

ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА (обзор)

© О. В. Голубев, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: olegolub@mail.ru; golubev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 15 апреля 2022 г.

После доработки 27 мая 2022 г.

Принята к публикации 20 июня 2022 г.

Проанализированы данные литературы по разложению CO₂ в условиях плазменного катализа. Применение катализатора позволяет значительно увеличить конверсию CO₂ и энергетическую эффективность процесса. В большинстве работ описывается разложение CO₂ в реакторе с барьерным разрядом, что связано с простотой конструкции такого типа реактора. Определены ключевые характеристики катализаторов, влияющие на эффективность разложения CO₂ в газовом разряде: наличие кислородных вакансий в структуре катализатора, а также основных центров в образце.

Ключевые слова: плазма; утилизация углекислого газа; плазменный катализ; плазмохимия

DOI: 10.31857/S0044461822050012, EDN: DIARUT

Введение

Интенсивное сжигание углеводородов для нужд промышленности приводит к значительному увеличению выбросов парниковых газов, в частности CO₂, что является причиной существенных изменений в атмосфере Земли, приводящих к глобальному потеплению на планете. С уверенностью можно заявить, что устранение негативного воздействия парниковых газов является одной из важнейших задач современной науки, в связи с этим превращение CO₂ в синтез-газ и ценные продукты нефтехимии с высокой добавленной стоимостью представляется одним из решений данной проблемы. Так, например, проводят превращение CO₂ в синтез-газ по реакции углекислотного риформинга метана. Еще одним направлением утилизации CO₂ является гидрирование с получением метана или метанола.

Для превращения молекул CO₂ в нефтехимическое сырье требуется подвод значительного количества

тепловой энергии для разрыва связей в исходных молекулах и смещения термодинамического равновесия. Для ускорения реакции и обеспечения селективности процесса используют катализаторы, которые при высокой температуре в присутствии одноуглеродных молекул могут дезактивироваться или подвергаться зауглероживанию. Снизить степень дезактивации катализатора можно при переходе к низкотемпературным способам активации молекул CO₂, в том числе электрохимической, фотохимической, биохимической активацией, а также активацией солнечной энергией [1–3]. Перспективным направлением в решении поставленных задач являются плазмохимические процессы, а именно проведение реакций в условиях низкотемпературной плазмы различных типов разряда.

Плазма является квазинейтральной системой, содержащей заряженные и нейтральные частицы: электроны, ионы, электронно- и колебательные возбужденные частицы, радикалы и атомы. Применительно

к плазмохимическим процессам рассматривают низкотемпературную плазму с температурой менее 10^5 К. Различают два типа плазмы — термическую и нетермическую (неравновесную) плазму. Термическая плазма находится в термодинамическом равновесии: температура электронов совпадает с температурой тяжелых частиц (температура газа), при этом температура газа достигает 3000–5000 К. Неравновесная плазма характеризуется низкой энthalпией, что позволяет проводить реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении: средняя энергия электронов в плазме может достигать 15 эВ, что достаточно для разрыва межатомных связей в молекулах [4].

Проведение каталитических процессов в среде низкотемпературной плазмы носит название плазменного катализа. В последнее десятилетие интерес к теме плазменно-каталитических технологий многократно возрос в связи с тенденцией к переходу на альтернативные источники энергии для проведения химических процессов и углерод-нейтральную энергетику в целом. Плазменный катализ — перспективная область исследований в энергетической и экологической сферах, в таких процессах, как, например, разложение летучих органических веществ [5–7], очистка воды [8–10], удаление NO_x [11–13], а также в нефтехимических, газохимических или смежных процессах: углекислотный риформинг метана [14–18], паровой риформинг метана [19–22], гидрирование

CO_2 [23], синтез NH_3 [24–26], пиролиз метана [27] и др. [28]. В данной работе основное внимание будет сфокусировано на плазменно-каталитическом воздействии в процессе превращения CO_2 без использования дополнительных реагентов, а именно процессе разложения CO_2 в среде плазмы, генерируемой в различных электрических разрядах.

Цель работы — систематизация данных литературы по теме плазменно-каталитического разложения CO_2 в различных типах разряда и определение ключевых характеристик катализаторов, которые влияют на активность в процессе разложения CO_2 .

Способы превращения CO_2 в продукты с добавленной стоимостью

Пионерской реакцией по превращению углекислого газа в ценные продукты можно считать каталитическую реакцию гидрирования CO_2 в метан (реакция Сабатье), открытую в конце XIX в. французским химиком Р. Sabatier [29]. С этого времени ведутся работы по переработке CO_2 с применением различных процессов, которые можно разделить на две большие группы [30]: процессы получения продуктов нефтехимической промышленности и полимеров и процессы получения синтетических топлив (рис. 1). Процессы получения продуктов нефтехимии подразделяют на два типа: продукты переработки CO_2 могут быть внедрены в действующие цепочки производства (по-

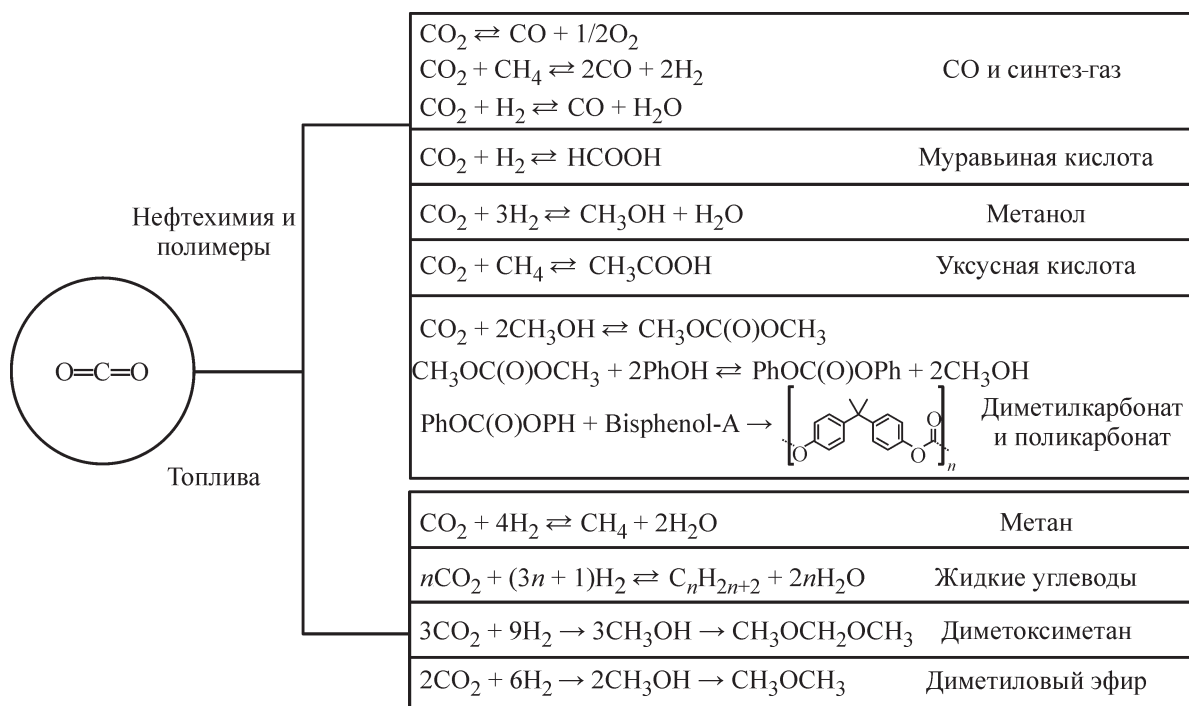


Рис. 1. Схема переработки углекислого газа по нефтехимическому и топливному вариантам.

лучение CO, метанола и их дальнейшая переработка) или CO₂ может выступать в качестве одноуглеродного фрагмента более сложных молекул — карбоновых кислот и органических карбонатов и поликарбонатов. Топливный вариант переработки углекислого газа предполагает получение таких продуктов, как метан, жидкие углеводороды и оксигенаты [31].

Процессы переработки CO₂ в ценные продукты с использованием плазмохимических и плазменно-каталитических процессов схожи с описанными выше процессами получения продуктов нефтехимии и топлив. Так, в среде плазмы проводят процессы гидрирования CO₂ [23, 32, 33] с образованием CO, CH₄ и оксигенатов; углекислотный риформинг метана с получением синтез-газа, оксигенатов и олефинов [34, 35]; разложение CO₂ с выделением CO и O₂.

Прямое разложение CO₂ до CO и O₂ затруднено при температуре ниже 2000°C. При высокой температуре преодолеваются термодинамические ограничения, однако возрастает скорость обратной реакции. Образование CO₂ из CO и O₂ ограничивает степень разложения CO₂.



Для разложения CO₂ до CO в отсутствие катализатора используют различные источники плазмы. Наиболее часто разложение проводят в реакторах с барьерным разрядом [36–38], сверхвысокочастотным разрядом [39–41] и дуговым разрядом [42, 43]. При плазмохимическом разложении углекислого газа часто достигается компромисс между конверсией CO₂ и энергетической эффективностью процесса. Под конверсией подразумевается следующее соотношение:

$$\alpha(\%) = \frac{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}} - v(\text{CO}_2)_{\text{на выходе}}}{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $v(\text{CO}_2)$ — количество газа на входе и выходе из реактора.

