04

Конверсия CO_2 в микроволновом разряде в жидком этаноле

© Т.С. Батукаев [1], И.В. Билера [1], Г.В. Крашевская [1,2], Ю.А. Лебедев [1], В.К. Шумилов [1]

[1] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
[2] Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия
E-mail: lebedev@ips.ac.ru

Поступило в Редакцию 3 июля 2025 г.
В окончательной редакции 17 июля 2025 г.
Принято к публикации 7 августа 2025 г.

Впервые показана возможность разложения углекислого газа и получения синтез-газа в микроволновом разряде в водном растворе этанола с барботажем CO_2 при атмосферном давлении. Основными продуктами разряда являются H_2 и CO, соотношение основных продуктов при увеличении мощности меняется незначительно. Скорость образования продуктов и степень разложения углекислого газа прямо пропорциональны падающей мощности. Наибольшая степень разложения углекислого газа равняется 43 %.

Ключевые слова: микроволновый разряд в жидком этаноле, разложение CO_2, хроматография продуктов разряда, получение синтез-газа.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.21.61529.20428

В настоящее время успешно решаются или требуют своего решения несколько технологических задач. Одной из таких задач является разложение CO_2 или переработка CO_2 в химические продукты с добавленной стоимостью и в синтетические топлива. Поскольку CO_2 является продуктом многих технологических процессов, это связано с решением проблем экологической безопасности. При решении этих проблем большое внимание уделяется использованию низкотемпературной плазмы различных видов электрических разрядов [1]. Обычно степень разложения CO_2 в газовых разрядах не превышает 20 %.

Известно, что добавление метана и водорода в разряд в CO_2 увеличивает степень разложения CO_2. Положительное влияние добавки CH_4 на степень конверсии CO_2 было показано экспериментально в барьерном разряде [2], в скользящей дуге [3], в искровом разряде [4], в тлеющем разряде [5], в СВЧ-разряде в газовой фазе [6] и др. Добавление H_2 также увеличивает разложение CO_2 [2].

Отдельное внимание в современных исследованиях уделяется разрядам в парах жидкостей как перспективному направлению получения синтез-газа и конверсии CO_2. В работе [7] был продемонстрирован новый подход к плазменному преобразованию смеси CO_2 и паров метанола, позволяющий получить синтез-газ при одновременной конверсии CO_2 до 20 %. По аналогии с традиционным сухим риформингом метана данный процесс получил название „сухой риформинг метанола“.

Повышение эффективности процессов было также продемонстрировано при использовании альтернативных составов газожидкостных смесей. Так, в работе [6] рассматривался микроволновый разряд в смеси паров воды, этанола, CO_2 и N_2. Максимальная степень разложения CO_2 достигала 23 %, при этом увеличение концентрации CO_2 сопровождалось снижением выхода водорода. Влияние природы спирта на эффективность образования водорода было проанализировано в работе [8], где было установлено, что изопропанол является более предпочтительным по сравнению с этанолом, однако его применение сопровождается образованием сажи.

Высокую эффективность преобразования CO_2 также демонстрируют микроволновые разряды, инициируемые непосредственно в жидкой фазе. Одним из ключевых преимуществ таких систем является естественная реализация эффекта закалки продуктов реакции, что существенно повышает эффективность разложения CO_2. В частности, в работе [9] при атмосферном давлении и использовании микроволнового разряда в жидких углеводородах была достигнута степень разложения CO_2 до 60 % при одновременном получении синтез-газа.

В настоящей работе впервые приведены результаты исследования разложения CO_2, полученные при его пропускании через микроволновый разряд в водном растворе этанола. В числе продуктов микроволнового разряда в жидком этаноле присутствуют водород и метан [10], которые положительно влияют на процесс разложения CO_2. Нужно отметить, что детальное исследование механизма процессов в микроволновом разряде в жидком этаноле было проведено в работах [11,12].

Экспериментальная установка, используемая для генерации и исследования СВЧ-разряда в жидкостях, подробно описана в работах [9,10]. СВЧ-система включает в себя магнетронный СВЧ-генератор (2.45 GHz) и элементы, необходимые для управления и измерения падающей микроволновой мощности. Эксперименты проводились при падающей микроволновой мощности 380–590 W. Разрядная секция представляет собой волноводно-коаксиальный переход, центральный проводник которого служит антенной для ввода СВЧ-энергии в реактор. Разряд создавался вблизи кончика антенны в кварцевом реакторе (диаметр 55 mm), заполненном

водным раствором этанола и помещенном в защитную металлическую сетку (шаг ячеек 0.5 mm). Антенна изготовлена из вольфрамовой трубки с внешним диаметром 3.0 mm и диаметром канала 1 mm. Отметим что, поскольку этанол и вода имеют большой тангенс угла диэлектрических потерь, разряд зажигается на конце антенны вблизи точки, где антенна входит в реактор (антенна выступает над диэлектриком на 1 mm). Именно там происходит интенсивное испарение жидкости и зажигается разряд.

