

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Ибраев Р.Б.¹, Мамонова Т.Е.²

¹*Томский политехнический университет, аспирант, e-mail: rbi1@tpu.ru*

²*Томский политехнический университет, к.т.н., доцент, e-mail: rbi1@tpu.ru*

Введение

В связи с растущим беспокойством по поводу выбросов парниковых газов и изменения климата, значительное внимание уделяется процессам конверсии газов для получения полезных продуктов или очистки воздуха [8]. Передовые технологии конверсии газов стали ключевым подходом к решению проблемы загрязнения воздуха и улучшению энергоэффективности в процессах очистки. Результаты исследований в этой области могут быть применены в различных отраслях промышленности, таких как энергетика, химическая промышленность, металлургия и другие, что делает данную тему актуальной и востребованной [10].

Так, управление качеством воздуха для обеспечения безопасной среды обитания в условиях полной изоляции является одной из самых существенных проблем в функционировании систем жизнеобеспечения в космических кораблях или на подводных лодках. В сфере химической технологии поиск эффективных и устойчивых методов переработки газа также представляет собой важнейшее направление исследований. Целью работы является анализ существующих методов конверсии газа с акцентом на потенциал, который появляется благодаря интеграции подходов, основанных на плазме, которые позволят выработать новые варианты использования с учетом ее уникальных свойств.

На примере ряда разработанных способов очистки воздуха, а также конверсии углекислого газа с использованием плазменных технологий, были выделены преимущества каждого с учетом цели применения, энергоэффективности и специфики работы установок. Также был выделен способ, на основе которого будет создана математическая модель и проведены ряд экспериментов [6].

Описание алгоритма

Методы конверсии газа основаны на процессах преобразования газообразных веществ в продукты, которые можно использовать в дальнейшем для переработки, утилизации, в качестве топлива или другого материала в производстве. Преобразование газа с помощью плазмы включает в себя ряд методов, в которых плазма используется как эффективный инструмент создания химических реакций. Одним из таких методов является плазменный риформинг, который включает преобразование углеводородных газов, таких как метан или природный газ, в ценные продукты, такие как водород, монооксид углерода и другие синтетические газы [5]. Плазменная конверсия CO₂ может быть достигнута несколькими путями, включая плазменно-каталитические реакции плазменный электролиз и плазменный фотокатализ. В этих процессах используется реактивная природа плазмы для расщепления молекул CO₂ и образования необходимых соединений, таких как монооксид углерода, метан или даже более ценные химические вещества, такие как метанол [4].

Рассмотрим способ разложения углекислого газа с помощью сверхвысокочастотного плазменного разряда. В таком способе предлагается технология утилизации газов путем разложения молекул в неравновесной плазме сверхвысокочастотного разряда [5]. Эта инновационная методология основана на распаде молекул CO₂ в неравновесном плазменном разряде, возникновение которого облегчается и поддерживается мощным излучением, испускаемым высокочастотным гиротроном. Экспериментальные испытания на стенде продемонстрировали высокую скорость разложения CO₂, превышающую 30 %, в сочетании с энергоэффективностью примерно 10 %, что превосходит преобладающие мировые стандарты. Этот метод использует энергию электронов для разрушения молекул, позволяя процессу разложения разворачиваться при сравнительно более низких температурах газа [12].

В экспериментальном стенде с помощью гиротрона проводилось разложение углекислого газа. Для этого использовалось непрерывное сфокусированное микроволновое излучение мощностью до 5 кВт и на частоте 24 ГГц. Такой эксперимент проводился на двух кондициях: на потоке чистого углекислого газа, так и смеси углекислого газа с аргоном при атмосферном давлении. При таком СВЧ-нагревании образовалась неравновесная плазма, которая имела температуру электронов не менее 4000–8000 К и температуру газа на уровне 2000–3500 К. Как раз такие значения позволяют проводить разложение CO₂ при атмосферном давлении.

