехкратный рост степени конверсии CO_2 и энергоэффективности за счет охлаждения постразрядной области встречным потоком газа [8]. В настоящей работе исследованный ранее метод закалки применен в плазме, поддерживаемой СВЧ-излучением магнетрона с частотой 2.45 GHz.

Для создания плазмы использовался метод организации СВЧ-разряда, широко применяемый в исследованиях, в частности, для разложения CO_2 [4]. Схема установки приведена на рис. 1. Разряд поддерживался в потоке углекислого газа непрерывным электромагнитным излучением мощностью до 3 kW. Тангенциально закрученный поток углекислого газа подавался на вход кварцевого реактора, представляющего собой кварцевую трубу с внешним диаметром 20 mm и толщиной стенки 2 mm. Реактор размещался в резонаторе СВЧ-аппликатора и герметично подсоединялся к диагностической камере, выполненной в виде шестипроходного вакуумного креста стандарта CF160. Углекислый газ подавался в реактор при атмосферном давлении с помощью регуляторов массового расхода газа Bronkhorst в диапазоне 0–50 l/min. Внутри СВЧ-аппликатора разряд представляет собой плазменный шнур диаметром ~ 4 mm, вытянутый вдоль оси реактора (рис. 1). С ростом мощности и потока газа плазменное образование существенным образом вытягивается за пределы СВЧ-аппликатора. В приосевой области разряда в центре аппликатора, согласно оценкам по оптическим измерениям вращательной температуры молекул CO_2, температура газа может достигать значения 7000 K, что является характерным для подобных типов разряда [9]. В этой зоне химическое равновесие сильно смещено в сторону продуктов реакции, и происходит практически полное разложение углекислого газа $2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$. Центральная область прямых реакций обтекается более холодным газом с периферии, который, смешиваясь с сильно нагретой

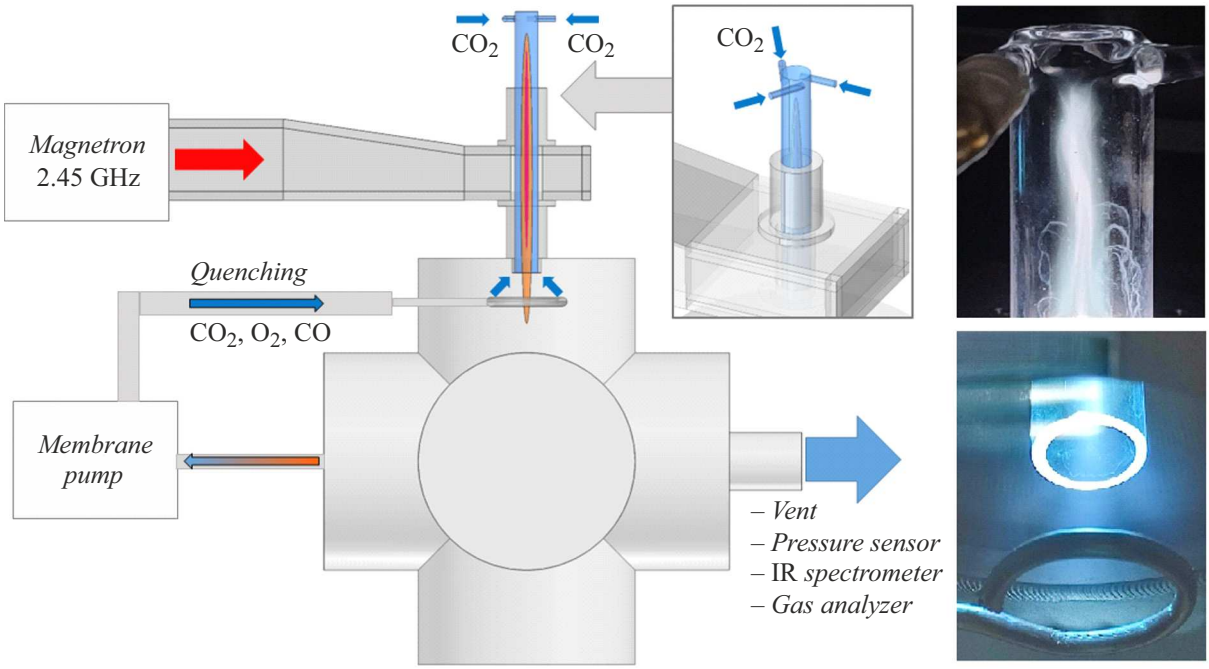


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. Справа — фотография плазменного шнура (сверху) и процесс закалки встречным потоком газа (снизу).

