

## Хроматографическое исследование СВЧ-разряда в жидком нефрасе с барботированием $\text{CO}_2$

Т. С. Батукаев, И. В. Билера, Г. В. Крашевская, Ю. А. Лебедев, Н. А. Назаров

*Задача разложения  $\text{CO}_2$  является одной из составляющих проблем, связанных с глобальным потеплением. Одним из перспективных направлений является использование низкотемпературной плазмы. Для этих целей применяются разные типы разрядов. СВЧ-разряд в жидких углеводородах в этих задачах не исследован. В настоящей работе приведены первые результаты по исследованию продуктов СВЧ-разряда в жидком Нефрасе С2 80/120 (нефтяной растворитель, смесь легких углеводородов с температурой кипения от 33 до 205 °С) при введении в разрядную зону  $\text{CO}_2$ . Основными продуктами являются  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ . В продуктах не обнаружено кислорода. Это может объясняться его связыванием с водородом и метаном, которые образуются при разложении нефраса. Показано, что степень разложения  $\text{CO}_2$  достигает 70 %.*

**Ключевые слова:** СВЧ-разряд в жидких углеводородах, разложение  $\text{CO}_2$ , хроматография продуктов разряда, получение водорода.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-25-29

### Введение

В последние годы большое внимание уделяется проблеме глобального потепления. Одна из частей этой проблемы связана с выбросами  $\text{CO}_2$  в атмосферу Земли. Выбросы  $\text{CO}_2$ , возникающие в результате сжигания ископаемого топлива (угля, природного газа и нефти) в энергетике и транспорте негативно влияют на жизнедеятельность человека. Актуальной проблемой, решаемой многими исследова-

телями, является проблема уменьшения эмиссии и утилизации  $\text{CO}_2$ . Один из путей решения проблемы состоит в использовании  $\text{CO}_2$  в качестве исходного сырья для получения полезных продуктов, в частности, для промышленного производства синтетических топлив и химических продуктов [1–6].

Другой путь – разложение  $\text{CO}_2$ . В настоящее время проводится множество исследований по технологиям энергоэффективного преобразования  $\text{CO}_2$ , таким, как термический катализ, электрокатализ, фотокатализ, биоэлектрокатализ и др. (например, [7, 8]). Среди них особое место занимает метод плазмохимического разложения  $\text{CO}_2$  с помощью слабоионизированной низкотемпературной плазмы газовых разрядов и гибридные методы с одновременным использованием плазмы и каталитических/фотокаталитических материалов [9–14].

Для разложения  $\text{CO}_2$  используются различные типы газовых электрических разрядов: разряды постоянного тока. ВЧ-, СВЧ-разряды, барьерный разряд. Практически отсутствуют сведения о таких процессах, реализованных в СВЧ-разряде в жидких углеводородах [15].

Батукаев Тимур Саидемиевич<sup>1</sup>, аспирант.

Билера Игорь Васильевич<sup>1</sup>, в.н.с., к.х.н.

Крашевская Галина Витальевна<sup>1,2</sup>, доцент, к.ф.-м.н.

Лебедев Юрий Анатольевич<sup>1</sup>, гл.н.с., д.ф.-м.н.

E-mail: lebedev@ips.ac.ru

Назаров Нурлан Алекберович<sup>1</sup>, студент.

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук.

Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 29.

<sup>2</sup> Национальный ядерный исследовательский университет (МИФИ).

Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2022 г.

© Батукаев Т. С., Билера И. В., Крашевская Г. В., Лебедев Ю. А., Назаров Н. А., 2022

В то же время, этот разряд обладает рядом достоинств применительно к процессу разложения  $\text{CO}_2$ . Во-первых, разряд окружен жидкостью с температурой, не превышающей температуру кипения жидкости, пары которой поступают в разряд. Это обеспечивает высокую скорость закалки продуктов (в случае разложения  $\text{CO}_2$  это важно для подавления обратной реакции, ведущей к образованию  $\text{CO}_2$ ). Во-вторых, известно, что добавление водорода и метана в разряд с  $\text{CO}_2$  ведет к удалению образовавшегося кислорода и к увеличению степени разложения  $\text{CO}_2$  [16]. Именно эти продукты нарабатываются в СВЧ-разрядах в жидких углеводородах [15]. Все это вызывает интерес к проведению экспериментов по разложению  $\text{CO}_2$  в СВЧ-разряде в жидких углеводородах.