Энергетическая эффективность определяется соотношением

$$\eta(\%) = \frac{\alpha(\text{CO}_2)G(\text{CO}_2)\Delta H_{298 \text{ К}}^\circ}{P} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $\alpha(\text{CO}_2)$ — конверсия углекислого газа; $G(\text{CO}_2)$ — скорость подачи газа (моль · с⁻¹); $\Delta H_{298 \text{ К}}^\circ$ — энергия разрыва связи C=O, составляющая 283 кДж · моль⁻¹; P — мощность разряда (кВт).

Разработка новых конструкций реакторов позволяет одновременно повысить энергоэффективность

и конверсию CO₂. Комбинация плазмы с катализатором — еще один путь к увеличению ключевых показателей процесса.

Взаимодействие плазма–катализатор

В настоящее время в русскоязычной литературе не существует устоявшегося понятия, относящегося к катализу в плазме. Так, в монографии [44] под эффектом плазменного катализа подразумевается ускорение химической реакции под воздействием плазмы. В этом контексте плазма выступает не в качестве источника энергии, а в качестве катализатора, хотя и разделить эти два воздействия представляется довольно сложной задачей. В настоящем обзоре к плазменно-каталитическим процессам мы будем относить реакции в газовых разрядах в присутствии гетерогенных наполнителей, схожих с традиционными каталитическими системами.

Преимуществом плазменно-каталитического метода (в сравнении с термокаталитическим) является проведение процесса при более низкой температуре, что способствует более высокой степени адсорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора. При этом плазма является источником высокоэнергетических электронов, радикалов, а также тепловой энергии [45]. Низкотемпературная плазма может приводить к изменению свойств катализатора, например, изменять его кислотно-основные свойства, увеличивать дисперсность нанесенных металлов, варьировать структуру наночастиц металлов и взаимодействие металл–носитель [46, 47]. Кроме того, физико-химические свойства поверхности катализатора могут изменяться вследствие непрерывной бомбардировки высокоэнергетическими электронами и реагирующими частицами, образующимися в плазме (радикалы, ионы). Это приводит к модифицированию катализатора: окислению [48], восстановлению [49], перераспределению активных компонентов по поверхности катализатора [50], образованию дефектов в кристаллической решетке.

В то же время присутствие катализатора в зоне разряда может влиять и на физические свойства плазмы. Сообщается, что в закрепленном слое катализатора или инертного сегнетоэлектрического (ферроэлектрического) материала на границах гранул или сферических частиц возникает локальное увеличение напряженности электрического поля [4]. Это приводит к изменению типа разряда — от стримеров внутри плазмы к стримерам на поверхности катализатора. Примечателен эффект образования микроарядов в порах каталитического материала.

В работе [51] выявлены закономерности возникновения таких микрозарядов в порах диаметром больше дебаевского радиуса. Стримеры плазмы могут проникать в поры диаметром порядка нескольких сотен нм. В порах меньшего диаметра (единицы нм) также может проникать заряд вследствие диффузии активных частиц плазмы. Материалы с низкой диэлектрической проницаемостью более подвержены прониканию плазмы в поры меньшего диаметра по сравнению с материалами с высокой проницаемостью. Описанные закономерности напрямую влияют на взаимодействие катализатора с плазмой, а также определяют его активность.

Если сравнивать концепцию катализа в плазме с термокатализом, выявляются следующие различия. В традиционном каталитическом процессе тепловая энергия равномерно воздействует на все степени свободы интермедиатов на всех промежуточных стадиях реакции. В отличие от этого в присутствии низкотемпературной плазмы существует возможность направлять энергию на возбуждение внутренних степеней свободы молекул. Иными словами, плазменный катализ отличается от традиционного катализа различной концепцией «температуры». Температура газа в низкотемпературной плазме варьируется от 300 до 3000 К, температура электронов — 10^4 – 10^5 К. Представляет интерес колебательная температура (несколько тысяч Кельвинов): плазма способствует селективной активации колебательного состояния молекулы. Возбужденное колебательное состояние молекулы приводит к наиболее энергоэффективной конверсии CO_2 [52, 53], а также большей реакционной способности на поверхности катализатора.

Роль плазменного катализа заключается в увеличении конверсии продукта с одновременным увеличением энергетической эффективности без дополнительного расхода энергии. Описываемый эффект может возникать при помещении катализатора в область разряда или вне зоны разряда, чаще всего после области возбуждения (область послесвечения разряда). В первом случае плазма и катализатор взаимодействуют с реагентом одновременно, во втором — реагирующая молекула подвергается бомбардировке электронами в области плазмы, а затем активные частицы (радикалы, ионы) претерпевают превращения на поверхности катализатора. Может быть воплощен мультистадийный вариант плазменно-каталитического режима, когда последовательно расположены несколько ячеек с разными катализаторами в области плазмы. Данная конфигурация способствует различным каталитическим превращениям в одном реакторе.

Плазменно-каталитическое разложение CO_2 в барьерном разряде

Барьерный разряд — это электрический разряд между двумя электродами (плоскими или цилиндрическими), разделенными материалом, выполняющим роль изолятора (диэлектрический барьер). Для генерации этого типа разряда требуется переменное напряжение. Плазма, генерируемая с помощью барьерного разряда, используется при конверсии CO_2 в ценные продукты при атмосферном давлении. Масштабируемость и простота поддержания низкотемпературной плазмы — основные преимущества этого типа плазмохимического реактора [54].

Наиболее часто используют концентрические цилиндрические электроды: центральный высоковольтный электрод и внешний электрод из металлической сетки или фольги вокруг диэлектрического барьера (стенка реактора) (рис. 2). Расстояние между электродами (разрядный промежуток) обычно не превышает нескольких миллиметров. В плазменно-каталитическом режиме проведения реакций катализатор располагается между электродами. Высоковольтное напряжение подается на центральный электрод, внешний электрод заземляется. Напряжение варьируется от 1 до 100 кВ, частота приложенного напряжения — от единиц Гц до МГц. Реакции в барьерном разряде проводятся при атмосферном давлении или при небольшом разрежении. При подаче напряжения между электродами возникает электрический разряд (поток

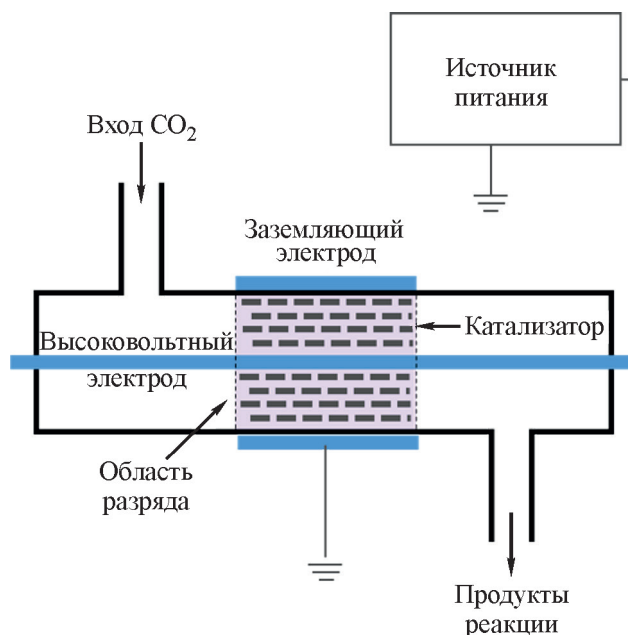


Рис. 2. Схема реактора барьерного разряда.

высокоэнергетических электронов), что приводит к образованию в газовой среде между электродами возбужденных частиц: ионов, радикалов, электронов — и возникновению множества микрозарядов [55, 56]. Для реакции разложения CO_2 барьерный заряд используется наиболее часто, что обусловлено простотой конструкции и условиями проведения эксперимента [57]. Масштабирование таких систем осуществляется путем конструирования множества реакторов в параллельном режиме [55].

При помещении катализатора в область барьерного разряда протекание химических реакций в плазме обуславливается как газофазными взаимодействиями, так и гетерогенными процессами на поверхности катализатора. Таким образом, присутствие катализатора оказывает значительное влияние на плазмохимический процесс. Взаимодействие между барьерным зарядом и катализатором может приводить к изменениям характеристик плазмы, так же как и к изменениям свойств катализатора [58].

Природа катализатора или инертного материала с диэлектрическими свойствами, используемого для заполнения реактора, существенно влияет на эффективность процесса разложения CO_2 . В литературе, относящейся к плазменно-каталитическим процессам, катализатором часто называют материал, обладающий свойствами диэлектрика, далее эти два понятия (катализатор и диэлектрик) будут разделены. Диэлектрические материалы используют в плазмохимическом реакторе для повышения напряженности электрического поля, что приводит к увеличению концентрации активных частиц плазмы и увеличению числа актов их взаимодействия с молекулами CO_2 . Это приводит к повышению конверсии молекул углекислого газа.

