

04.1

Разложение CO₂ в барьерном разряде в присутствии церийоксидных катализаторов

© Ю.А. Лебедев, О.В. Голубев, Т.С. Батукаев, А.Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: lebedev@ips.ac.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 21 февраля 2023 г.

Принято к публикации 25 февраля 2023 г.

Синтезирован ряд катализаторов на основе оксида церия для исследования процесса плазменно-каталитического разложения CO₂ в барьерном разряде. Впервые проведено сравнение оксидного катализатора MgCe–Al с образцами, содержащими только оксид церия или оксид магния в составе. Установлено, что в присутствии образца MgCe–Al достигаются наиболее высокие степень разложения CO₂ и энергетическая эффективность процесса.

Ключевые слова: барьерный разряд, оксид церия, низкотемпературная плазма, катализатор, разложение CO₂.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.09.55315.19521

Быстрорастущее потребление ископаемого топлива приводит к постоянному увеличению выбросов углекислого газа, который считается одним из основных факторов, обуславливающих глобальное потепление на Земле. В настоящее время разрабатываются различные стратегии, направленные на устранение отходов CO₂ вместо его выброса в атмосферу. Одним из путей решения проблемы является использование CO₂ в качестве исходного сырья для получения полезных продуктов, в частности для промышленного производства синтетических топлив и химических продуктов [1–5].

Низкотемпературная плазма обладает рядом преимуществ для процессов разложения CO₂: неравновесный характер, низкие затраты энергии и уникальная способность инициировать химические реакции при низких температурах [6,7]. Использование барьерного разряда для разложения CO₂ имеет ряд преимуществ, таких как простота конструкции, возможность работать при атмосферном давлении и возможность использовать диэлектрическую (каталитическую) набивку в реактор, для улучшения энергетической эффективности процесса [8].

Метод плазменно-каталитического разложения CO₂ основан на использовании электрических разрядов и каталитических материалов и позволяет совместить преимущества каталитического и плазменного методов разложения CO₂ [9,10]. Взаимодействие электрического поля с гранулами, которыми наполнен реактор, приводит к тому, что в зависимости от формы, пористости и диэлектрической проницаемости гранул локальное электрическое поле становится неоднородным и большим, чем внешнее приложенное поле [9]. Из данных литературы известно, что для плазменно-каталитического процесса разложения CO₂ перспективными компонен-

тами гетерогенных каталитических систем являются оксиды щелочно-земельных металлов (CaO, MgO), а также оксиды металлов, обладающие кислородными вакансиями (CeO₂) [11]. Использование одновременно обоих типов оксидов в составе катализатора до настоящего времени в литературе не описано. Введение таких материалов в плазмохимический реактор позволяет существенно повысить конверсию CO₂ и увеличить энергетическую эффективность плазменного процесса [8,11].

В настоящей работе исследовалось разложение CO₂ в барьерном разряде при атмосферном давлении в присутствии катализаторов. Гранулы катализатора и керамические шарики использовались в качестве заполнителя реактора для исследования их влияния на степень разложения и энергетическую эффективность процесса разложения CO₂.

Экспериментальная установка (рис. 1) состоит из реактора, источника высокого напряжения, системы напуска газа, хроматографа и двухканального осциллографа. Расход CO₂ контролировался массовым расходомером PPG-20 („Элточприбор“, Россия) и равнялся 17 см³/min. В качестве источника питания использовался источник синусоидального высокого напряжения с частотой 23 kHz. Электрический сигнал выводился на цифровой осциллограф (Tektronix TDS 2021), мощность разряда была получена путем расчета площади фигур Лиссажу в реальном времени (погрешность измерения мощности ±20%). Газообразные продукты реакции (CO₂, CO, O₂) определяли на портативном газовом хроматографе с обратной продувкой ПИА (НПФ МЭМС, Россия), оснащенного детектором по теплопроводности, с двумя хроматографическими колонками с адсорбентами Hayesep N и молекулярными ситами 13F. В качестве газа-носителя использовался аргон высшего сорта с про-