плазмой, формирует на выходе реактора плазменный факел длиной до 50 mm и диаметром примерно 10–15 mm. Тем самым формируется область обратных реакций, в которой происходит охлаждение реакционной смеси преимущественно за счет конвективного теплообмена с формирующейся в камере атмосферой, что приводит к смещению химического равновесия в сторону исходного CO_2.

Часть потока газов, выходящих из диагностической камеры, отбиралась со скоростью 0.5 l/min для последующего анализа продуктов реакции в газоанализаторе „ТЕСТ-1“, который содержит электрохимический сенсор кислорода (O_2, диапазон измерений 0–21 vol.%, погрешность 0.5 vol.%) и оптические ячейки монооксида углерода (CO, диапазон измерений 0–30 vol.%, погрешность ±0.3 %) и углекислого газа (CO_2, диапазон измерений 0–100 vol.%, погрешность ±1 %). Все сенсоры были прокалиброваны во всем рабочем диапазоне поверочными газовыми смесями (относительная точность < 0.3 %). Измерение концентраций газов осуществлялось после установления стационарных значений, что достигалось за время от 10 до 15 min в зависимости от величины потоков газов. Результаты дополнительных измерений концентраций CO и CO_2 методом инфракрасной фурье-спектрометрии (спектрометр i-Red 7800u-L) совпадают с результатами измерений газоанализатора „ТЕСТ-1“ в пределах погрешностей.

Степень конверсии рассчитывалась по показаниям (φ_{CO}) наиболее точной ячейки CO по формуле [10], учитывающей увеличение объема газа при реакции разложения CO_2:

$$K = \frac{\varphi_{CO}}{1 - \frac{1}{2}\varphi_{CO}} \cdot 100\%. \qquad (1)$$

Энергоэффективность (параметр, определяющий насколько эффективно протекает процесс разложения по сравнению со стандартной энтальпией реакции) определялась по формуле

$$\eta[\%] = K\Delta H/\mathrm{SEI}, \qquad (2)$$

где $\Delta H = 2.93$ eV/mol — удельная энтальпия разложения CO_2 при стандартных условиях, а SEI — удельный энерговклад в пересчете на одну молекулу CO_2 вычислялся по формуле

$$\mathrm{SEI}\left[\frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{mol}}\right] = \frac{P[\mathrm{W}] \cdot 60}{F_{CO_2}[\mathrm{l/min}]} \cdot 2.54 \cdot 10^{-4}\, \frac{\mathrm{eV} \cdot \mathrm{l}}{\mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}}, \qquad (3)$$

где P — мощность СВЧ-излучения, F_{CO_2} — поток CO_2.

На рис. 2, *a* и *b* приведены зависимости степени конверсии CO_2 и энергоэффективности от мощности СВЧ-нагрева для трех значений потока CO_2. Для всех зависимостей наблюдается хорошо известная паритетная закономерность: рост мощности нагрева приводит к увеличению степени конверсии и снижению энергоэффективности, а увеличение потока газа, наоборот, к снижению степени конверсии и увеличению энергоэффективности. Мощность нагрева и поток газа напрямую влияют как на температуру электронов, определяющую колебательное возбуждение молекул CO_2 и последующую их диссоциацию, так и на температуру