В работе [59] изучали разложение CO_2 в барьерном разряде в присутствии слоя BaTiO_3 . BaTiO_3 является сегнетоэлектриком с высоким значением диэлектрической проницаемости ($\sim 10\,000$). В присутствии BaTiO_3 обеспечивалась более высокая конверсия CO_2 и энергоэффективность в сравнении с процессом без введенного материала. В работе также изучали влияние разбавления CO_2 различными инертными газами на конверсию CO_2 . В реакторе со слоем диэлектрика конверсия CO_2 увеличилась с 19 в чистом CO_2 до 36% в смеси $\text{CO}_2\text{—Ag}$ (20/80%) и до 35% в $\text{CO}_2\text{—N}_2$ (20/80%).

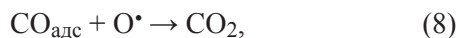
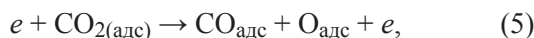
В работе [60] исследовано влияние материала реактора, а также конфигурации реактора/гранул на конверсию и энергетическую эффективность процесса разложения CO_2 в реакторе с барьерным зарядом. В присутствии инертного материала BaTiO_3

обеспечивается наибольшая конверсия (25%) и энергоэффективность (4.5%). При сравнении результатов эксперимента в зависимости от используемых диэлектрических материалов (стекловолокно, кварцевое волокно, а также гранулы ZrO_2 , SiO_2 и Al_2O_3) и размера гранул в разрядном промежутке установлены следующие закономерности. Заполнение гранулами диэлектрического материала повышает плотность электрического поля в точках контакта гранул, что положительно влияет на энергоэффективность и конверсию CO_2 . В то же время в присутствии гранул материала снижается время их контакта с CO_2 , что является скорее негативным эффектом. В зависимости от типа материала, а также размера гранул или сферических частиц влиять на эффективность процесса могут и пустоты между частицами. Таким образом, важную роль играет не только диэлектрическая проницаемость материала, но также взаимное расположение гранул в реакторе. Повышение конверсии и энергоэффективности процесса разложения CO_2 авторы связывают с большим количеством точек контакта, объемом пустот между гранулами и высоким отношением размера гранул к разрядному промежутку.

В работе [61] показано, что в присутствии гранул диэлектрического материала CaTiO_3 повышается средняя энергия электронов плазмы, тем самым способствуя диссоциации CO_2 в барьерном разряде. Отмечено, однако, что в присутствии слоя диэлектрических гранул может также повышаться скорость рекомбинации радикалов CO^\bullet и O^\bullet , что снижает конверсию CO_2 .

Сочетание диэлектрического материала BaTiO_3 и катализатора $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ в барьерном разряде исследовано в работе [62]. Введение катализатора 10 мас% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или носителя катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реактор, заполненный BaTiO_3 , повышает как конверсию CO_2 , так и энергоэффективность процесса разложения CO_2 . Загрузка катализатора перед слоем BaTiO_3 ведет к более высокой конверсии CO_2 и энергоэффективности по сравнению с расположением в слое BaTiO_3 или ниже по слою, поскольку обратная реакция — рекомбинация CO^\bullet и O^\bullet в CO_2 — чаще происходит ниже по слою. По сравнению с носителем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ использование Ni -катализатора ведет к более высокой конверсии CO_2 , что может быть объяснено присутствием активных частиц никеля на поверхности катализатора. Утверждается при этом, что в присутствии катализатора вклад в диссоциацию CO_2 вносят как газофазные реакции, так и поверхностные реакции с участием плазмы. В дополнение к диссоциации CO_2 под действием электронного удара в газовой фазе плазмы (4) молекулы CO_2 как в основ-

ном, так и в возбужденном состоянии могут адсорбироваться на поверхности Ni с образованием $\text{CO}_{2(\text{адс})}$, которые способны диссоциировать на $\text{CO}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_{\text{адс}}$ под воздействием высокоэнергетических электронов (5). Частица $\text{CO}_{\text{адс}}$ десорбируется, частица $\text{O}_{\text{адс}}$ рекомбинирует с образованием $\text{O}_{2(\text{адс})}$ (6) с последующей десорбцией и выделением O_2 . Частицы $\text{CO}_{\text{адс}}$ и $\text{O}_{\text{адс}}$ также могут образовываться при адсорбции радикалов CO^\bullet и O^\bullet из газовой фазы на поверхности катализатора. Не исключено протекание обратной реакции рекомбинации CO^\bullet (или $\text{CO}_{\text{адс}}$) и O^\bullet (или $\text{O}_{\text{адс}}$) с образованием CO_2 (7)–(10). Однако сообщалось, что рекомбинация радикалов O^\bullet с образованием O_2 преобладает над рекомбинацией CO^\bullet с радикалами O^\bullet на поверхности катализатора при низких температурах [58].



Для достижения более высокой конверсии CO_2 в барьерном разряде в работе [63] использовали $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ -содержащий сферический катализатор. В присутствии данного материала достигается максимальная конверсия CO_2 64% и энергоэффективность 8.76%. Сообщается, что в отличие от монооксидных материалов (Al_2O_3 , ZrO_2) катализатор с двумя оксидами в составе ($\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$) может приводить к более высокой эффективности процесса. Превосходящую активность смесового катализатора связывают с кислородными вакансиями CeO_2 , которые стабилизируют атомарный кислород, образующийся в реакции, и тем самым способствуют повышению конверсии CO_2 .

Введение катализатора Ni/SiO₂ в плазмохимический реактор с BaTiO₃ повышает конверсию CO_2 . Утверждается [58], что молекула CO_2 может активироваться на поверхности катализатора, что приводит к более высокой степени разложения CO_2 . Катализатор, однако, может способствовать протеканию обратной реакции ($\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) при более высокой температуре стенок реактора (>115°C), что приводит к снижению конверсии CO_2 и снижению энергоэффективности. Отмечено также, что энергоэффективность разложения CO_2 в среде плазмы мо-

жет быть повышена вследствие увеличения плотности электрического поля путем введения материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, таких как BaTiO₃, оптимизированной конфигурации реактора, введения подходящего катализатора и рекуперации/удаления тепловой энергии из реактора.

В работе [64] сообщается о влиянии различных катализаторов на основе Fe₂O₃, промотированных CeO₂, на разложение CO_2 при низкой температуре и атмосферном давлении. Указывается, что сочетание оксидов Ce и Fe выбрано с целью снижения стоимости таких катализаторов. В присутствии образца 5 мас% Fe–5 мас% Ce/γ-Al₂O₃ энергоэффективность составляла 13.6%, а конверсия CO_2 — 24.5%, что почти вдвое превышало значение конверсии, достигнутое при использовании 10 мас% Fe/γ-Al₂O₃ (13.3%). Обнаружено, что эффективность реакции линейно зависит от степени образования твердого раствора в биметаллических оксидных катализаторах Fe/Ce. Это объясняют тем, что в твердом растворе легче происходит образование кислородных вакансий в сравнении с катализатором, в котором оксиды Fe и Ce находятся в отдельных фазах. Образование большего количества кислородных вакансий увеличивает конверсию CO_2 , поскольку кислородные вакансии являются активными центрами диссоциации CO_2 . Максимальная конверсия и энергоэффективность были достигнуты в присутствии катализатора 10 мас% Ce/γ-Al₂O₃, что, однако, не связывают с образованием кислородных вакансий.

Использование CeO₂ в качестве катализатора разложения CO_2 описано в работе [65]. Исследовано плазменно-каталитическое разложение CO_2 в присутствии CeO₂-катализаторов, модифицированных различными металлами: Fe, Co, Ni, Cu, Cr, V, Mn, Mo. Наибольшую активность проявлял катализатор Mo/CeO₂ (рис. 3), что связывают с увеличением количества кислородных вакансий вследствие сильного взаимодействия металл–носитель между Mo и CeO₂. Помимо увеличенного количества вакансий взаимодействие металл–носитель приводило к повышению стабильности вакансий. Это объясняется взаимодействием между активным O[•], образующимся в газовой фазе, и адсорбированным O на месте кислородной вакансии, что приводит к десорбции кислорода в виде молекул O₂ и восстановлению кислородных вакансий.

Предложен вероятный механизм диссоциации молекулы CO_2 в присутствии Ce-катализатора. На первой стадии молекула CO_2 активируется с образованием возбужденных частиц CO_2^+ , $\text{CO}_{2(\text{v})}^+$ (колебательное возбужденное состояние молекулы), радика-

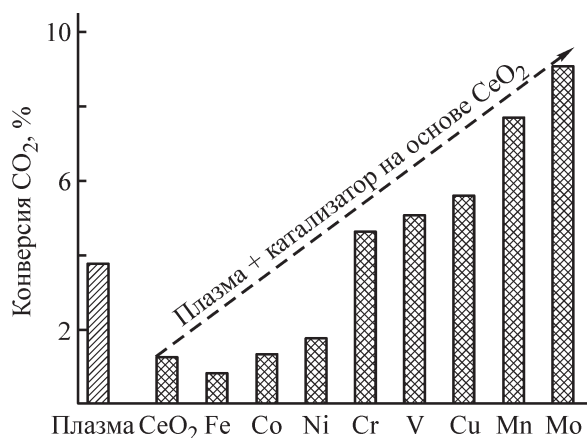


Рис. 3. Конверсия CO₂ в присутствии модифицированных CeO₂-катализаторов.*

лов CO[•] и O[•] (рис. 4). Затем возбужденные частицы CO₂ адсорбируются на кислородных вакансиях V_O со снижением их внутренней энергии. Далее происходит разрыв связи C=O и образуются частицы CO и O_{адс}. Эти частицы десорбируются с поверхности катализатора в виде молекул CO и O₂ (вследствие реакции O_{адс} с активными радикалами O[•] в газовой фазе). Кислородные вакансии восстанавливаются, что завершает каталитический цикл.