Основным преимуществом такого способа является высокая энергетическая эффективность, если сравнивать с традиционной термической диссоциацией, где газ и электроны должны быть одинаковых температур, через приведение к равновесным условиям. В данном случае инновационные гиротроны, разработанные в ИПФ РАН, позволяют корректно установить необходимые параметры плазмы. Именно гиротроны являются мощными источниками электромагнитного излучения сантиметрового и миллиметрового спектра длин волн [15].

Следующий способ использует принципы каталитического гидрирования углекислого газа с использованием плазмы до высших углеводородов, в которых происходит преобразование CO₂ в топливо и химические вещества через плазменно-каталитический процесс гидрирования CO₂ до углеводородов C₂+ при низкой температуре и атмосферном давлении в реакторе с насадочным слоем диэлектрического барьерного разряда (DBD). Плазма без катализатора производит в основном CO (селективность более 80 %), тогда как CH₄ становится основным продуктом, когда плазма сочетается с Co-катализатором на носителе из оксида алюминия. При изменении конфигурации слоя катализатора в зоне плазменного разряда, можно селективно производить больше углеводородов C₂+. CO₂ 74 % достигается при работе при температуре печи 25 °С и плазме DBD мощностью 10 Вт. Обсуждаются возможная природа образования C₂+ и значение конфигурации слоя катализатора.

На рис. 1, а показаны конверсия углекислого газа и селективность продукта при гидрировании при различных режимах работы, включая использование только катализатора, только плазму и плазменный катализатор, работающий при температуре печи 25 °С. Как и ожидалось, как кобальтовый катализатор (15Co), так и носитель из оксида алюминия термически неактивны при комнатной температуре. Сама по себе плазма инициирует гидрирование в мягких условиях с CO в качестве основного продукта (селективность более 80 %). Сочетание кобальтового катализатора (15Co) с плазмой существенно меняет распределение продуктов: селективность по метану существенно возрастает с 3 % до 45 %, а селективность по CO снижается до 38 %. Кроме того, образуется небольшое количество углеводородов C₂+ (селективность около 3 %).

На рис. 1, б показано влияние повышения температуры печи до 250 °С на получение количества углеводородов C₂+. В условиях термической реакции на катализаторе 15Co конвертируется около 45 % CO₂, причем основным продуктом является метан (селективность 83 %), а также следы углеводородов C₂+ (<1 %). На катализаторе 15Co в плазме наблюдается значительное увеличение конверсии CO₂ (63 %) и селективности по метану (81 %). Что еще более важно, селективность по углеводородам C₂+ увеличивается с 3 % до 7 % [13].

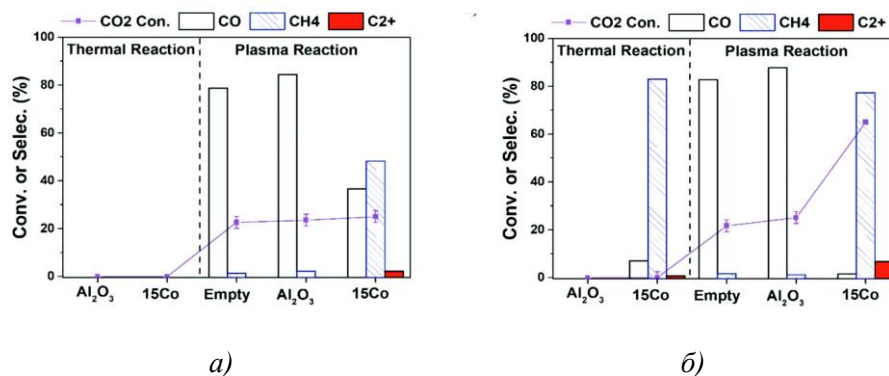


Рис. 1. Диаграмма конверсии и селективности в зависимости от типа реакции

В способе очистки воздуха с использованием барьерного разряда в воздухе неизолированные электроды (лопасти, установленные под тупым углом к потоку очищаемого воздуха) газоразрядной ячейки расположены между плоскими изолированными электродами. Они предназначены для отклонения потока очищаемого воздуха к поверхности изолированного электрода в зону образования барьерного разряда и снабженные шипами для образования неоднородностей электрического поля, необходимых для образования барьерного разряда между изолированными и изолированными электродами [20].