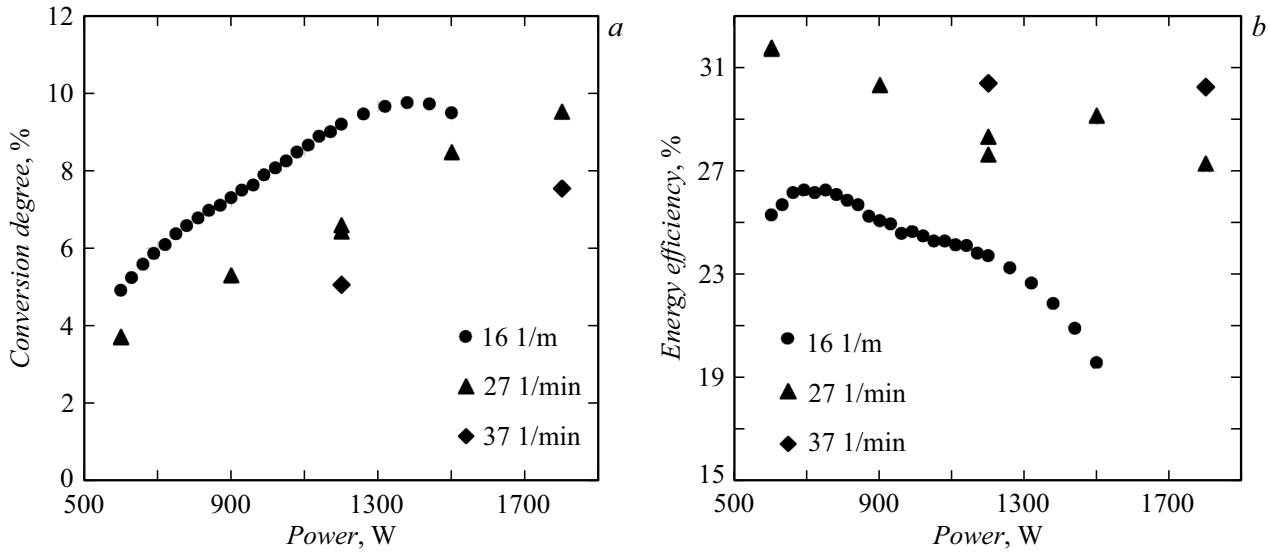


Рис. 2. Зависимость степени конверсии CO_2 (a) и энергоэффективности (b) от мощности при разных потоках CO_2.

газа, увеличение которой снижает эффективность разложения CO_2 в результате столкновений возбужденных молекул с нейтральными частицами ($V-T$-релаксация). Кроме того, при значении температуры газа свыше 1500 K возрастает роль обратных реакций, что также приводит к снижению конверсии CO_2. Последнее утверждение уверенно демонстрируется при значениях потока 16 l/min (кружки на рис. 2, a), когда после достижения максимального значения степени конверсии $\sim 10\,\%$ при мощности 1350 W дальнейшее увеличение мощности приводит лишь к снижению степени конверсии и энергоэффективности. С увеличением потока газа температура газа в разряде уменьшается, при этом характер зависимостей от мощности не меняется, а достижение максимальной степени конверсии наступает при больших значениях мощности.

Увеличение мощности нагрева и потока CO_2 позволяет достичь наибольшего выхода монооксида углерода при сохранении оптимального соотношения степень конверсии/энергоэффективность. Как видно из рис. 2, a, b, оптимальный режим (степень конверсии 8.5 %, энергоэффективность 29 %) достигается при потоке 27 l/min и мощности 1500 W, что соответствует удельному энерговкладу SEI = 0.85 eV/mol. Полученные значения находятся в одном ряду с результатами других групп, занимающихся разложением CO_2 в низкотемпературной плазме разрядов атмосферного давления (СВЧ-разряд, разряд скользящей дуги) [6]. Однако для реализации промышленной переработки CO_2 на основе плазменных технологий степень конверсии должна составлять не менее 15 %, а энергоэффективность — более 50 % [5,11], поэтому для существенного увеличения данных показателей мы применили метод закалки продуктов реакции встречным потоком газа. Подача закалочного газа в основание плазменного факела производилась по медной трубке (внутренний диаметр 3 mm), размещенной в диагностической камере напротив выхода из реактора через четыре симметрично расположенных отверстия диаметром 1 mm (рис. 1). В качестве закалочного газа использовалась газовая смесь продуктов реакции (CO_2, CO, O_2), отбираемая из диагностической камеры насосом с производительностью до 15 l/min. Ранее подобный подход позволил достичь трехкратного увеличения степени конверсии без разбавления продуктов реакции сторонними газами [8].