В работе [66] исследовали процесс разложения CO₂ в барьерном разряде в присутствии катализаторов TiO₂, Al₂O₃, CeO₂. Конверсия углекислого газа в присутствии CeO₂ была максимальной и составляла 10.6%. В присутствии инертного материала — стеклянных шаров конверсия составляла 7.9%, в отсутствие какого-либо загруженного материала данная характеристика снижалась до 6.3%.

Использование пористых металлических катализаторов — пенометаллов Fe, Al, Ti описано в работе [67]. Загрузка реактора таким материалом способствовала изменению характера разряда: от нитевидного к поверхностному разряду. Конверсия CO₂ составляла 45, 44 и 47%, а энергоэффективность — 6.9, 6.2, и 8.9% при использовании Fe, Al и Ti соответственно. Для сравнения конверсия CO₂ в реакторе без пенометаллических материалов составляла 21%, а энергоэффективность — 3.9%. Данные результаты были подтверждены расчетами методом функционала плотности. Указывается, что адсорбция молекулы CO₂ на поверхности пенометалла Ti характеризуется наименьшим активационным барьером среди исследованных катализаторов. Те же авторы в работе

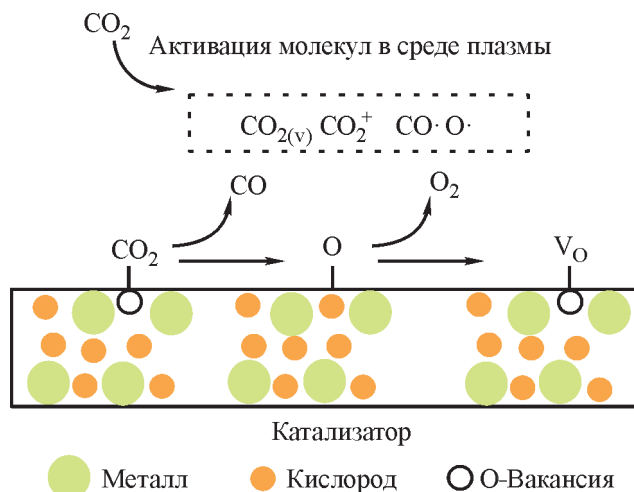


Рис. 4. Механизм диссоциации CO₂ в присутствии катализатора с кислородными вакансиями.

[68] сообщают об использовании пенометаллов Cu и Ni, в присутствии которых достигается увеличение конверсии CO₂ до 49%. Утверждается, что пенометаллы помимо генерации микрозарядов в плазме способствуют адсорбции радикалов O[•] на поверхности, вследствие чего равновесие смещается в сторону образования CO.

В присутствии гранул ZrO₂ конверсия углекислого газа составляет 49–52% в зависимости от размера частиц катализатора [69]. Авторы работы отмечают, что увеличение конверсии CO₂ в присутствии ZrO₂ может быть связано как с диэлектрическими свойствами катализатора, так и с морфологией частиц. Немаловажным фактором также является присутствие основных центров в катализаторе, что может способствовать лучшей хемосорбции CO₂ на поверхности катализатора и приводит к увеличенной конверсии CO₂ [70]. Влияние кислотно-основных свойств катализаторов CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂ на конверсию CO₂ также отмечено в работе [71]. В реакторе с катализатором CaO конверсия была наивысшей и достигала 42%. Утверждается, что конверсия CO₂ коррелировала с основностью катализаторов. В работе также утверждается, что высокая удельная площадь поверхности катализатора Al₂O₃ не влияет на конверсию CO₂. Более существенное влияние оказывает характер взаимодействия молекул CO₂ с катализатором. Подчеркивается, что CO₂ легче разлагается в случае хемосорбции на поверхности MgO и CaO, чем при физической адсорбции на поверхности Al₂O₃.

Основные оксиды (MgO, CaO, Mg-Al-гидроксиды) также были исследованы в качестве катализаторов разложения CO₂ в работе [72]. Наибольшую активность в

* Адаптировано из источника [65] с разрешения Royal Society of Chemistry (Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence).

разложении CO_2 в барьерном разряде проявил образец MgO . Указывается, что при увеличении подводимой мощности с 30 до 60 Вт конверсия CO_2 увеличилась с 14.9 до 23.6%, при этом энергоэффективность снизилась с 8.9 до 6.1%. Активность MgO связывают с характеристиками пористой структуры и наличием основных центров в образце, что способствует хемосорбции CO_2 на поверхности катализатора.

В работе [73] исследовали каталитический эффект TiO_2 и Al_2O_3 в смеси CO_2 и Ar в различных соотношениях. Наилучший результат достигался с использованием газовой смеси, содержащей 20% CO_2 , в присутствии катализатора TiO_2 (конверсия 30%, энергетическая эффективность 2.9%). При сравнении кинетики реакции в присутствии Al_2O_3 и TiO_2 выявлено, что скорость образования CO в обоих случаях примерно одинакова, однако скорость обратной реакции в $\sim 2\text{--}3$ раза ниже в случае TiO_2 . Авторы отмечают, что более высокие скорости обратной реакции с использованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и, как следствие, более низкие характеристики конверсии CO_2 по сравнению с TiO_2 можно объяснить значительно более высокой удельной площадью поверхности, что способствует протеканию побочной реакции между CO и O на поверхности катализатора.

В исследовании [74] в качестве катализаторов разложения CO_2 синтезировали нанесенные оксиды $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида металла 15 мас%. В присутствии $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ конверсия CO_2 увеличилась с 7.4 (при проведении процесса без катализатора) до 10.5%. Использование катализатора $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ привело к увеличению конверсии CO_2 в сравнении с образцом $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, что объясняется более основными свойствами образца $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Помимо традиционных катализаторов на основе оксидов металлов для плазменно-каталитического разложения CO_2 используют соединение $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (графитоподобный нитрид углерода), который может выступать в качестве носителя для катализаторов, а также используется в фотокатализе [75]. В работе [76] конверсия CO_2 в присутствии катализатора $\text{g-C}_3\text{N}_4$ увеличилась вдвое в сравнении с плазмохимическим процессом без катализатора (17% в условиях охлаждаемого реактора). В работе [77] исследовано разложение CO_2 в присутствии смешанных катализаторов $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ и $\text{ZnO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Отмечается, что наилучшие показатели конверсии достигаются в присутствии $\text{ZnO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ вследствие более основных свойств ZnO .

Эффективность плазменно-каталитического разложения CO_2 в реакторе с барьерным разрядом зави-

сит не только от состава катализатора, но также и от размера и формы частиц. Важную роль в процессе играет расстояние между электродами — разрядный промежуток. Уменьшение разрядного промежутка в реакторе со стационарным слоем катализатора может значительно увеличить конверсию CO_2 , однако приводит к снижению энергоэффективности [78]. Сравнительные характеристики процесса разложения CO_2 в барьерном разряде с использованием описанных катализаторов и диэлектриков приведены в таблице.

Плазменно-каталитическое разложение CO_2 в сверхвысокочастотном разряде

Сверхвысокочастотный разряд (СВЧ-разряд, также используется термин микроволновой разряд) широко используется для разложения CO_2 [39]. СВЧ-разряд генерируется электромагнитным излучением в диапазоне частот 915 МГц–2.45 ГГц [79, 80]. Важно отметить, что в отличие от генерации других типов плазмы для генерации СВЧ-разряда не требуется использование электродов. Отсутствие электродов является преимуществом, поскольку электроды при длительной работе подвергаются эрозии. Наиболее часто для диссоциации CO_2 используется плазма в генераторах с поверхностными волнами. Указанный разряд возникает при пропускании газа через кварцевую трубку, которая пересекает устройство, генерирующее поверхностные волны (сурфатрон) (рис. 5). Энергия поглощается плазмой при распространении электромагнитных волн вдоль границы между кварцевой трубкой и плазменным столбом. Эффективность

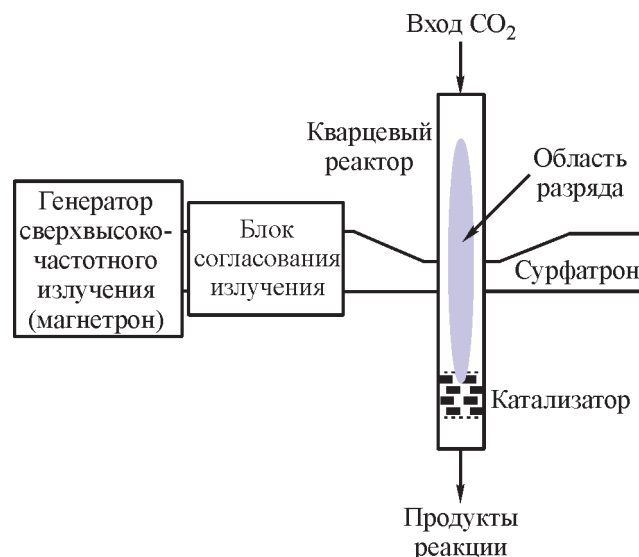


Рис. 5. Блок-схема плазменно-каталитической установки со сверхвысокочастотным разрядом.