Основное внимание в настоящей работе уделяется описанию первых результатов исследования состава газовых продуктов, образованных в СВЧ-разряде в жидком нефтяном растворителе (нефрас) при барботировании  $\text{CO}_2$ .

### Экспериментальная установка

Используемая в работе экспериментальная установка (рис. 1) подробно описана в

[17, 18]. Она была разработана для получения и исследования СВЧ-разряда (2,45 ГГц, падающая мощность 50–2500 Вт) в жидких углеводородах. Разрядная секция представляет собой переход от прямоугольного волновода к коаксиальному волноводу, центральный проводник которого служит антенной для ввода микроволновой энергии в реактор. Разряд создавался в жидкости у торца антенны в кварцевом реакторе (диаметр 55 мм), помещенном в защитный медный экран (период решетки 0,5 мм, толщина проволоки 0,13 мм). Выходящая в реактор антенная часть выполнена из трубки из нержавеющей стали диаметром 2,0 мм, через которую в область разряда подавались газы. Давление над поверхностью жидкости равнялось атмосферному давлению. Установка позволяет исследовать спектры излучения разряда с разрешением во времени (стрибируемый спектрограф AvaSpec-3628 с спектральным разрешением 1 нм), изменение во времени интегрального излучения разряда (фотодиод видимого света BS520), визуализировать разряд с помощью 9-ти кадровой наносекундной видеокамеры K-011. Все устройства синхронизированы с моментом зажигания разряда с помощью оптического датчика синхронизации.