На рис. 3, a, b представлены зависимости степени конверсии и энергоэффективности от потока CO_2 при максимальном потоке закалочного газа 15 l/min и мощности 1350 W. Видно, что закалка продуктов реакции позволяет более чем в 1.5 раза (по сравнению со случаем отсутствия закалки) увеличить степень конверсии и энергоэффективность, причем наибольшее увеличение (в 1.8 раза) достигается при меньших потоках CO_2, что обусловлено изначально более высокой температурой газа в разряде. Энергоэффективность существенно возрастает с увеличением потока газа, достигая максимального значения 43.9 % при потоке CO_2 21.5 l/min. Дальнейшее увеличение потока газа приводит к значительному снижению степени конверсии и, как следствие, энергоэффективности.

На рис. 3, a приведены значения EC — затрат энергии СВЧ-излучения на 1 kg продукта реакции (монооксида углерода, CO), оцененные по формуле

$$\mathrm{EC}\left[\frac{\mathrm{kW\cdot h}}{\mathrm{kg}}\right] = \frac{1}{K}\frac{P[\mathrm{kW}]}{F_{\mathrm{CO_2}}\left[\frac{\mathrm{l}}{\mathrm{min}}\right]\rho\left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{l}}\right]}\frac{1}{60}\left[\frac{\mathrm{h}}{\mathrm{min}}\right], \qquad (4)$$

где $\rho = 0.00114$ kg/l — плотность CO. Затраты энергии на 1 kg CO в оптимальном с точки зрения производительности и энергоэффективности режиме (поток CO_2 21.4 l/min) составляют 6.5 kW · h. С учетом степени

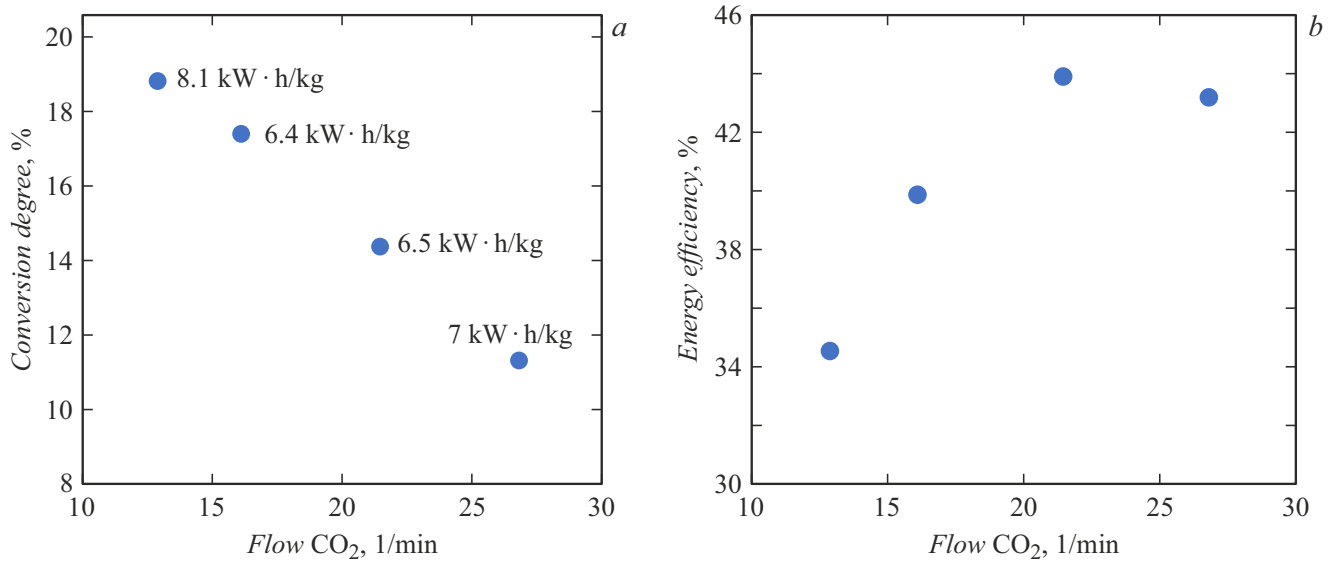


Рис. 3. Зависимость степени конверсии CO_2 (*a*) и энергоэффективности (*b*) от потока CO_2 при максимальном (15 l/min) потоке закалочного газа (CO_2+CO+O_2) и мощности 1350 W. На фрагменте *a* приведены значения затрат энергии на 1 kg CO.