Сравнение эффективности различных катализаторов и диэлектрических материалов в процессе разложения CO₂ в барьерном разряде

Катализатор/диэлектрик	Расход CO ₂ , мл·мин ⁻¹	Мощность, Вт	Энергетическая эффективность, %	Конверсия CO ₂ , %	Литературный источник
Ni/SiO ₂ + BaTiO ₃	50	105	—	23	[58]
BaTiO ₃	—	—	4.5	25	[60]
Al ₂ O ₃	40	35	—	16.5	[61]
CaTiO ₃	40	35	—	20.5	[61]
BaTiO ₃ + Ni/Al ₂ O ₃	30	40	4.1	26.3	[62]
BaTiO ₃ + Al ₂ O ₃	30	40	3.9	24.7	[62]
BaTiO ₃	30	40	3.5	22.6	[62]
ZrO ₂ -CeO ₂	20	50	2.4	64	[63]
γ-Al ₂ O ₃	40	15	10.2	18.3	[64]
5 мас%Fe-5 мас%Ce/γ-Al ₂ O ₃	40	15	13.6	24.5	[64]
10 мас%Fe/γ-Al ₂ O ₃	40	15	7.4	13.3	[64]
7 мас%Fe-3 мас%Ce/γ-Al ₂ O ₃	40	15	6.7	12.1	[64]
3 мас%Fe-7 мас%Ce/γ-Al ₂ O ₃	40	15	5.3	9.5	[64]
10 мас%Ce/γ-Al ₂ O ₃	40	15	15.7	28.2	[64]
Mo/CeO ₂	40	13.5	14.3	23.2	[65]
CeO ₂	20	1.6	—	10.6	[66]
TiO ₂	20	2.2	—	8.2	[66]
γ-Al ₂ O ₃	20	1.9	—	9.1	[66]
Пенометалл Ti	20	110	8.9	47	[67]
Пенометалл Fe	20	110	6.9	45	[67]
Пенометалл Al	20	110	6.2	44	[67]
Пенометалл Cu	20	55	3.4	49.2	[68]
Пенометалл Ni	20	55	3.2	48.6	[68]
ZrO ₂	20	55	4	52.1	[69]
CaO	19.8	25	5.7	41.9	[71]
TiO ₂	43.7	60	4	16	[72]
MgO	43.7	60	6.1	24	[72]
Mg-Al-LDH	43.7	60	5.8	20	[72]
CaO	43.7	60	4.8	19	[72]
TiO ₂	—	—	2.9	30	[73]
NiO/Al ₂ O ₃	30	2.2	—	10.5	[74]
CuO/Al ₂ O ₃	30	2.2	—	15.7	[74]
CuO/CeAl	30	2.2	—	13.5	[74]
g-C ₃ N ₄	—	40	—	17	[76]
5мас% ZnO/g-C ₃ N ₄	30	2.4	—	12	[77]

Примечание. «—» — нет данных.

СВЧ-разряда в процессе диссоциации CO₂ значительно зависит от давления: при низком давлении (10 мТорр), энергоэффективность процесса повыша-

ется до 90% [81]. Утверждается, что при плазмохимическом разложении CO₂ СВЧ-разряд характеризуется наибольшей энергетической эффективностью [33, 82].

Введение катализатора может повышать эффективность разложения CO_2 в СВЧ-разряде. Катализатор в реакторе СВЧ-разряда предпочтительно располагать в области послесвечения разряда (в отличие от конструкции реактора с барьерным разрядом), поскольку высокая температура в зоне плазмы может негативно влиять на структуру катализатора: приводить к дезактивации активных центров, а также повышать степень образования углерода [83].

В исследовании [84] разложение CO_2 в СВЧ-разряде проводили в присутствии катализатора NiO/TiO_2 . Показано, что предварительная обработка Ag -плазмой приводит к образованию кислородных вакансий в TiO_2 . При использовании $\text{NiO}/\text{TiO}_2(\text{Ar})$ значительно повышаются как конверсия CO_2 (с 23 до 42%), так и энергоэффективность процесса (с 9.6 до 17.2%). Это объясняется образованием кислородных вакансий на поверхности катализатора. Молекулы CO_2 адсорбируются на кислородных вакансиях CeO_2 с последующим разрывом связи $\text{C}=\text{O}$ и отщеплением молекулы CO . Те же авторы в работе [85] исследовали влияние способов предобработки катализатора NiO/TiO_2 на конверсию CO_2 и энергоэффективность в непрерывном СВЧ-разряде. Отмечается, что по сравнению с традиционным прокаливанием на воздухе или в аргоне плазменная обработка в атмосфере Ag приводит к более высокой плотности кислородных вакансий и равномерному распределению NiO на поверхности TiO_2 . Кислородные вакансии стабилизируются ионами Ni^{2+} в решетке анатаза.

Пример негативного эффекта при введении наполнителя в плазмохимический реактор в реакции разложения CO_2 проиллюстрирован в [86]. В реактор с СВЧ-разрядом помещали монолитные материалы Rh/TiO_2 , в присутствии которых эффективность диссоциации CO_2 снижается. Указывается, что монолитная структура материалов сужает выходящий газовый поток, что приводит к повышению давления и снижает эффективность процесса. Отмечается также, что композиция Rh/TiO_2 ускоряет обратную реакцию (образование CO_2 из CO и O_2), что приводит к увеличению количества CO_2 , выходящего из реактора.

Плазменно-каталитическое разложение CO_2 в дуговом разряде

Скользкий дуговой разряд образуется при протекании электрического тока в сильном электрическом поле в малом разрядном промежутке между двумя электродами [4]. Название этого типа разряда объясняется движением электрической дуги вдоль электрода под воздействием потока газа. Сила то-

ка при возбуждении разряда может варьироваться от нескольких ампер до нескольких сотен ампер. Установка состоит из двух наклонных или полубабаных электродов, расходящихся вертикально. В основании электродов дуга является термической, затем, по мере перемещения дуги, приобретает неравновесные характеристики (рис. 6). Ввод газа осуществляется в месте, где разрядный промежуток минимален. В скользящем дуговом разряде различают три фазы существования дуги: фаза газового пробоя (высокое напряжение создает разряд), фаза равновесного нагрева (разряд достигает более высокой температуры) и нетермическая плазменная стадия, образующаяся при движении дуги вверх на больших расстояниях между электродами.

Сообщается, что реактор со скользящим дуговым разрядом позволяет осуществлять разложение CO_2 с высокой энергоэффективностью [87] вследствие большой разницы температур между дугой и входящим газом. В работе [88] исследовано влияние образца TiO_2 , размещенного вне зоны разряда, на конверсию CO_2 и энергоэффективность. Сообщается, что конверсия CO_2 в присутствии катализатора повышается с 4.8 до 10.8%, а энергоэффективность — с 5.4 до 12.6%. Авторы объясняют каталитический эффект TiO_2 наличием кислородных вакансий на поверхности катализатора (аналогичный эффект в СВЧ-разряде описывается в работах [81, 82]). В дуговом разряде конверсия CO_2 снижается при более высоких скоростях потока вследствие уменьшения

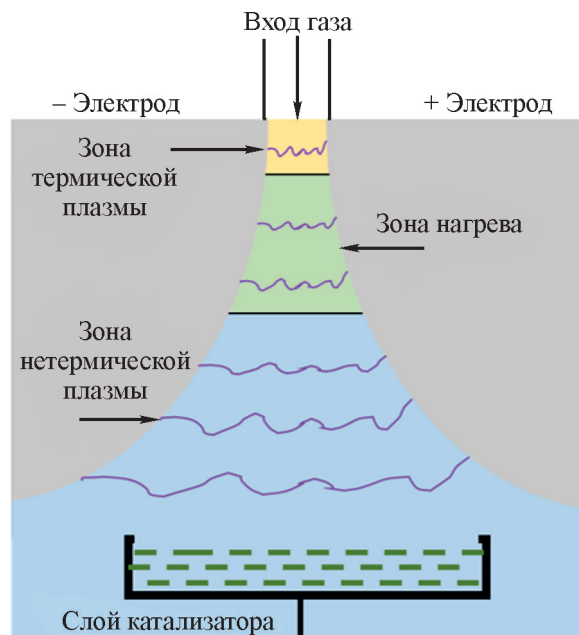


Рис. 6. Схема реактора со скользящим дуговым разрядом.