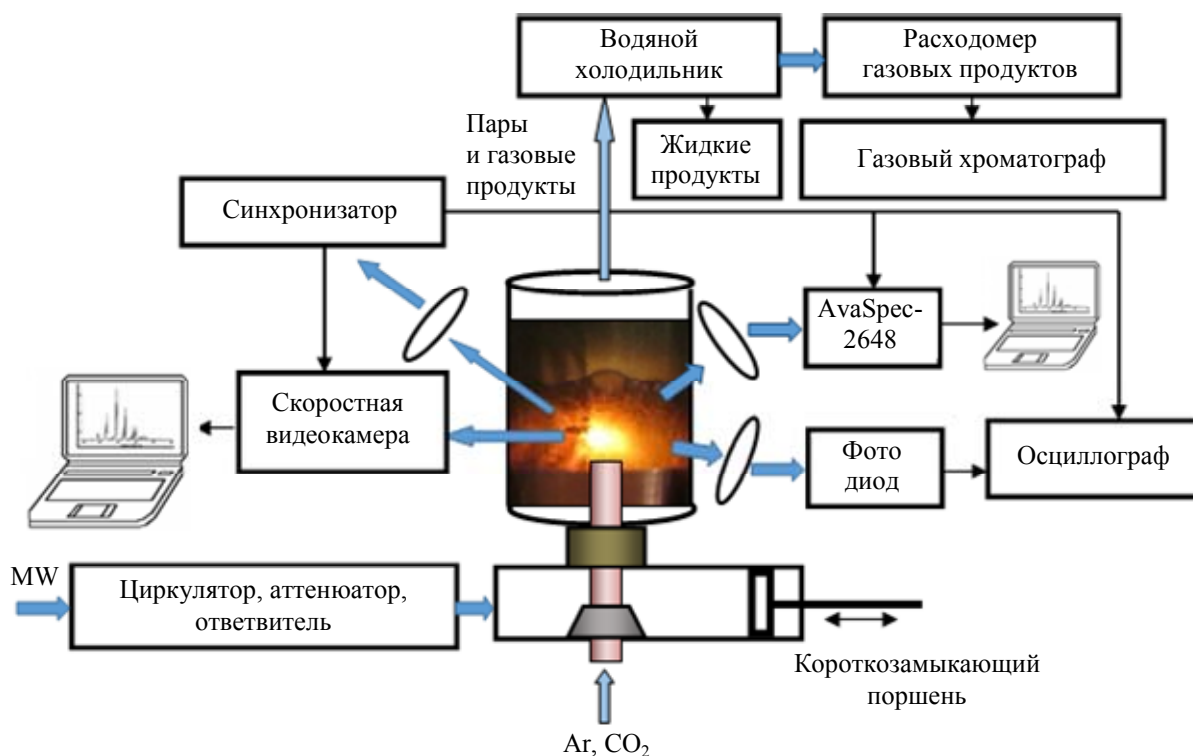


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Измерения проводились с использованием нефтяного растворителя Нефрас С2 80/120 в качестве жидкой среды. Нефтяной растворитель Нефрас С2 80/120 представляет собой смесь легких углеводородов с температурой кипения от 33 до 205 °С. Этот растворитель можно рассматривать как представитель неполярных жидких углеводородов ( $C_nH_{2n+2}$ ). Наше предыдущее исследование показало, что спектры излучения и состав основных газовых продуктов в Нефрасе такие же, как и для других неполярных углеводородов [15]. Отметим, что неполярные углеводороды прозрачны в видимом диапазоне длин волн, что важно для проведения оптических измерений, которые являются практически единственным методом диагностики таких разрядов. В процессе горения разряда в углеводородах в жидкости появляются твердые частицы, что снижает ее прозрачность и ограничивает время длительного существования разряда.

Для подавления процесса сажеобразования эксперименты проводились с барботированием аргона через канал в антенне. В экспериментах поток аргона смешивался с  $CO_2$ . Расход газовой смеси был постоянным и равным 0,6 л/мин, концентрация  $CO_2$  в смеси 10 и 5 %.

Для отделения продуктов плазмохимических реакций от испарившегося углеводорода использовался водяной охладитель. С помощью расходомера контролировали скорость потока исходной газовой смеси и скорость потока газовой смеси при горении разряда.

Содержание  $CO_2$  в исходной смеси, а также состав основных газовых продуктов на выходе из реактора с разрядом определяли хроматографическим анализом. Проведенные ранее исследования показали, что основными газообразными продуктами СВЧ-разряда в широком классе жидких углеводородах являются  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  и  $CH_4$  [15]. Остальные продукты содержатся в следовых количествах. Поскольку предполагается изучение разложения  $CO_2$ , газовая смесь может содержать  $CO_2$ ,  $CO$  и  $O_2$ . Все эти компоненты определяли на портативном газовом хроматографе с обратной продувкой ПИА (НПФ МЭМС, Россия) с двумя хроматографическими колонками с адсорбентами Hayesep N и молекуляр-

ными ситами 13X. В качестве газа-носителя использовался аргон.

Степень разложения  $CO_2$   $\alpha(\%)$  определяется формулой:

$$\alpha(\%) = \left( 1 - \frac{Q^{CO_2}(\text{ВЫХ})}{Q^{CO_2}(\text{ВХ})} \right) \times 100 \%,$$

где  $Q^{CO_2}(\text{ВХ})$  и  $Q^{CO_2}(\text{ВЫХ})$  – скорости потока  $CO_2$  [ $см^3/мин$ ] на входе и выходе реактора.

### Результаты и обсуждение

Хроматографический анализ продуктов на выходе реактора показал, что основными компонентами смеси являются  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ . В продуктах не обнаружено кислорода.

На рис. 2, 3 приведены зависимости степени разложения  $CO_2$  от падающей СВЧ-мощности и зависимость объемной скорости потока  $H_2$  на выходе реактора от падающей мощности при разных исходных концентрациях  $CO_2$  в смеси. Видно, что степень разложения  $CO_2$  растет с увеличением падающей СВЧ-мощности и при уменьшении концентрации  $CO_2$  на входе реактора. Видно также, что скорость образования  $H_2$  увеличивается по мере уменьшения концентрации  $CO_2$  в смеси на входе реактора. Совместно с фактом отсутствия кислорода в смеси газов на выходе реактора это может быть объяснено расходом образовавшегося в разряде водорода в реакциях с кислородом, образовавшимся при разложении  $CO_2$ . Это согласуется с результатами [16].