Для подавления процесса сажеобразования к этанолу добавляли воду. Таким образом, в экспериментах использовался водный раствор этанола с концентрацией этанола 72 vol.%. Объем водного раствора этанола в реакторе составляет около 40 ml, что обеспечивает расположение конца внутреннего электрода коаксиальной линии ниже поверхности жидкости.

CO_2 с расходом от 222 ml/min проходил через расходомер РРГ-20 и вводился в реактор через канал в антенне. Давление над поверхностью жидкости было близко к атмосферному. Продолжительность эксперимента составляла около одной минуты. В течение этого времени измерялся поток газа на выходе из реактора и после установления стационарного режима отбиралась проба газа для анализа состава продуктов. В ходе одного эксперимента состав жидкости в реакторе не обновлялся.

Для отделения газообразных продуктов плазмохимических реакций от испаренных жидких продуктов использовался водяной холодильник. Сконденсированная жидкость возвращалась в реактор. Скорость потока газовой смеси на выходе разряда после водяного холодильника измерялась механическим расходомером.

Состав газовой фазы (CO, CO_2, H_2, C_2H_2, C_2H_4 и CH_4) на выходе из реактора с разрядом определялся на портативном газовом хроматографе с обратной продувкой ПИА (НПФ МЭМС, Россия) с катарометром и двумя хроматографическими колонками с использованием адсорбентов Hayesep N и молекулярных сит 13X. Газ-носитель — аргон.

Основными продуктами разряда являются H_2 (50–55 vol.%) и CO (27–31 vol.%). К неосновным компонентам смеси относятся CO_2 (9–2 %), CH_4 ($\sim 5\,\%$), C_2H_2 ($\sim 5\,\%$) и C_2H_4 $\sim 3.5\,\%$. В настоящей работе мы концентрируем внимание на изучении процесса разложения CO_2 и производства синтез-газа.

Степень разложения CO_2 (α) и важный параметр синтез-газа для технических приложений функционал (f) [13] рассчитывали по скоростям потока продуктов на выходе из реактора по формулам

$$\alpha = \frac{\mathrm{CO}_2^{in} - \mathrm{CO}_2^{out}}{\mathrm{CO}_2^{in}} \cdot 100\,\%, \qquad (1)$$

$$f = \frac{\mathrm{H}_2^{out} - \mathrm{CO}_2^{out}}{\mathrm{CO}^{out} + \mathrm{CO}_2^{out}}, \qquad (2)$$

где H_2^{out}, CO_2^{out} и CO^{out} — скорости потоков H_2, CO и CO_2 на выходе из реактора, а CO_2^{in} — скорость потока CO_2 на входе в реактор.

Основные параметры, характеризующие эффективность процесса конверсии водного раствора этанола и CO_2, — это степень разложения CO_2, скорость образования синтез-газа и его состав. Состав синтез-газа характеризуют отношением H_2/CO и более точной характеристикой, отношением (2), называемым функционалом f [13]. Независимо от способа получения синтез-газа в нем всегда присутствует CO_2, содержание которого может изменяться в широких пределах. Одним из важных применений синтез-газа является получение метанола. В образование метанола из синтез-газа вовлечены оба содержащихся в нем оксида углерода (CO и CO_2) [13]. Установлено, что оптимальное значение функционала для синтеза метанола f составляет 2.0–2.2 [13].

На рис. 1 представлены зависимости степени разложения CO_2 и скорости образования синтез-газа от падающей мощности. Экспериментально установлено, что при всех исследованных значениях расхода CO_2 при увеличении падающей мощности увеличиваются степень разложения CO_2 и скорость образования синтез-газа. На рис. 1 показаны эти зависимости при расходе CO_2, равном 222 ml/min. Очевидно, что за счет увеличения степени разложения CO_2 соотношение H_2/CO и функционал f в смеси продуктов должны измениться. На рис. 2 приведены зависимости отношения H_2/CO и функционала f от падающей мощности. Видно, что значение функционала не соответствует оптимальным значениям для получения метанола, но синтез-газ может использоваться для получения других продуктов.

Особенностью микроволнового разряда в жидкостях является то, что содержание и состав продуктов разряда в водном растворе этанола без барботажа практически не зависят от мощности (отношение концентраций H_2/CO находится в диапазоне 2.15–2.4) [10]. Добавка CO_2 в реактор приводит к увеличению выхода CO, и отношение H_2/CO уменьшается до 1.80–1.86, но меняется при этом незначительно (рис. 2). Вследствие заметного изменения степени разложения CO_2 с ростом падающей мощности значение функционала изменяется в 1.4 раза. Полученное значение f достигает 1.7, выходит из области оптимальных значений для получения метанола. Известно (см. работу [10]), что скорость наработки продуктов увеличивается при увеличении мощности (рис. 1). Эти особенности разряда связаны с его нестационарностью. Он представляет собой последовательность единичных разрядов, время жизни которых определяется временем существования газового пузыря с плазмой у конца антенны, а частота появления единичных разрядов определяется при прочих равных условиях микроволновой мощностью.