времени контакта газа с катализатором. Указывается, что размещение катализатора на большом расстоянии от разряда (15–20 мм) нецелесообразно. Поскольку катализаторы обычно размещают ниже по потоку, что соответствует нетермической области дугового разряда, предполагают, что каталитический эффект является в основном результатом взаимодействия катализатора с высокоэнергетическими электронами плазмы.

Факторы, обуславливающие каталитическую активность в процессе разложения CO_2

Проанализированные источники позволяют выделить ключевые факторы, способствующие повышению конверсии углекислого газа в условиях плазменного катализа. Одним из важных факторов является наличие в кристаллической решетке оксида металла дефектов, обуславливающих появление кислородных вакансий (CeO_2 , TiO_2 , ZnO и др.). Кислородные вакансии способствуют адсорбции молекул CO_2 . Высокоэнергетические электроны плазмы, взаимодействуя с молекулами CO_2 , способствуют диссоциации последних на CO и O . Впоследствии молекула CO десорбируется с поверхности катализатора. Регенерация кислородной вакансии осуществляется за счет рекомбинации мостикового атома кислорода на поверхности катализатора с атомом кислорода в газовой фазе. Таким образом поддерживается равновесие активных центров катализатора [89]. Существенными являются и иные свойства катализатора, определяющие эффективность разложения CO_2 : структурные, кислотно-основные свойства и иные физико-химические характеристики катализатора. Удельная площадь поверхности катализатора незначительно влияет на эффективность разложения CO_2 в разряде: более важными факторами, определяющими конверсию CO_2 , являются кислотно-основные свойства катализатора. В случае носителя катализатора, обладающего кислотными свойствами, CO_2 физически адсорбируется на активных центрах катализатора, в то время как при использовании материала с основными свойствами молекула диоксида углерода хемосорбируется с образованием карбонатных частиц. Отмечается, что к наиболее высокой конверсии приводит хемосорбция CO_2 на поверхности катализаторов с основными свойствами.

Заключение

В работе проанализированы закономерности плазменно-каталитического взаимодействия в процессе

разложения CO_2 в различных конфигурациях разрядов: барьерном разряде, СВЧ-разряде и скользящем дуговом разряде. Большинство опубликованных работ, касающихся данной тематики, описывают разложение CO_2 в реакторе с барьерным разрядом, что обусловлено относительной простотой конструкции реактора. Для повышения конверсии CO_2 в барьерном разряде пространство между электродами заполняют диэлектрическими материалами и катализаторами. Роль диэлектрического материала заключается в увеличении плотности электрического поля и создании микроразрядов в точках контакта гранул или сфер диэлектрика. Повышение плотности электрического поля способствует увеличению конверсии CO_2 в результате бомбардировки молекул высокоэнергетическими электронами. В качестве диэлектриков используют вещества с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 100\text{--}10\,000$): ZrO_2 , CaTiO_3 , BaTiO_3 . При помещении каталитического материала (CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO и др.) в область разряда происходит как изменение физических характеристик плазмы, обусловленное возникновением микроразрядов в местах контакта гранул, так и каталитические эффекты, обусловленные адсорбцией CO_2 на поверхности катализатора. Одними из важных свойств катализатора, обеспечивающих высокую конверсию CO_2 , являются кислотно-основные свойства образца. Наличие основных центров в катализаторе приводит к эффективной хемосорбции CO_2 и последующему его разложению. Еще одним фактором, способствующим адсорбции CO_2 на поверхности катализатора и повышению конверсии CO_2 в плазменно-каталитической системе, является наличие кислородных вакансий в структуре катализатора (CeO_2 , TiO_2 и другие соединения).

Плазменно-каталитическое разложение CO_2 в СВЧ-разряде и дуговом разряде описано в работах не столь подробно по сравнению с реакцией в барьерном разряде. Причинами этому могут быть сложность конструкции таких систем, а также высокая температура в области разряда ($\sim 3000\text{ K}$), что приводит к необходимости располагать катализатор вне зоны плазмы.

Сочетание плазменных и каталитических технологий в процессе разложения CO_2 перспективно с точки зрения увеличения конверсии CO_2 и энергоэффективности процесса, поэтому актуальным остается разработка новых каталитических систем и исследование их активности.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Ю. А. Лебедеву за помощь при подготовке публикации.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. О. В. Голубев заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Голубев Олег Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8558-3094>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] *Yaashikaa P. R., Senthil Kumar P., Varjanic S. J., Saravanan A.* A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO₂ into value-added products // *J. CO₂ Util.* 2019. V. 33. P. 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.017>
- [2] *Roy S. C., Varghese O. K., Paulose M., Grimes C. A.* Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons // *ACS Nano.* 2010. V. 4. N 3. P. 1259–1278. <https://doi.org/10.1021/nn9015423>
- [3] *Erdogan A., Orhan O. Y.* CO₂ utilization: Developments in conversion processes // *Petroleum.* 2017. V. 3. N 1. P. 109–126. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003>
- [4] *Carreon M. L.* Plasma catalysis: A brief tutorial // *Plasma Res. Express.* 2019. V. 1. ID 043001. <https://doi.org/10.1088/2516-1067/ab5a30>
- [5] *Holzer F., Roland U., Kopinke F.-D.* Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds: Part 1. Accessibility of the intra-particle volume // *Appl. Catal. B.* 2002. V. 38. N 3. P. 163–181. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00040-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00040-1)
- [6] *Hossain Md. M., Mok Y. S., Nguyen V. T., Sosiawati T., Lee B., Kim Y. J., Lee J. H., Heo I.* Plasma-catalytic oxidation of volatile organic compounds with honeycomb catalyst for industrial application // *Chem. Eng. Res. Des.* 2022. V. 177. P. 406–417. <https://doi.org/10.1016/j.chemd.2021.11.010>
- [7] *Liu S., Zhou J., Liu W., Zhang T.* Removal of toluene in air by a non-thermal plasma-catalytic reactor using MnO_x/ZSM-5 // *Catal. Lett.* 2022. V. 152. N 1. P. 239–253. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03629-1>
- [8] *Бубнов А. Г., Бурова Е. Ю. (Квиткова Е. Ю.), Гриневич В. И., Кувькин Н. А.* Плазменно-каталитическая деструкция фенолов // *ЖПХ.* 2005. Т. 78. № 7. С. 1127–1129 [*Bubnov A. G., Burova E. Yu., Grinevich V. I., Kuvykin N. A.* Combined plasma-induced and catalytic decomposition of phenols // *Russ. J. Appl. Chem.* 2005. V. 78. P. 1106–1109. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0459-9>].
- [9] *Bubnov A. G., Burova E. Yu., Grinevich V. I., Rybkin V. V., Kim J.-K., Choi H.-S.* Plasma-catalytic decomposition of phenols in atmospheric pressure dielectric barrier discharge // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2006. V. 26. P. 19–30. <https://doi.org/10.1007/s11090-005-8722-7>
- [10] *Bobkova E. S., Grinevich V. I., Ivantsova N. A.* Influence of various solid catalysts on the destruction kinetics of sodium lauryl sulfate in aqueous solutions by DBD // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V 32. N 4. P. 703–714. <https://doi.org/10.1007/s11090-012-9373-0>
- [11] *Kim H. H., Takashima K., Katsura S., Mizuno A.* Low-temperature NO_x reduction processes using combined systems of pulsed corona discharge and catalysts // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V. 34. N 4. P. 604–613. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/4/322>
- [12] *Bröer S., Hammer T.* Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V₂O₅–WO₃/TiO₂ catalyst // *Appl. Catal. B.* 2000. V. 28. N 2. P. 101–111. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00166-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00166-1)
- [13] *Wang Z., Kuang H., Zhang J., Chu L., Ji Y.* Nitrogen oxide removal by non-thermal plasma for marine diesel engines // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 5402–5416. <https://doi.org/10.1039/C8RA09217F>
- [14] *Гущин П. А., Иванов Е. В., Винокуров В. А.* Плазменно-каталитическая углекислотная конверсия метана в синтез-газ // *Технологии нефти и газа.* 2008. Т. 59. № 6. С. 16–20.
- [15] *Tu X., Whitehead J. C.* Plasma dry reforming of methane in an atmospheric pressure AC gliding arc discharge: Co-generation of syngas and carbon nanomaterials // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. N 18. P. 9658–9669. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.073>
- [16] *Tu X., Whitehead J. C.* Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: Understanding the synergistic effect at low temperature // *Appl. Catal. B.* 2012. V. 125. P. 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.006>
- [17] *Diao Y., Zhang X., Liu Y., Chen B., Wu G., Shi C.* Plasma-assisted dry reforming of methane over Mo₂C–Ni/Al₂O₃ catalysts: Effects of β-Mo₂C promoter // *Appl. Catal. B.* 2022. V. 301. ID 120779. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120779>
- [18] *Lin S.-S., Li P.-R., Jiang H.-B., Diao J.-F., Xu Z.-N., Guo G.-C.* Plasma promotes dry reforming reaction