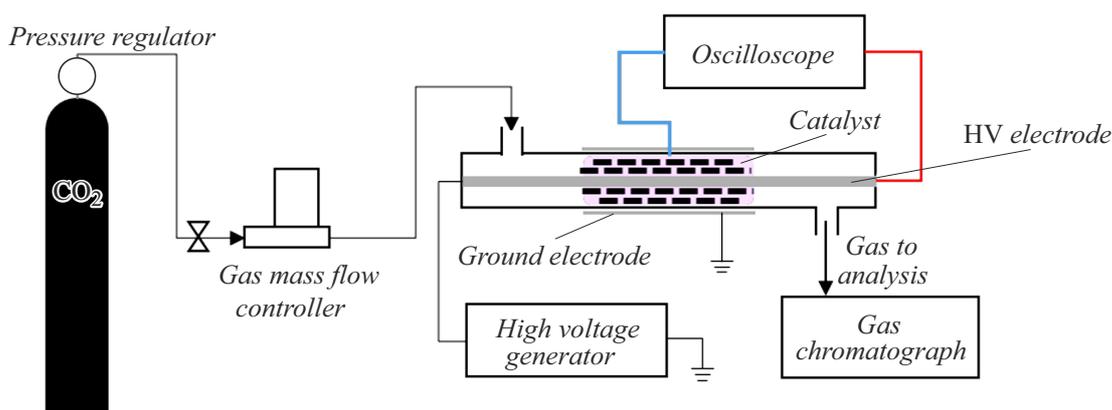


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Физико-химические характеристики синтезированных катализаторов

Наименование образца	Характеристики поверхности			Содержание оксидов, mass%			
	$S_{\text{ВЕТ}}$, m ² /g	V_{pore} , m ³ /g	d_{pore} , nm	Al ₂ O ₃	MgO	CeO ₂	SiO ₂
Al ₂ O ₃	202	0.50	8.6	99.0	—	—	1.0
Ce–Al	190	0.43	8.5	88.7	—	10.5	0.8
Mg–Al	181	0.43	8.1	87.2	12	—	0.8
MgCe–Al	161	0.33	7.6	75.7	11.8	11.7	0.8

Примечание. $S_{\text{ВЕТ}}$ — удельная площадь поверхности, измеренная по модели БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера), V_{pore} — объем пор, d_{pore} — диаметр пор.

центным содержанием 99.993%. Погрешность измерения концентраций газовых продуктов $\pm 5\%$.

Реактор представлял собой кварцевую трубку с внешним диаметром 16 mm и толщиной стенок 2 mm. В качестве внутреннего электрода реактора использовалась стальная стержень диаметром 8 mm с винтовой нарезкой (M8). Внешним заземленным электродом являлась стальная сетка, помещенная на внешнюю поверхность трубки (длина электрода 8 cm). Межэлектродный зазор был 4 mm. Катализаторы размещались в разрядном промежутке и фиксировались минеральной ватой, помещенной вне разрядной области.

Для исследования процесса разложения CO₂ в барьерном разряде в присутствии катализаторов были синтезированы образцы, содержащие MgO и CeO₂, нанесенные на инертный носитель — Al₂O₃ (фракция 0.63–1.00 mm). Образцы синтезировались методом пропитки носителя солями Mg(CH₃COO)₂ · 4H₂O (Вектон, хч) и Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (ООО „Центр технологий Лантан“, хч) с последующим прокаливанием при температуре 400°C в течение 3 h, в результате которого образовывались соответствующие оксиды металлов. Синтезированные катализаторы характеризовались высокой величиной удельной поверхности (см. таблицу), при нанесении оксидов металлов характеристики поверхности снижались, что связано с частичным блокированием пор носителя.

Расчет поглощенной мощности производился по формуле

$$P = fW = f \int_{t_0 - \frac{T}{2}}^{t_0 + \frac{T}{2}} u(t)i(t)dt$$

$$= fC_n \int_{t_0 - \frac{T}{2}}^{t_0 + \frac{T}{2}} u(t)du_c(t) = fC_n A, \quad (1)$$

где $u(t)$ — приложенное напряжение, $i(t)$ — ток, протекающий через реактор, $u_c(t)$ — напряжение на обоих концах внешнего конденсатора, T — период приложенного напряжения, f — частота приложенного напряжения, C_n — значение внешней емкости, A — площадь фигуры Лиссажу. Поглощенная в разряде мощность находилась в пределах 5–10 W. Напряжение на разряде и ток разряда измерялись с помощью емкостных делителей.

Содержание газов до и после реакции определялось с помощью газового хроматографа. Степень разложения α [%] CO₂ считалась по процентному содержанию CO в продуктах. Энергетическая эффективность η [%] реакционного процесса рассчитывалась по формуле

$$\eta = \frac{\alpha G_{in}^{CO_2} \Delta H_{298K}^0}{P} \cdot 100\%, \quad (2)$$

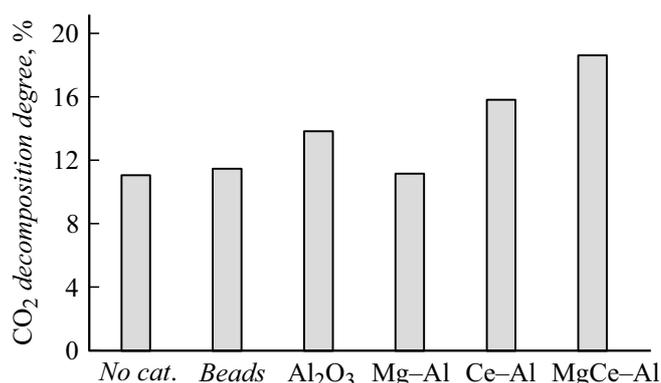


Рис. 2. Степень разложения CO₂ в барьерном разряде в зависимости от наполнения реактора. *No cat.* — пустой реактор, *Beads* — наполнение реактора шариками без катализатора.