Данные зависимости можно объяснить следующим образом.

При увеличении падающей мощности увеличивается частота возникновения единичных разрядов, что

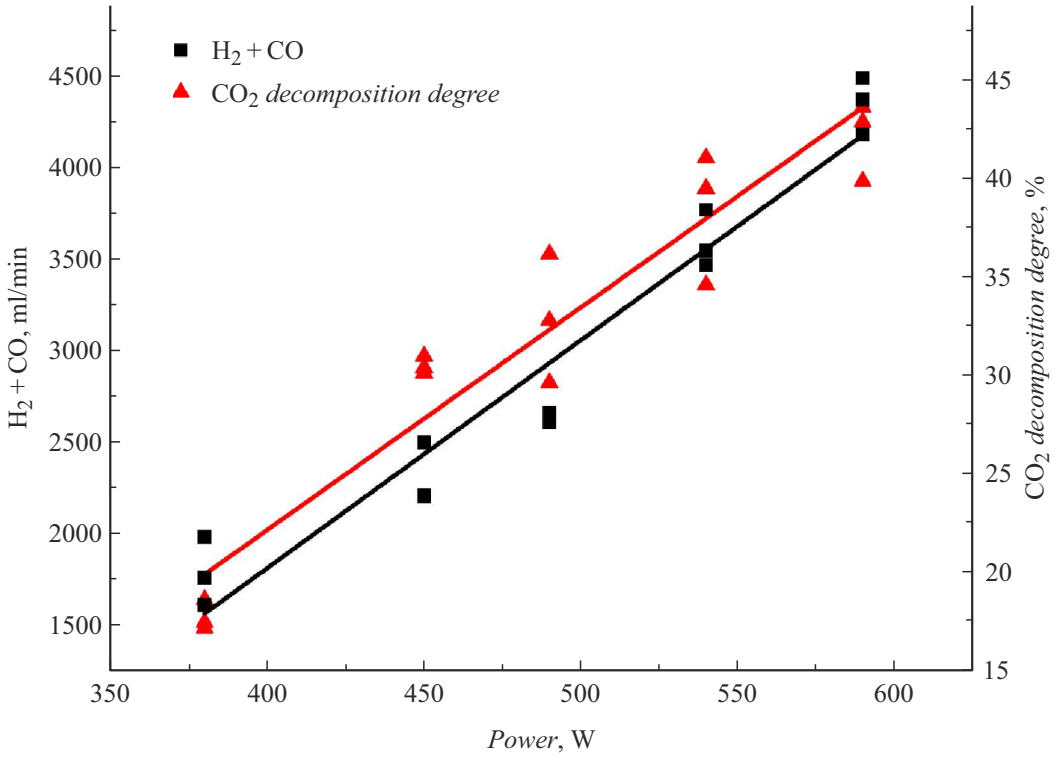

Рис. 1. Зависимость скорости образования синтез-газа и степени разложения CO_2 от падающей мощности.