- of CH₄ and CO₂ at room temperature with highly dispersed NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst // *Catalysts*. 2021. V. 11. N 12. ID 1433.
<https://doi.org/10.3390/catal11121433>
- [19] Kim S. S., Jorat M., Voecks G., Kuthi A., Surampudi S., Kent R. L. Hydrogen from steam methane reforming by catalytic nonthermal plasma using a dielectric barrier discharge reactor // *AIChE J.* 2020. V. 66. ID 16880. <https://doi.org/10.1002/aic.16880>
- [20] King B., Patel D., Chen J. Z., Drapanauskaite D., Handler R., Nozaki T., Baltrusaitis J. Comprehensive process and environmental impact analysis of integrated DBD plasma steam methane reforming // *Fuel*. 2021. V. 304. ID 121328.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121328>
- [21] Zhu X., Liu X., Lian H.-Y., Liu J.-L., Li X.-S. Plasma catalytic steam methane reforming for distributed hydrogen production // *Catal. Today*. 2019. V. 337. P. 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.015>
- [22] Nozaki T., Hiroyuki T., Fukui W., Okazaki K. Kinetic analysis of the catalyst and nonthermal plasma hybrid reaction for methane steam reforming // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. P. 2525–2530.
<https://doi.org/10.1021/ef070117+>
- [23] Gao X., Liang J., Wu L., Wu L., Kawi S. Dielectric barrier discharge plasma-assisted catalytic CO₂ hydrogenation: Synergy of catalyst and plasma // *Catalysts*. 2022. V. 12. N 1. ID 66.
<https://doi.org/10.3390/catal12010066>
- [24] Iwamoto M., Akiyama M., Aihara K., Deguchi T. Ammonia synthesis on wool-like Au, Pt, Pd, Ag, or Cu electrode catalysts in nonthermal atmospheric-pressure plasma of N₂ and H₂ // *ACS Catal.* 2017. V. 7. N 10. P. 6924–6929.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01624>
- [25] Gorky F., Lucero J. M., Crawford J. M., Blake B., Carreon M. A., Carreon M. L. Plasma-induced catalytic conversion of nitrogen and hydrogen to ammonia over zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-67 // *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2021. V. 13. N 18. P. 21338–21348.
<https://doi.org/10.1021/acscami.1c03115>
- [26] Liu T.-W., Gorky F., Carreon M. L., Gómez-Gualdrón D. A. Energetics of reaction pathways enabled by N and H radicals during catalytic, plasma-assisted NH₃ synthesis // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022. V. 10. N 6. P. 2034–2051.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05660>
- [27] Чистяков А. В., Константинов Г. И., Цодиков М. В., Максимов А. Л. Скоростное превращение метана в водород на поверхности углеродного адсорбента, стимулированное микроволновым излучением // *Докл. РАН. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 498. № 1. С. 64–68.
<https://doi.org/10.31857/S2686953521030031>
- [Chistyakov A. V., Konstantinov G. I., Tsodikov M. V., Maximov A. L. Rapid conversion of methane to hydrogen stimulated by microwave irradiation on the surface of a carbon adsorbent // *Dokl. Phys. Chem.* 2021. V. 498. N 1. P. 49–53.
<https://doi.org/10.1134/S0012501621390019>].
- [28] Цодиков М. В., Чистяков А. В., Константинов Г. И., Николаев С. А., Борисов Р. С., Левин И. С., Максимов Ю. В., Гехман А. Е. Стимулированное микроволновым излучением превращение смеси гудрона и лигнина в углеводороды в плазменно-каталитическом режиме // *ЖПХ*. 2021. Т. 94. № 10–11. С. 1336–1348.
<https://doi.org/10.31857/S004446182110008X>
- [Tsodikov M. V., Chistyakov A. V., Konstantinov G. I., Nikolaev S. A., Borisov R. S., Levin I. C., Maksimov Yu. V., Gekhman A. E. Microwave-stimulated conversion of a tar/lignin blend into hydrocarbons in a plasma-catalytic mode // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. P. 1513–1524.
<https://doi.org/10.1134/S1070427221110069>].
- [29] Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S. Review on methanation — From fundamentals to current projects // *Fuel*. 2016. V. 166. P. 276–296.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
- [30] Artz J., Müller T. E., Thenert K. Sustainable conversion of carbon dioxide: An integrated review of catalysis and life cycle assessment // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 434–504.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00435>
- [31] Godin J., Liu W., Ren S., Xu C. C. Advances in recovery and utilization of carbon dioxide: A brief review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 105644.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105644>
- [32] Ronda-Lloret M., Wang Y., Oulego P., Rothenberg G., Tu X., Shiju N. R. CO₂ hydrogenation at atmospheric pressure and low temperature using plasma-enhanced catalysis over supported cobalt oxide catalysts // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V. 8. N 47. P. 17397–17407.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05565>
- [33] George A., Shen B., Craven M., Wang Y., Kang D., Wu C., Tu X. A Review of non-thermal plasma technology: A novel solution for CO₂ conversion and utilization // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2021. V. 135. ID 109702.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109702>
- [34] Mehta P., Barboun P., Go D. B., Hicks J. C., Schneider W. F. Catalysis enabled by plasma activation of strong chemical bonds: A review // *ACS Energy Lett.* 2019. V. 4. P. 1115–1133.
<https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b00263>
- [35] Wang L., Yi Y., Wu C., Guo H., Tu X. One-step reforming of CO₂ and CH₄ into high-value liquid chemicals and fuels at room temperature by plasma-

- driven catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. N 44. P. 13679–13683.
<https://doi.org/10.1002/anie.201707131>
- [36] *Mei D., Tu X.* Conversion of CO₂ in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor: Effects of plasma processing parameters and reactor design // *J. CO₂ Util.* 2017. V. 19. P. 68–78.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.02.015>
- [37] *Paulussen S., Verheyde B., Tu X., De Bie C., Martens T., Petrovic D., Bogaerts A., Sels B.* Conversion of carbon dioxide to value-added chemicals in atmospheric pressure dielectric barrier discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2010. V. 19. ID 034015.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/19/3/034015>
- [38] *Matsumoto H., Tanabe S., Okitsu K., Hayashi Y., Suib S. L.* Profiles of carbon dioxide decomposition in a dielectric-barrier discharge-plasma system // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999. V. 72. N 11. P. 2567–2571.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.72.2567>
- [39] *Лебедев Ю. А., Шахатов В. А.* Разложение углекислого газа в СВЧ-разрядах // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. № 1. С. 39–59.
<https://doi.org/10.31857/S0044461822010017>
[Lebedev Y. A., Shakhatov V. A. Decomposition of carbon dioxide in microwave discharges (an analytical review) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 1. P. 1–20. <http://doi.org/10.1134/S1070427222010018>].
- [40] *Mitsingas C., Rajasegar R., Hammack S., Do H.* High energy efficiency plasma conversion of CO₂ at atmospheric pressure using a direct-coupled microwave plasma system // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2016. V. 44. N 4. P. 651–656.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2016.2531641>
- [41] *Berthelot A., Bogaerts A.* Modeling of CO₂ splitting in a microwave plasma: How to improve the conversion and energy efficiency // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. N 15. 8236–8251.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12840>
- [42] *Li L., Zhang H., Li X., Kong X., Xu R., Tay K., Tu X.* Plasma-assisted CO₂ conversion in a gliding arc discharge: Improving performance by optimizing the reactor design // *J. CO₂ Util.* 2019. V. 29. P. 296–303.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.019>
- [43] *Zhang H., Li L., Li X., Wang W., Yan J., Tu X.* Warm plasma activation of CO₂ in a rotating gliding arc discharge reactor // *J. CO₂ Util.* 2018. V. 27. P. 472–479. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.08.020>
- [44] *Фортвов В. Е.* Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том VIII-1. Химия низкотемпературной плазмы. М: Янус-К, 2005. С. 4–35.
- [45] *Kim H. H., Teramoto Y., Ogata A., Takagi H., Nanba T.* Plasma catalysis for environmental treatment and energy applications // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. V. 36. P. 45–72.
<https://doi.org/10.1007/s11090-015-9652-7>
- [46] *Chen H. L., Lee H. M., Chen S. H., Chao Y., Chang M. B.* Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production — Interaction, integration, and prospects // *Appl. Catal. B.* 2008. V. 85. N 1–2. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.021>
- [47] *Chung W.-C., Chang M.-B.* Review of catalysis and plasma performance on dry reforming of CH₄ and possible synergistic effects // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 62. P. 13–31.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.007>
- [48] *Kim H. H., Teramoto Y., Sano T., Negishi N., Ogata A.* Effects of Si/Al ratio on the interaction of nonthermal plasma and Ag/HY catalysts // *Appl. Catal. B.* 2015. V. 166–167. P. 9–17.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.008>
- [49] *Tu X., Gallon H. J., Whitehead J. C.* Plasma-assisted reduction of a NiO/Al₂O₃ catalyst in atmospheric pressure H₂/Ar dielectric barrier discharge // *Catal. Today.* 2013. V. 211. P. 120–125.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.024>
- [50] *Wu Y.-W., Chung W.-C., Chang M.-B.* Modification of Ni/γ-Al₂O₃ catalyst with plasma for steam reforming of ethanol to generate hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. N 25. P. 8071–8080.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.053>
- [51] *Bogaerts A., Zhang Q.-Z., Zhang Y.-R., Van Laer K., Wang W.* Burning questions of plasma catalysis: Answers by modeling // *Catal. Today.* 2019. V. 337. P. 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.077>
- [52] *Fridman A.* *Plasma Chemistry.* Cambridge: Cambridge University Press, 2008. P. 268.
- [53] *Snoeckx R., Bogaerts A.* Plasma technology — a novel solution for CO₂ conversion? // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 5805–5863.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00066E>
- [54] *Scapinello M., Delikonstantis E., Stefanidis G. D.* The panorama of plasma-assisted non-oxidative methane reforming // *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2017. V. 117. P. 120–140.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.03.024>
- [55] *Kogelschatz U.* Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2003. V. 23. N 1. P. 1–46. <https://doi.org/10.1023/A:1022470901385>
- [56] *Fridman A., Chirokov A., Gutsol A.* Non-thermal atmospheric pressure discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. N 2. R1.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/2/R01>
- [57] *Лебедев Ю. А., Шахатов В. А.* Разложение CO₂ в барьерном разряде атмосферного давления (аналитический обзор) // *Успехи прикл. физики.* 2022. Т. 10. № 2. С. 109–131. <https://doi.org/10.51368/2307-4469-2022-10-2-109-131>
- [58] *Zhang K., Zhang G., Liu X., Phan A. N., Luo K.* A Study on CO₂ decomposition to CO and O₂ by

