

РАЗЛОЖЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В СВЧ РАЗРЯДАХ (аналитический обзор)

© Ю. А. Лебедев, В. А. Шахатов

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

Поступила в Редакцию 8 декабря 2021 г.
После доработки 20 декабря 2021 г.
Принята к публикации 22 декабря 2021 г.

Приведен аналитический обзор результатов экспериментальных исследований разложения углекислого газа в СВЧ разрядах. Из сравнительного анализа литературных данных предпринята попытка определить параметры разряда и конструкцию устройства, при которых обеспечиваются максимальные значения степени разложения углекислого газа и энергетическая эффективность для конкретного устройства. Максимальные значения степени разложения углекислого газа 29% и энергетической эффективности 47–90% достигаются в разрядных устройствах на основе передающих линий и резонаторов, работающих в непрерывном режиме на частоте 2.45 ГГц в дозвуковом и сверхзвуковом потоках газа при энергозатратах около 7 эВ/молек и давлениях от 100 до 150 Тор. Потенциально интересными являются устройства, в которых для утилизации углекислого газа используются импульсно-периодические источники СВЧ излучения и катализаторы.

Ключевые слова: диссоциация; углекислый газ; сверхвысокочастотный газовый разряд
DOI: 10.31857/S0044461822010017

Введение

Выбросы CO₂ в результате сжигания ископаемого топлива (угля, природного газа и нефти) в энергетике и транспорте негативно влияют на жизнедеятельность человека. Актуальной проблемой, решаемой многими исследователями, является проблема уменьшения эмиссии и утилизации CO₂. Один из путей решения проблемы состоит в использовании CO₂ в качестве исходного сырья для промышленного производства синтетических топлив и химических продуктов [1–6].

Низкая реакционная способность CO₂ затрудняет экономически рентабельное использование этого газа в качестве исходного сырья для промышленного производства синтетических топлив и химических продуктов. В настоящее время применение CO₂ в

качестве химического сырья ограничивается несколькими промышленными процессами [7, 8].

При сравнении опытных образцов устройств для утилизации CO₂ используется ряд критериев [9, 10]. В частности, это степень разложения CO₂ α(%) и энергетическая эффективность устройства для разложения CO₂ η(%).

Степень разложения CO₂ α(%) при наличии химических реакций в газовой фазе определяется механизмом разложения CO₂ и рассчитывается по формуле

$$\alpha(\%) = \left(1 - \frac{Q^{\text{CO}_2(\text{ВЫХ})}}{Q^{\text{CO}_2(\text{ВХ})}}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

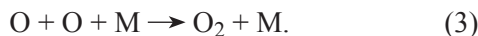
где $Q^{\text{CO}_2(\text{ВХ})}$ и $Q^{\text{CO}_2(\text{ВЫХ})}$ — массовые расходы CO₂ (г·с⁻¹) в сечениях на входе и выходе объема реактора устройства [9, 10].

Хорошо разработан метод расчета энергетической эффективности устройства при термическом разложении чистого CO_2 и в смесях, содержащих CO_2 . Для сохранения целевого продукта реакции разложения CO_2 оксида углерода CO , выходящего из реактора устройства, необходимо решить задачу исключения обратных реакций, ведущих к снижению концентрации CO . Задача решается с помощью закалки продуктов реакции разложения CO_2 . Закалка состоит в быстром снижении поступательной температуры газа на выходе из реактора до значений, при которых такие реакции невозможны или протекают медленно. Предполагается, что при разложении чистого CO_2 основной вклад в скорость изменения концентрации молекул CO_2 дает реакция

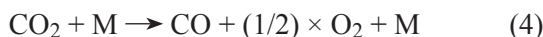


где M — молекула или атом в реагирующей газовой смеси.

Реакция (2) сопровождается разрывом связи OC—O молекулы CO_2 . Энергия разрыва $\Delta H_{298, \text{эВ}}^{\text{OC—O}}$ связи OC—O (тепловой эффект/энтальпия реакции при стандартных условиях) принимает значение 5.51 эВ/молек при 298.15 К [11]. Предполагается, что при закалке продуктов реакции разложения CO_2 молекулярный кислород O_2 образуется в реакции рекомбинации с участием трех частиц:



Тепловой эффект $\Delta H_{298, \text{эВ}}^{\text{O}_2}$ реакции разложения O_2 составляет 5.16 эВ/молек при 298.15 К [11]. Согласно закону Гесса, энергия разрыва $\Delta H_{298, \text{эВ}}^{\text{OC—O}}$ связи OC—O результирующей реакции