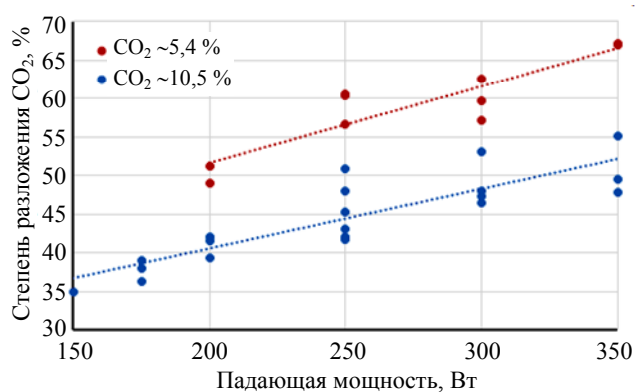


Рис. 2. Зависимость степени разложения  $CO_2$  от падающей СВЧ-мощности при разных исходных концентрациях  $CO_2$  в смеси

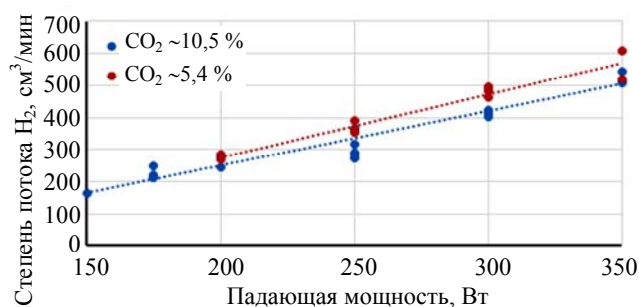


Рис. 3. Зависимость объемной скорости потока  $H_2$  на выходе реактора от падающей мощности при разных исходных концентрация  $CO_2$  в смеси

### Заключение

В результате хроматографического исследования газовых продуктов на выходе реактора с СВЧ-разрядом в жидком нефрасе при барботировании  $CO_2$  показано, что степень разложения  $CO_2$  достигает 70 %. Первые эксперименты показали перспективность применения такого метода для разложения  $CO_2$ .

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. Song C. S. // Catal. Today. 2006. Vol. 115. P. 2.
2. Centi G., Perathoner S. // Catal. Today. 2009. Vol. 148. P. 191.

3. Omae I. // Coord. Chem. Rev. 2012. Vol. 256. P. 1384.
4. Dimitriou I., Garcia-Gutierrez P., Elder R. H., Cuellar-Franca R. M., Azapagic A., Allen R. W. K. // Energy Environ. Sci. 2015. Vol. 8. P. 1775.
5. Pardia B., Iniyan S., Goic R. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2011. Vol. 15. P. 1625.
6. Thirugnanasambandam M., Iniyan S., Goic R. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2010. Vol. 14. P. 312.
7. Centi G., Quadrelli E. A., Perathoner S. // Energy Environ. Sci. 2013. Vol. 6. P. 1711.
8. Aresta M., Dibenedetto A., Angelini A. // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 1709.
9. Bogaerts A., Koz'ak T., van Laer K., Snoeckx R. // Faraday Discuss. 2015. Vol. 183. P. 217.
10. Snoeckx R., Bogaerts A. // Chemical Society Reviews. 2017. Vol. 46. P. 5805.
11. Trenchev G., Nikiforov A., Wang W., Kolev St., Bogaerts A. // Chemical Engineering Journal. 2019. Vol. 362. P. 830.
12. George Adwek, Shen Boxiong, Craven Michael, Wang Yaolin, Kang Dongrui, Wu Chunfei, Tu Xin // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. Vol. 135. P. 109702.
13. Lebedev Yu. A., Shakhmatov V. A. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2022. Vol. 95. P. 1.
14. Лебедев Ю. А., Шахматов В. А. // Успехи прикладной физики. 2022. Т. 10. С. 109.
15. Lebedev Yu. A. // Polymers. 2021. Vol. 13. P. 1678.
16. Aerts R., Snoeckx R., Bogaerts A. // Plasma Process. Polym. 2014. Vol. 11. P. 985.
17. Lebedev Yu. A., Krashevskaya G. V., Batukaev T. S., Epstein I. L. // Plasma Processes Polym. 2021. Vol. 18. P. e2100051.
18. Lebedev Yu. A., Krashevskaya G. V., Batukaev T. S., Mikhaylyuk A. V. // Plasma Process. Polym. 2022. Vol. 19. P. e2100215.

