

Конверсия CO_2 в CO в искровом разряде с ограниченным энерговкладом

Э.А. Соснин^{1,2}, В.А. Панарин¹, В.С. Скакун¹, Д.А. Сорокин^{1,2}

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН

634050, Томск, Россия, пр. Академический, 2/3, badik@loi.hcei.tsc.ru

² Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, Россия, пр. Ленина, 36

Проведена проверка предположения о том, что ограничение энерговклада в плазму импульсного разряда обеспечивает конверсию углекислого газа в CO . Для этого использовали два варианта: 1) схему разрядного промежутка, в которой один электрод был высоковольтным, а другой имел ёмкостную развязку с заземлением ($\sim 2\text{--}3$ пФ); 2) схему с ёмкостной развязкой, в которой нагрузкой служило несколько разрядных промежутков, что обеспечивало распределённый режим ввода энергии в промежутки от одного источника питания. В обоих вариантах подача углекислого газа при атмосферном давлении в разрядные промежутки обеспечивала частичную конверсию $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$, что регистрировалось на ИК-Фурье-спектрах полученных смесей. Сделано предварительное заключение о том, что первый вариант обработки эффективнее обеспечивает конверсию.

Ключевые слова: ИК-Фурье-спектр, импульсный разряд, монооксид углерода, углекислый газ; carbon dioxide, carbonyl, spark discharge.

Введение

Конверсия углекислого газа, включая его использование в качестве исходного сырья для промышленного производства химических продуктов является актуальной задачей [1]. В настоящее время понятно, что наилучшим вариантом для конверсии будет плазма с высокой плотностью электронов (N_e), низкой электронной температурой (T_e), что реализуется при низких значениях приведенного электрического поля (E/n). С другой стороны, система для конверсии должна работать при низкой температуре газа, чтобы минимизировать потери на VT-релаксацию и реакции обратной рекомбинации преобразованных компонент. Кроме того, с прикладной точки зрения, система должна работать при атмосферном давлении [2]. Наилучшие результаты конверсии в разрядной плазме достигнуты в режимах с большим энерговкладом в газовую среду (дуговой и микроволновой разряды) при давлении около 1 атм [3–5]. Таким образом, применяемая плазма должна иметь неравновесный характер.

Указанные условия реализуются, в частности, в условиях апокампического разряда атмосферного давления [6, 7]. Одной из его особенностей является то, что ток разряда ограничивается за счет того, что один из электродов имеет ёмкостную развязку с землей, что в свою очередь ограничивает энерговклад в газовую среду. При этом плазма остается неравновесной. Мы предположили, что аналогичная разрядная система должна обеспечивать прямую конверсию $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$.

Цель работы – экспериментальная проверка этой гипотезы на качественном уровне.

Экспериментальная установка и методики

Эксперименты проводились на установке, показанной на рис. 1. Углекислый газ с чистотой 99,8% (ТомПромГаз) посредством мембранного насоса 1 ZC-A250 (Q-VAINE) прокачивался через систему, которая включала: электродный узел 2, вентили 3, цилиндрическую кювету 4 объемом 125 см^3 и длиной 10 см с NaCl-окнами, расположенными на торцах. Время прокачки в ходе экспериментов могло варьироваться от нескольких секунд до десятков минут.

Использовались два варианта исполнения электродных узлов:

В одном варианте (рис. 1, а) узел 2 включал в себя два соосно установленных электрода из нержавеющей стали 5 и 6, образующих разрядный промежуток длиной $d = 4$ мм. При этом электрод 5 был высоковольтным, а электрод 6 имел ёмкостную развязку с землей. На высоковольтный электрод от источника (на рис. 1 не показан) подавались колоколообразные импульсы напряжения с длительностью по основанию $\sim 1,4$ мкс, частотой следования 53 кГц и амплитудным значением от 8,8 до 10 кВ. В этом режиме питания в промежутке d зажигался импульсный разряд и углекислый газ подвергался локальной обработке неравновесной плазмой в условиях ограниченного энерговклада.

В другом варианте (рис. 1, б) узел 2 включал в себя не один, а пять разрядных промежутков ($d = 4$ мм), образованных двумя электродами 5 и 6 в форме «елочки», выполненных из вольфрама. Шаг между разрядными промежутками составлял 6 мм. В этом случае также зажигается импульсный разряд, который в потоке газа проскакивает от первого промежутка (по направлению движения газа) ко второму

и т.д. В этом смысле данный тип разряда можно назвать «бегущим разрядом». Тем самым энергия, которая вводилась в один разрядный промежуток в варианте (а) в этом случае вводится распределенно через несколько промежутков, что дополнительно ограничивает локальный энерговклад в каждый из промежутков.