составляет 2.9 эВ/молек при 298.15 К. Соотношение для определения величины $\eta(\%)$ имеет вид

$$\eta(\%) = \alpha(\%) \frac{\Delta H_{298, \text{эВ}}^{\text{OC—O}}}{E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}}. \quad (5)$$

На стадии исследования и разработки опытного образца устройства механизм разложения CO_2 , как правило, неизвестен. Полезной характеристикой при сравнении устройств является величина энергозатраты $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}}$ (эВ/молек) на разложение одной молекулы CO_2 , поступающего в объем реактора [9, 10]:

$$E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = \frac{E_{\text{дис}}^{\text{эВ}}}{\alpha(\%)}. \quad (6)$$

Механизмы разложения CO_2 хорошо исследованы для случая термического распада молекулы CO_2 . При разложении CO_2 в условиях равновесного распределения энергии по поступательным и внутренним степеням свободы молекул и атомов в газовой фазе параметры $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ зависят от удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ и поступательной температуры газа T_g . Рис. 1 иллюстрирует, что потенциально интересной для промышленного производства CO является риформинг метана CH_4 в сочетании с CO_2 . Значения $\alpha_{\text{и}}(\%)$ и $\eta_{\text{и}}(\%)$, рассчитанные для процессов термического разложения чистого CO_2 и риформинга CH_4 в сочетании с CO_2 , могут рассматриваться в качестве целевых показателей для опытных образцов устройств утилизации CO_2 .

Разложение CO_2 может быть произведено электрохимическим [9, 10, 12–18], фототермохимическим [9, 10, 19–23], фотохимическим [9, 10, 19, 21, 24, 25], биохимическим [9, 10, 26–29], каталитическим [9, 10, 15, 16, 30–36] и плазмохимическим [9, 10, 37–40] методами. Особое место занимает метод плазмохимического разложения CO_2 с помощью слабоионизованной низкотемпературной плазмы газовых разрядов и гибридные методы с одновременным использованием плазмы и каталитических/фотокаталитических материалов.

Распределение энергии по поступательным и внутренним степеням свободы заряженных и нейтральных частиц (электронов, молекул, атомов, ионов) в плазме является неравновесным. В результате столкновений электронов с нейтральными и заряженными

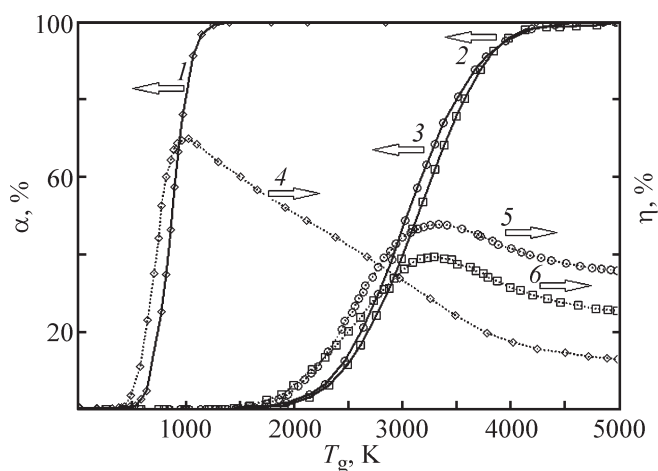


Рис. 1. Степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$ (1–3) и энергетическая эффективность устройства $\eta(\%)$ для разложения CO_2 (4–6) в зависимости от поступательной температуры газа T_g (построено по результатам [9]).

1, 4 — риформинг CH_4 с CO_2 ; 3, 5 — термическое разложение чистого CO_2 ; 2, 6 — искусственный фотосинтез.

частицами в плазме накапливаются в больших количествах частицы, возбужденные в метастабильные состояния. Плазмохимические реакции в плазме с участием частиц в метастабильных состояниях, обуславливающие разложение CO_2 , характеризуются энергией активации много меньшей, чем соответствующая величина реакции термического разложения CO_2 . Это существенно снижает энергозатраты на разложение молекулы CO_2 .

Характерной особенностью плазмохимического метода является компактность разрабатываемых устройств и их малая материалоемкость. Разложение CO_2 в тлеющем разряде, в сверхвысокочастотном (СВЧ) разряде, в барьерном разряде и т. д. до конца не изучено и интенсивно исследуется. Повышенное внимание уделяется применению для разложения CO_2 СВЧ разряда. Разрядные устройства для инициации и поддержания СВЧ разряда, разработанные на основе техники сверхвысоких частот, находят многочисленные применения в плазмохимии [9, 10, 37–46].