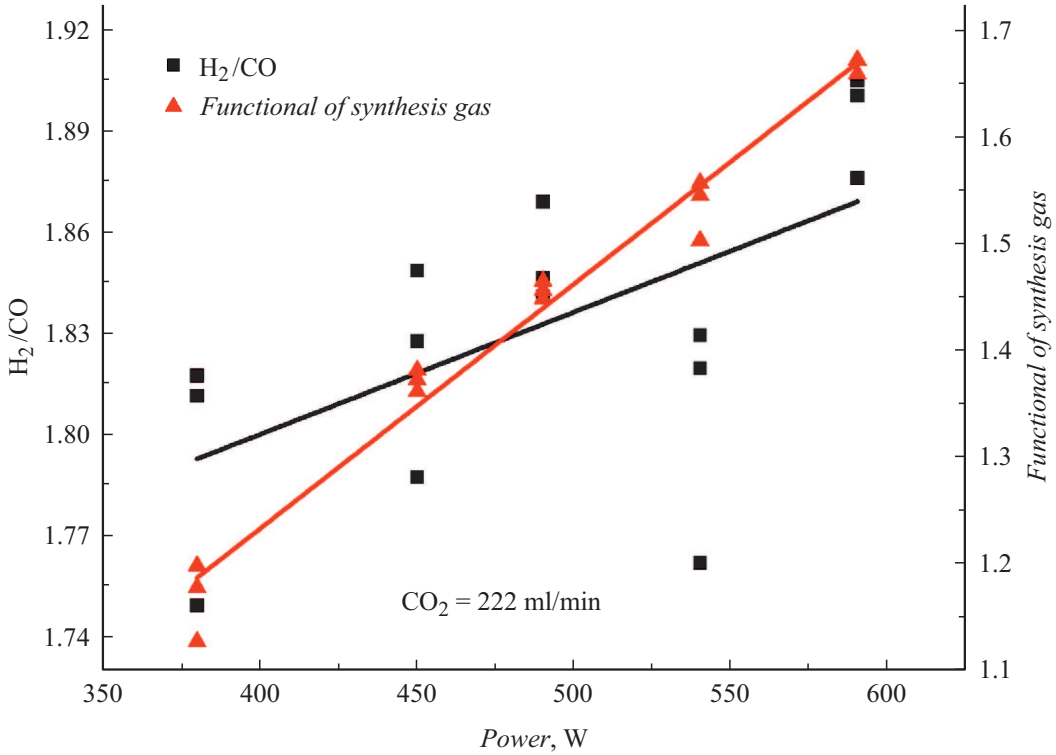

Рис. 2. Зависимость отношения потоков H_2/CO и функционала от падающей мощности.

приводит к более высокой скорости разложения паров жидкости (в основном этанола за счет разницы температур кипения этанола и воды) и скорости наработки водорода и метана, которые активно участвуют в разло-

жении CO_2. Это приводит к росту степени разложения CO_2 с ростом падающей мощности при неизменном потоке CO_2 на входе.

Таким образом, впервые получены результаты по разложению CO_2 и одновременному получению синтез-газа в микроволновом разряде в водном растворе этанола с барботажем CO_2. Показано, что степень разложения CO_2 достигает 43 %. Первые эксперименты показали перспективность применения такого метода для разложения CO_2.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИНХС РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Ikeda, Y.M. Hunge, K. Teshima, H. Uetsuka, C. Terashima, Energy Fuels, **38** (13), 11918 (2024). DOI: 10.1021/acs.energyfuels.4c01214
[2] R. Aerts, R. Snoeckx, A. Bogaerts, Plasma Process. Polym., **11** (10), 985 (2014). DOI: 10.1002/ppap.201400091
[3] S.C. Kim, M.S. Lim, Y.N. Chun, Plasma Chem. Plasma Process., **34**, 125 (2014). DOI: 10.1007/s11090-013-9499-8
[4] V. Shapoval, E. Marotta, Plasma Process. Polym., **12** (8), 808 (2015). DOI: 10.1002/ppap.201400177
[5] D. Li, X. Li, M. Bai, X. Tao, S. Shang, X. Dai, Y. Yin, Int. J. Hydrog. Energy, **34** (1), 308 (2009). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.053
[6] D. Czylkowski, B. Hrycak, R. Miotk, M. Jasinski, M. Dors, J. Mizeraczyk, Int. J. Hydrog. Energy, **40** (40), 14039 (2015). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.06.101
[7] H. Zhang, X. Li, F. Zhu, K. Cen, C. Du, X. Tu, Chem. Eng. J., **310**, 114 (2017). DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.104
[8] R. Miotk, B. Hrycak, D. Czylkowski, M. Dors, M. Jasinski, J. Mizeraczyk, Plasma Sources Sci. Technol., **25** (3), 035022 (2016). DOI: 10.1088/0963-0252/25/3/035022
[9] T.S. Batukaev, I.V. Bilera, G.V. Krashevskaya, Yu.A. Lebedev, N.A. Nazarov, Plasma, **6** (1), 115 (2023). DOI: 10.3390/plasma6010010
[10] T.S. Batukaev, I.V. Bilera, G.V. Krashevskaya, Yu.A. Lebedev, I.L. Epstein, Plasma Process. Polym., **20** (6), e2300015 (2023). DOI: 10.1002/ppap.202300015
[11] X. Zhao, B. Sun, T. Zhu, X. Zhu, Z. Yan, Y. Xin, X. Sun, Renew. Energy, **156**, 768 (2020). DOI: 10.1016/j.renene.2020.04.088
[12] T. Zhu, B. Sun, X. Zhu, L. Wang, Y. Xin, J. Liu, J. Anal. Appl. Pyrol., **156**, 105111 (2021). DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105111
[13] В.С. Арутюнов, А.В. Никитин, В.И. Савченко, И.В. Седов, Докл. РАН. Химия, науки о материалах, **513** (1), 48 (2023). DOI: 10.31857/S2686953523600241 [V.S. Arutyunov, A.V. Nikitin, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, Bull. Russ. Acad. Sci. Chem., **513**, Part 2, 361 (2023). DOI: 10.1134/S0012500823601018].