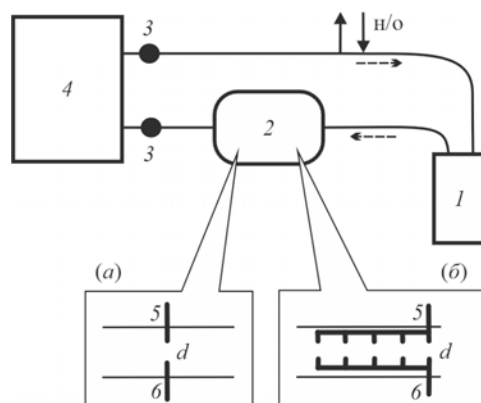


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – насос; 2 – электродный узел; 3 – вентили; 4 – кювета; 5, 6 – электроды (одиночные для варианта (а) и распределенные для варианта (б)). Сплошными стрелками показан напуск и откачка газов (н/о). Пунктирными стрелками показано направление циркуляции газа в установке. Пояснения в тексте

После плазменной обработки полученную смесь запирали в кювете 4 вентилями 3, кювету помещали в ИК-Фурье-спектрометр ФТ-801 (ООО НПФ «СИМЕКС») и регистрировали ИК-Фурье-спектры в диапазоне длин волн 1,7–21 мкм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведен ИК-Фурье спектр поглощения монооксида углерода, полученный после 10-секундной обработки потока углекислого газа (скорость прокачки 1,5 л/мин) для варианта электродного узла с бегущим разрядом. Для сравнения дан спектр из базы NIST. Пики поглощения в обоих случаях имеют максимумы на $\nu[\text{CO}] = 2117,9$ и 2176 см^{-1} . Интегрируя площадь под кривой для разных условий эксперимента и разных электродных узлов можно качественно сравнить производительность конверсии $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$.

Таким образом удалось установить следующее.

При длительной работе установки (от 1 до 10 мин) концентрация СО вначале возрастает, а затем падает. Это можно связать с тем, что при циклическом движении газовой среды происходит ее перегрев, вызывающий реакции обратной рекомбинации преобразованных компонент.

При кратковременной работе установки (10 с) поглощение в окрестности частот $\nu[\text{CO}]$ для варианта (а) в среднем на 30–40% сильнее, чем для варианта (б). То есть вариант (а) производительнее по монооксиду углерода. Возможное объяснение таково: бегущий разряд происходит поэтапно и, вероятно, проскок разряда с одновременной прокачкой смеси вызывает конверсию в первой паре электродов, а в окрестности последующих пар электродов вызывает обратную рекомбинацию образующихся на начальном этапе частиц.

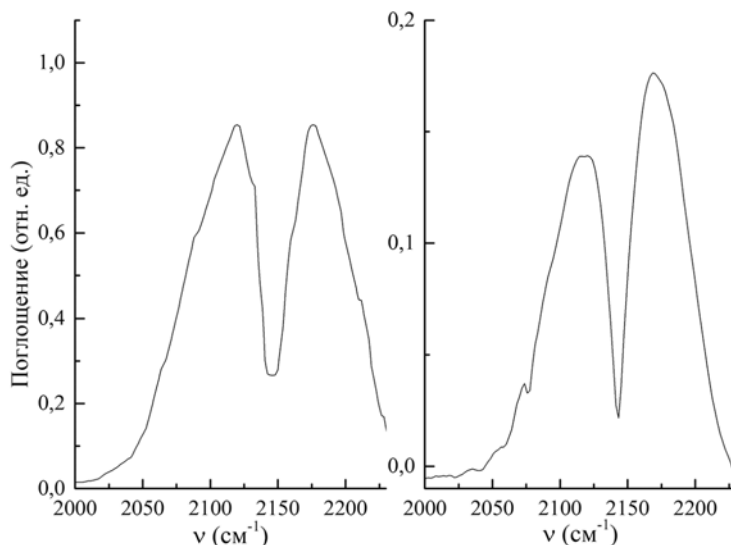


Рис. 2. ИК-Фурье спектр окиси углерода из базы NIST [8] (слева) и спектр, полученный в текущих экспериментах (справа). Пояснения в тексте

Полученные данные позволяют сделать предварительный вывод, о том, что вариант электродного узла с одной парой электродов эффективнее многоэлектродного узла на коротких временах плазменной обработки. Чтобы подкрепить этот вывод, в последующих экспериментах необходимо будет варьировать скорость прокачки (в текущих опытах она была фиксирована), расстояние между электродами в многоэлектродном узле. Кроме того, необходимой задачей является сравнение величин энерговкладов в газовую среду в различных режимах обработки. Это также позволит сравнить энергоэффективность предложенного подхода по сравнению с действием других установок, применяемых для плазменной обработки углекислого газа.