PACS 52.80.Wg, 82.33.Xj

## Chromatographic study of microwave discharge in liquid Nefras with $CO_2$ bubbling

T. S. Batukaev<sup>1</sup>, I. V. Bilera<sup>1</sup>, G. V. Krashevskaya<sup>1,2</sup>, Yu. A. Lebedev<sup>1</sup>, and N. A. Nazarov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences  
29 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia  
E-mail: lebedev@ips.ac.ru

<sup>2</sup> National Research Nuclear University "MEPHI"  
31 Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russia

Received April 19, 2022

*The task of  $CO_2$  decomposition is one of the components of the problems associated with global warming. One of the promising directions is the use of low-temperature plasma. For these*

*purposes, different types of discharges are used. The microwave discharge in liquid hydrocarbons has not been studied in these problems. This paper presents the first results on the study of microwave discharge products in liquid Nefras C2 80/120 (petroleum solvent, a mixture of light hydrocarbons with a boiling point from 33 to 205 °C) when CO<sub>2</sub> is introduced into the discharge zone. The main products are H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO. No oxygen was found in the products. This can be explained by its binding with hydrogen and methane, which are formed during the decomposition of Nefras. It is shown that the degree of CO<sub>2</sub> decomposition reaches 70 %.*

*Keywords:* microwave discharge in liquid hydrocarbons, CO<sub>2</sub> decomposition, chromatography, hydrogen production.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-25-29

## REFERENCES

1. C. S. Song, Catal. Today **115**, 2 (2006).
2. G. Centi and S. Perathoner, Catal. Today **148**, 191(2009).
3. I. Omae, Coord. Chem. Rev. **256**, 1384 (2012).
4. I. Dimitriou, P. Garcia-Gutierrez, R. H. Elder, R. M. Cuellar-Franca, A. Azapagic, and R. W. K. Allen, Energy Environ. Sci. **8**, 1775 (2015).
5. B. Pardia, S. Iniyan, and R. Goic, Renew. Sustain. Energy Rev. **15**, 1625 (2011).
6. M. Thirugnanasambandam, S. Iniyan, and R. Goic, Renew. Sustain. Energy Rev. **14**, 312 (2010).
7. G. Centi, E. A. Quadrelli, and S. Perathoner, Energy Environ. Sci. **6**, 1711 (2013).
8. M. Aresta, A. Dibenedetto, and A. Angelini, Chem. Rev. **114**, 1709 (2014).
9. A. Bogaerts, T. Koz'ak, K. van Laer, and R. Snoeckx, Faraday Discuss. **183**, 217 (2015).
10. R. Snoeckx and A. Bogaerts, Chemical Society Reviews **46**, 5805 (2017).
11. G. Trenchev, A. Nikiforov, W. Wang, St. Kolev, and A. Bogaerts, Chemical Engineering Journal **362**, 830 (2019).
12. Adwek George, Boxiong Shen, Michael Craven, Yaolin Wang, Dongrui Kang, Chunfei Wu, and Xin Tu, Renewable and Sustainable Energy Reviews **135**, 109702 (2021).
13. Yu. A. Lebedev and V. A. Shakhatov, Russian Journal of Applied Chemistry **95**, 1 (2022).
14. Yu. A. Lebedev and V. A. Shakhatov, Usp. Prikl. Fiz. **10**, 109 (2022).
15. Yu. A. Lebedev, Polymers **13**, 1678 (2021).
16. R. Aerts, R. Snoeckx, and A. Bogaerts, Plasma Process. Polym. **11**, 985 (2014).
17. Yu. A. Lebedev, G. V. Krashevskaya, T. S. Batukaev, and I. L. Epstein, Plasma Processes Polym. **18**, e2100051 (2021).
18. Yu. A. Lebedev, G. V. Krashevskaya, T. S. Batukaev, and A. V. Mikhaylyuk, Plasma Process. Polym. **19**, e2100215 (2022).