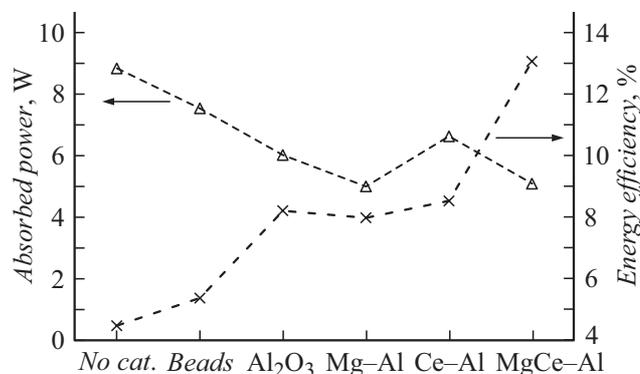


Рис. 3. Зависимости поглощенной мощности и энергетической эффективности от наполнения реактора.

где $G_{in}^{CO_2}$ — скорость подачи CO₂ [mol/s] на входе, $\Delta H_{298 K}^0$ — энтальпия разрыва связи C=O, равная 283 kJ/mol [11].

На рис. 2 представлены зависимости степени разложения CO₂ от наполнителя реактора.

Эксперименты для всех наполнителей реактора проводились при напряжении 5 kV. На рис. 3 показаны зависимости поглощенной мощности и энергетической эффективности от наполнения реактора.

Как следует из полученных результатов, наилучшие показатели процесса достигаются при использовании катализатора MgCe-Al. Так, при введении данного образца в плазмохимический реактор достигается увеличение степени разложения CO₂ с 11 до 18.6%. Использование инертных керамических шариков в качестве заполнителя приводит лишь к незначительному повышению степени разложения CO₂, более существенное влияние на диссоциацию CO₂ оказывают церийсодержащие катализаторы на основе оксида алюминия. Это может быть объяснено наличием кислородных вакансий в фазе оксида церия, которые способствуют адсорбции CO₂ на поверхности катализатора с последующим разрывом связи C=O под воздействием высокоэнергетических электронов плазмы.

В работе впервые приводится сравнение двойных оксидных катализаторов MgCe-Al с образцами, содержащими нанесенные на Al₂O₃ оксиды магния или церия, в процессе разложения CO₂ в барьерном разряде. В присутствии образца MgCe-Al достигается увеличение степени разложения CO₂ с 11 до 18.6%, а также резко повышается энергетическая эффективность процесса. Данные закономерности выявляют перспективность использования катализаторов на основе двойных оксидных систем. Такие системы представляют интерес для дальнейшего исследования.

Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП „Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии“ ИИХС РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках исследований по гранту РНФ № 17-73-30046.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Song, *Catal. Today*, **115** (1), 2 (2006). DOI: 10.1016/j.cattod.2006.02.029
- [2] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today*, **148** (3), 191 (2009). DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.075
- [3] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **256** (13), 1384 (2012). DOI: 10.1016/j.ccr.2012.03.017
- [4] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **15** (3), 1625 (2011). DOI: 10.1016/j.rser.2010.11.032
- [5] M. Thirugnanasambandam, S. Iniyar, R. Goic, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **14** (1), 312 (2010). DOI: 10.1016/j.rser.2009.07.014
- [6] X. Tu, H.J. Gallon, M.V. Twigg, P.A. Gorry, J.C. Whitehead, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (27), 274007 (2011). DOI: 10.1088/0022-3727/44/27/274007
- [7] X. Tu, J.C. Whitehead, *Appl. Catal. B*, **125**, 439 (2012). DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.06.006
- [8] Yu.A. Lebedev, V.A. Shakhmatov, *Plasma Phys. Rep.*, **48** (6), 693 (2022). DOI: 10.1134/S1063780X22700209
- [9] A. Fridman, *Plasma chemistry* (Cambridge University Press, N.Y., 2008).
- [10] E.C. Neyts, K. Ostrikov, M.K. Sunkara, A. Bogaerts, *Chem. Rev.*, **115** (24), 13408 (2015). DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00362
- [11] О.В. Голубев, А.Л. Максимов, *ЖПХ*, **95** (5), 547 (2022). DOI: 10.31857/S0044461822050012 [O.V. Golubev, A.L. Maksimov, *Russ. J. Appl. Chem.*, **95** (5), 617 (2022). DOI: 10.1134/S1070427222050019].