Во множестве существующих разработок существует проблема: наличие «мертвых зон» внутри газоразрядной ячейки, где не образуется разрядов в воздухе, которые являются обязательным условием его очистки от загрязнений.

В системах газоразрядной очистки воздуха применяются газоразрядные ячейки различной конструкции, в которых используются несколько видов электрического разряда в газах: барьерный, стримерный, коронный. При этом наиболее эффективным разрядом для очистки воздуха является барьерный разряд. Однако этот вид разряда имеет особенность: он распространяется на небольшую высоту (1-4 мм) над поверхностью изолированного электрода и не способен «перекрыть» собой большие пространства между электродами, необходимые для промышленной очистки воздуха. Для решения этой задачи предлагается использовать лопасти, установленные между изолированными электродами и направляющие поток очищаемого газа к поверхности изолированного электрода, на которой образуется барьерный разряд. Данные лопасти установлены под тупым углом к направлению потока воздуха. При этом стоит понимать, что углы близкие к 90 будут повышать аэродинамическое сопротивление газоразрядной ячейки и увеличивать энергозатраты на прокачку воздуха, а углы близкие к 180° не способны направить поток очищаемого воздуха в зону образования барьерного разряда. В частных вариантах исполнения заявленного технического решения, лопасти установлены примерно под углом 135° к потоку воздуха. Лопасти, установленные между изолированными электродами, должны быть снабжены шипами, необходимыми для создания неоднородностей электрического поля, требуемых для создания разрядов в воздухе при подаче высоковольтного напряжения питания на электроды газоразрядной ячейки.

Также описывается способ декарбонизации воздуха с помощью плазменного пиролиза. Рассматриваемая система основана на методе разложения углекислого газа при помощи плазменного пиролиза и предназначена для решения задач по декарбонизации воздушной смеси.

Для исследования процесса декарбонизации воздушной смеси был создан стенд, выполненный с использованием: ионизатора, инфракрасных датчиков CO₂, ряда конструктивных элементов, а также средств автоматизации [9].

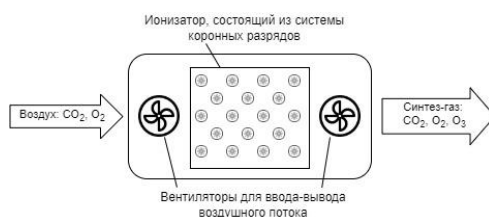


Рис. 2. Функциональная схема установки декарбонизации воздуха

Для рассмотрения эффективности процесса ионизации были проведены и проанализированы ряд экспериментов, которые проводились в одинаковых условиях и в некотором объеме, изолированном от внешней среды. В результате нами была получена математическая модель для расчета изменения концентрации углекислого газа при действии ионизатора в изолированном объеме. В качестве независимых параметров системы были выбраны: объем воздушной смеси (литр), скорость протекания воздушной смеси сквозь активную зону ионизатора (литр/мин), время (мин), концентрация углекислого газа (%), эффективность работы ионизатора (% конвертированного газа). Таким образом, была получена следующая зависимость, которая отражает изменение концентрации углекислого газа в составе воздушной смеси за единицу времени:

$$C_i = \frac{C_{i-1}(V-S) + C_{i-1}S(1-M)}{V},$$

где C_{i-1} – концентрация углекислого газа на предыдущем цикле итерации; V – объем воздушной смеси, литр; S – скорость протекания воздушной смеси, литр/мин; M – эффективность работы ионизатора, i – цикл итерации.

Результаты моделирования процесса на 20-минутном промежутке времени, а также результаты реальных измерений почти полностью идентичны, что подтверждает актуальность модели. Измерения проводились в диапазоне концентраций CO₂, критичной для жизнедеятельности человека.

Заключение

Технологии конверсии газа, особенно с использованием плазмы, обладают огромным потенциалом в различных областях: вредные загрязнители и летучие органические соединения могут быть эффективно отделены и преобразованы в менее токсичную форму, способствуя улучшению качества воздуха и здоровья человека. Кроме того, конверсия газа играет жизненно важную роль в процессах обезуглероживания, улавливания и преобразования парниковых газов в ценные продукты или их безопасного хранения, тем самым смягчая воздействие изменения климата.