Заключение

С помощью ИК-Фурье спектроскопии показано, что в условиях ограничения энерговклада в плазму импульсного разряда происходит конверсия углекислого газа атмосферного давления в монооксид углерода. При коротких временах обработки вариант электродного узла с двумя электродами обеспечивал лучшую конверсию, чем вариант с несколькими разрядными промежутками. Для уточнения полученных данных и выявления наиболее эффективного режима конверсии необходимо провести серию дополнительных исследований.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках госзадания ИСЭ СО РАН, проект № FWRM-2021-0014.

Список литературы

1. *Advances in CO₂ utilization: From Fundamentals to Applications* / Eds. G.-L. Zhang, A. Bogaerts, J.-Y. Ye, Ch.-J. Liu. Singapore: Springer Nature Singapore, 2024. Green Chemistry and Sustainable Technology. DOI: 10.1007/978-981-99-8822-8.
2. Pietanza L.D., Guaitella O., Aquilanti V., Armenise I., Bogaerts A., Capitelli M., Colonna G., Guerra V., Engeln R., Kostova E., Lombardi A., Palazzetti F., Silva T. Advances in non-equilibrium CO₂ plasma kinetics: a theoretical and experimental review // *The European Physical Journal D*. 2021. V. 75, Iss. 9. 237. DOI: 10.1140/epjd/s10053-021-00226-0.
3. Snoeckx R., Bogaerts A. Plasma technology – a novel solution for CO₂ conversion? // *Chemical Society Review*. 2017. V. 46, Iss. 19. P. 5805–5863. DOI: 10.1039/c6cs00066e.
4. Yin Y.-X., Yang T., Li Zh., Devid E., Auerbach D., Kleyn A.W. CO₂ conversion by plasma: how to get efficient CO₂ conversion and high energy efficiency // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23, Iss. 13. P. 7974–7987. DOI: 10.1039/d0cp05275b.
5. Лебедев Ю.А., Шахатов В.А. Разложение CO₂ в барьерном разряде атмосферного давления // *Успехи прикладной физики*. 2022. Т. 10, № 2. С. 109–131. DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-2-109-131.
6. Sosnin E.A., Naidis G.V., Tarasenko V.F., Skakun V.S., Panarin V.A., Babaeva N.Yu. On the Physical Nature of Apokampic Discharge // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2017. V. 125, Iss. 5. P. 920–925. DOI: 10.1134/S1063776117100168.
7. Sosnin E.A., Naidis G.V., Tarasenko V.S., Skakun V.S., Panarin V.A., Babaeva N.A., Baksht E.Kh., Kuznetsov V.S. Apokamps produced by repetitive discharges in air // *Physics of Plasmas*. 2018. V. 25, Iss. 8. 083513. DOI: 10.1063/1.5038099.
8. *Carbon monoxide* // NIST Data. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C630080&Type=IR-SPEC&Index=1>. (дата обращения: 25.05.2025).

E.A. Sosnin, V.A. Panarin, V.S. Skakun, D.A. Sorokin. Conversion of CO₂ to CO in a pulse discharge with limited energy storage.

The paper verifies the assumption that limiting the energy input into the plasma of a spark discharge ensures the conversion of carbon dioxide into CO. Two options were used for this: 1) a spark gap circuit in which one electrode was high-voltage and the other had a capacitive decoupling with grounding ($\sim 2-3$ pF); 2) a capacitive decoupling circuit in which several discharge gaps served as a load, which provided a distributed mode of energy input from a single power source. In both variants, the supply of carbon dioxide at atmospheric pressure to the discharge gaps provided partial conversion of CO₂ → CO, which was recorded on the FTIR spectra of the mixtures obtained. A qualitative conclusion has been made that the first processing option provides a more efficient conversion.