- the combination of catalysis and dielectric-barrier discharges at low temperatures and ambient pressure // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 12. P. 3204–3216. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04570>
- [59] Xu S., Whitehead C. J., Martin P. A. CO₂ conversion in a non-thermal, barium titanate packed bed plasma reactor: The effect of dilution by Ar and N₂ // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 327. P. 764–773. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.090>
- [60] Michielsens I., Uytendhouwen Y., Pype J., Michielsens B., Mertens J., Reniers F., Meynen V., Bogaerts A. CO₂ dissociation in a packed bed DBD reactor: First steps towards a better understanding of plasma catalysis // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 326. P. 477–488. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.177>
- [61] Yu Q., Kong M., Liu T., Fei J., Zheng X. Characteristics of the decomposition of CO₂ in a dielectric packed-bed plasma reactor // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V. 32. P. 153–163. <https://doi.org/10.1007/s11090-011-9335-y>
- [62] Mei D., Tu X. Atmospheric pressure non-thermal plasma activation of CO₂ in a packed-bed dielectric barrier discharge reactor // *ChemPhysChem.* 2017. V. 18. P. 3253–3259. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700752>
- [63] Li J., Zhu S., Lu K., Ma C., Yang D., Yu F. CO₂ conversion in a coaxial dielectric barrier discharge plasma reactor in the presence of mixed ZrO₂–CeO₂ // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 104654. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104654>
- [64] Ashford B., Wang Y., Poh C.-K., Chen L., Tu X. Plasma-catalytic conversion of CO₂ to CO over binary metal oxide catalysts at low temperatures // *Appl. Catal. B.* 2020. V. 276. ID 119110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119110>
- [65] Wang L., Du X., Yi Y., Wang H., Gul M., Zhu Y., Tu X. Plasma-enhanced direct conversion of CO₂ to CO over oxygen-deficient Mo-doped CeO₂ // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 14801–14804. <https://doi.org/10.1039/D0CC06514E>
- [66] Ray D., Subrahmanyam Ch. CO₂ decomposition in a packed DBD plasma reactor: Influence of packing materials // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 39492–37499. <https://doi.org/10.1039/C5RA27085E>
- [67] Li J., Zhai X., Ma C., Zhu S., Yu F., Dai B., Ge G., Yang D. DBD plasma combined with different foam metal electrodes for CO₂ decomposition: Experimental results and DFT validations // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. ID 1595. <https://doi.org/10.3390/nano9111595>
- [68] Zhu S., Zhou A., Yu F., Dai B., Ma C. Enhanced CO₂ decomposition via metallic foamed electrode packed in self-cooling DBD plasma device // *Plasma Sci. Technol.* 2019. V. 21. ID 085504. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/ab15e5>
- [69] Zhou A., Chen D., Ma C., Yu F., Dai B. DBD Plasma-ZrO₂ catalytic decomposition of CO₂ at low temperatures // *Catalysts.* 2018. V. 8. ID 256. <https://doi.org/10.3390/catal8070256>
- [70] Mei D., He Y., Liu S., Yan J., Tu X. Optimization of CO₂ conversion in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor using design of experiments // *Plasma Process. Polym.* 2016. V. 13. P. 544–556. <https://doi.org/10.1002/ppap.201500159>
- [71] Duan X., Hu Z., Li Y., Wang B. Effect of dielectric packing materials on the decomposition of carbon dioxide using DBD microplasma reactor // *AIChE J.* 2015. V. 61. N 3. P. 898–903. <https://doi.org/10.1002/aic.14682>
- [72] Wang B., Li X., Wang X., Zhang B. Effect of filling materials on CO₂ conversion with a dielectric barrier discharge reactor // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 106370. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106370>
- [73] Banerjee A. M., Billinger J., Nordheden K. J., Peeters F. J. J. Conversion of CO₂ in a packed-bed dielectric barrier discharge reactor // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2018. V. 36. ID 04F403. <https://doi.org/10.1116/1.5024400>
- [74] Ray D., Chawdhury P., Bhargavi K. V. S. S., Thatikonda S., Lingaiah N., Subrahmanyam Ch. Ni and Cu oxide supported γ -Al₂O₃ packed DBD plasma reactor for CO₂ activation // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 44. P. 101400. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101400>
- [75] Inagaki M., Tsumura T., Kinumoto T., Toyoda M. Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials // *Carbon.* 2019. V. 141. P. 580–607. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.082>
- [76] Lu N., Sun D., Zhang C., Jiang N., Shang K., Bao X., Li J., Wu Y. CO₂ conversion in non-thermal plasma and plasma/g-C₃N₄ catalyst hybrid processes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. ID 094001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa919>
- [77] Ray D., Chawdhury P., Subrahmanyam Ch. A facile method to decompose CO₂ using a g-C₃N₄-assisted DBD plasma reactor // *Environ. Res.* 2020. V. 183. N 8. ID 109286. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109286>
- [78] Uytendhouwen Y., Van Alphen S., Michielsens I., Meynen V., Cool P., Bogaerts A. A packed-bed DBD micro plasma reactor for CO₂ dissociation: Does size matter? // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 348. P. 557–568. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.210>
- [79] Lebedev Yu. A. Microwave discharges at low pressures and peculiarities of the processes in strongly nonuniform plasma // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. N 5. ID 053001. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/5/053001>
- [80] Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Van der Mullen J. Gas discharge plasmas and their applications (review)

- // Spectrochim. Acta. Part B. 2002. V. 57. P. 609–658.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00406-2)
- [81] *Shah Y. T., Verma J., Katti S. S.* Plasma activated catalysis for carbon dioxide dissociation: A review // *J. Indian Chem. Soc.* 2021. V. 98. ID 100152.
<https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100152>
- [82] *Koz'ak T., Bogaerts A.* Evaluation of the energy efficiency of CO₂ conversion in microwave discharges using a reaction kinetics model // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. ID 015024.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/1/015024>
- [83] *Ong M. Y., Nomanbhay S., Kusumo F., Show P. L.* Application of microwave plasma technology to convert carbon dioxide (CO₂) into high value products: A review // *J. Cleaner Prod.* 2022. V. 336. ID 130447.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130447>
- [84] *Chen G., Georgieva V., Godfroid T., Snyders R., Delplancke-Ogletree M.-P.* Plasma assisted catalytic decomposition of CO₂ // *Appl. Catal. B.* 2016. V. 190. P. 115–124.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.009>
- [85] *Chen G., Britun N., Godfroid T., Georgieva V., Snyders R., Delplancke-Ogletree M.-P.* An overview on CO₂ conversion in a microwave discharge: The role of plasma-catalysis // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. ID 084001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5616>
- [86] *Spencer L. F., Gallimore A. D.* CO₂ dissociation in an atmospheric pressure plasma/catalyst system: A study of efficiency // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2013. V. 22. ID 015019.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/22/1/015019>
- [87] *Nunnally T., Gutsol K., Rabinovich A., Fridman A., Gutsol A., Kemoun A.* Dissociation of CO₂ in a low current gliding arc plasmatron // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. ID 274009.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/27/274009>
- [88] *Zhang H., Li L., Xu R., Huang J., Wang N., Li X., Tu X.* Plasma-enhanced catalytic activation of CO₂ in a modified gliding arc reactor // *Waste Dispos. Sustain. Energy.* 2020. V. 2. P. 139–150.
<https://doi.org/10.1007/s42768-020-00034-z>
- [89] *Chen G., Wang L., Godfroid T., Snyders R.* Progress in plasma-assisted catalysis for carbon dioxide reduction in plasma chemistry and gas conversion. London: IntechOpen, 2018. 17 p.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.80798>
-