конверсии CO_2 в 14.3 % максимальный выход монооксида углерода составляет ~ 0.2 kg/h (или в годовом выражении 1.8 тонны).

Таким образом, закалка продуктов реакции разложения углекислого газа встречным потоком газа позволяет вплотную приблизиться к реализации крупномасштабного процесса, при котором, например, магнетрон мощностью 30 kW способен обеспечить производительность не менее 40 тонн монооксида углерода в год. Несмотря на полученные нами весьма привлекательные значения энергетических затрат, суммарная стоимость 1 kg монооксида углерода может сильно превышать рыночную стоимость CO, полученного традиционным способом. Поэтому для дальнейшего повышения степени конверсии и энергоэффективности нам предстоит решение ряда ключевых задач, таких как оптимизация электродинамического тракта с целью снижения коэффициента отражения от плазмы; оптимизация узла закалки с целью достижения максимальной скорости охлаждения; связывание или удаление кислорода из состава продуктов реакций с целью предотвращения обратных реакций. Дополнительный оптимизм в проведении подобных исследований придает общемировая тенденция на декарбонизацию всех отраслей экономики, а также взятые Россией обязательства по достижению углеродной нейтральности к 2060 г.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Vadikkeettil, Y. Subramaniam, R. Murugan, P.V. Ananthapadmanabhan, J. Mostaghimi, L. Pershin, C. Batiot-Dupeyrat, Y. Kobayashi, Renew. Sustain. Energy Rev., **161**, 112343 (2022). DOI: 10.1016/J.RSER.2022.112343
[2] E. Kustova, M. Mekhonoshina, Phys. Fluids, **32**, 096101 (2020). DOI: 10.1063/5.0021654
[3] Ю.А. Лебедев, В.А. Шахатов, ЖПХ, **95** (1), 5 (2022). DOI: 10.31857/S0044461822010017 [Yu.A. Lebedev, V.A. Shakhatov, Russ. J. Appl. Chem., **95** (1), 1 (2022). DOI: 10.1134/S1070427222010013].
[4] M.Y. Ong, S. Nomanbhay, F. Kusumo, P.L. Show, J. Clean. Prod. **336**, 130447 (2022). DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130447
[5] G.J. Van Rooij, H.N. Akse, W.A. Bongers, M.C.M. Van De Sanden, Plasma Phys. Control. Fusion, **60**, 014019 (2017). DOI: 10.1088/1361-6587/AA8F7D
[6] R. Vertongen, A. Bogaerts, J. CO_2 Utilization, **72**, 102510 (2023). DOI: 10.1016/J.JCOU.2023.102510
[7] S. Van Alphen, A. Hecimovic, C.K. Kiefer, U. Fantz, R. Snyders, A. Bogaerts, Chem. Eng. J., **462**, 142217 (2023). DOI: 10.1016/J.CEJ.2023.142217
[8] N.V. Chekmarev, D.A. Mansfeld, A.V. Vodopyanov, S.V. Sintsov, E.I. Preobrazhensky, M.A. Remez, J. CO_2 Utilization, **82**, 102759 (2024). DOI: 10.1016/j.jcou.2024.102759
[9] E. Carbone, F. D'Isa, A. Hecimovic, U. Fantz, Plasma Sources Sci. Technol., **29**, 055003 (2020). DOI: 10.1088/1361-6595/ab74b4
[10] B. Wanten, R. Vertongen, R. De Meyer, A. Bogaerts, J. Energy Chem., **86**, 180 (2023). DOI: 10.1016/j.jechem.2023.07.005
[11] R.J. Detz, B. van der Zwaan, J. Energy Chem., **71**, 507 (2022). DOI: 10.1016/J.JECHEM.2022.04.014