Пиролиз может применяться для термического разложения органических материалов, что приводит к производству ценных продуктов, таких как биоуголь и синтетический газ. Это позволяет использовать отходы и ресурсы биомассы, повышая эффективность использования ресурсов и снижая зависимость от ископаемых видов топлива.

Кроме того, технологии конверсии газа способствуют переходу к возобновляемым источникам энергии путем преобразования таких газов, как метан, в синтетические газы, такие как водород и монооксид углерода, которые можно в дальнейшем использовать для производства энергии или в качестве сырья для химической промышленности. Это способствует более устойчивому и диверсифицированному энергетическому портфелю, снижая зависимость от традиционных ископаемых видов топлива.

После анализа более десятка способов, можно сделать вывод о том, что плазменные технологии будут расширенно применяться в дальнейшем для повышения энергоэффективности и показателей производства вторичных продуктов из углеводорода.

По ключевым преимуществам способов конверсии CO₂ можно выделить:

1. Проведение экспериментов на распад CO₂ не требует создания пониженного давления с помощью дорогостоящего вакуумного оборудования;
2. Оптимизация катализаторов, используемых с плазмой, позволяет увеличить показатели гидрирования CO₂ до высших углеводородов.

Для исследования системы управления будет создана математическая модель в программном комплексе Comsol Multiphysics с использованием модулей моделирования плазменных процессов.

Список использованных источников

1. Christine Dobslaw, Bernd Glocker. Plasma Technology and Its Relevance in Waste Air and Waste Gas Treatment. – 2020. – URL: <https://www.mdpi.com/2071-1050/12/21/8981>
2. Kotelev M., Gushin P., Nesterov E. & others. Plasma-chemical conversion of carbon dioxide to carbon monoxide. Bashkir Chemical Journal. – 2010. – № 3. – С. 175–178.
3. N. Salahudeen, A.A. Rasheed, A. Babalola, A.U. Moses. Review on technologies for conversion of natural gas to methanol. – 2022. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1875510022004310>
4. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии: руководство для инженеров. – СПб: Изд-во Политехнического университета, 2008. – С. 406.
5. Леонов С.В., Жгута В.А., Сладков М. Разработка системы декарбонизации воздуха с применением технологии плазменного пиролиза. 2022. Энергетические системы. – 2022. – № 1. – С. 1-4.
6. Юрьева А.В., Ковальчук А.Н. Введение в плазменные технологии и водородную энергетику // Издательство Томского политехнического университета. – 2014. – С. 15–30.
7. D. Mansfeld, S. Sintsov, N. Chekmarev, A. Vodopyanov. Conversion of carbon dioxide in microwave plasma torch sustained by gyrotron radiation at frequency of 24 GHz at atmospheric pressure. 2020. – URL: <https://ipfran.ru/institute/news/2020-06-16-co2>
8. Jiajie Wang, Mohammad S. AlQahtani, Xiaoxing Wang, Sean D. Knecht, Sven G. Bilén, Chunshan Song and Wei Chu. One-step plasma-enabled catalytic carbon dioxide hydrogenation to higher hydrocarbons: significance of catalyst-bed configuration. – 2021. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/GC/D0GC03779F>
9. Стегленко А. Способ очистки воздуха с использованием барьерного разряда в воздухе. – 2018. – URL: <https://www.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=8b31162ab8a8dad61bbbd52d65bc4fc1>
10. Зосимов А. Способ очистки углеводородсодержащего газа от серосодержащих соединений и установка для его осуществления. 2020. – URL: <https://www.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=83756078b5969a71725ebf94036e968a>
11. Потгитер Деон Дж., Лофтин М. О. (Us), Станционе Т., Браун Дж. С. Устройство и способ индуцируемой микроволнами плазменной очистки генераторного газа. – 2014. – URL: <https://www.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=56447dde5f8ba3ded81f70434a7aa8a>
12. Голиков Н. Установка плазменно-центробежной очистки воздуха. – 2019. – URL: <https://www.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=ae754aa8a6eff8ebc681c4bc6f7e5473>