Цель работы — определение на основе имеющихся литературных данных характеристик устройств на основе СВЧ разряда, при которых обеспечиваются минимальные энергозатраты на разложение CO_2 .

Разложение CO_2 в плазме СВЧ разряда в дозвуковом потоке чистого CO_2 и смесях, содержащих CO_2

В исследованиях разложения CO_2 в плазме СВЧ разряда широкое распространение получили разрядные устройства на основе передающих линий и резонаторов, а также устройства с использованием СВЧ волн в плазме [37–39, 47–58] (см. таблицу).

Разложение CO_2 в непрерывном СВЧ разряде

Исследованиям разложения чистого CO_2 в плазме СВЧ разряда в дозвуковом потоке газа посвящены работы [37, 38, 47–51]. Схема разрядного устройства, используемого в этих исследованиях, приведена на рис. 2.

Остановимся более подробно на обсуждении результатов одних из первых работ [37, 38], в которых выполнены систематические исследования параметров плазмы СВЧ разряда и приведены эксплуатационные характеристики разрядного устройства. В [37, 38] плазма СВЧ разряда иницируется и поддерживается в реакторе в протоке чистого CO_2 в интервале средних давлений $p = 50\text{--}250$ Тор при мощности СВЧ излучения $W \leq 1.5$ кВт на частоте $f = 2.45$ ГГц. Удельная энергия $E_{уд}^{эВ}$ изменяется в пределах от 0.14

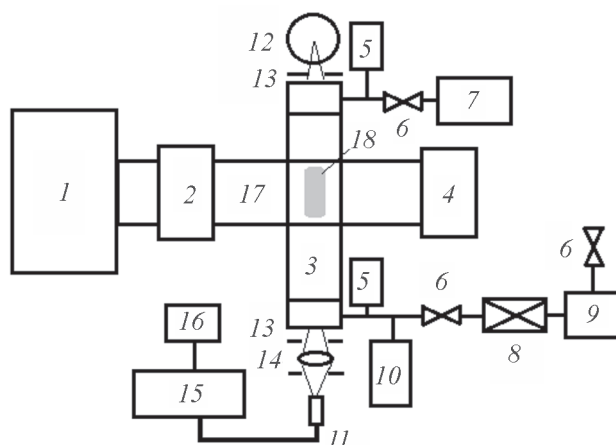


Рис. 2. Блок-схема разрядного устройства для разложения CO_2 на основе СВЧ волновода.

1 — источник СВЧ излучения; 2 — система направленных ответвителей; 3 — плазмохимический реактор; 4 — калориметрическая нагрузка; 5 — измеритель давления; 6 — вакуумный кран; 7 — регулятор расхода газа; 8 — азотная ловушка; 9 — форвакуумный насос; 10 — масс-спектрометр, пробоотборник, хроматограф; 11 — оптическое волокно; 12 — эталонные источники света; 13 — диафрагма; 14 — кварцевая линза; 15 — монохроматор; 16 — персональный компьютер; 17 — прямоугольный волновод; 18 — СВЧ плазма.

до 1.4 эВ/молек. Значение приведенной напряженности электрического поля E/N составляет 15–90 Тд (N — суммарная концентрация молекул и атомов в плазме СВЧ разряда). Реактором служит кварцевая трубка радиусом $R = 1.75$ см, перпендикулярно пересекающая прямоугольный волновод через отверстие в его широкой стенке. Система подачи и откачки газа обеспечивает объемный расход G_{CO_2} чистого CO_2 150–2000 $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Стабилизация СВЧ разряда на оси разрядной трубки и его теплоизоляция обеспечиваются тангенциальной подачей газа (тангенциальная составляющая скорости $v_t \approx 10^4$ $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$). Для диагностики плазмы СВЧ разряда применяются [37, 38, 59–63]: методы визуализации в видимом диапазоне длин волн, методы спектроскопии испускания плазмы в видимом и инфракрасном диапазонах длин волн; метод масс-спектропии; метод газовой хроматографии; манометрический и термпарный методы; методы СВЧ интерферометрии.

При визуализации плазмы установлено, что в интервале средних давлений $p = 50\text{--}100$ Тор СВЧ разряд находится в диффузном состоянии [37, 38, 45, 59]. Плазма занимает цилиндрический объем диаметром ~ 20 мм и протяженностью $L \approx 12$ см. При давлениях $p \geq 150$ Тор наблюдается переход от диффузного состояния СВЧ разряда к контрагированному. На оси

Конструкция и параметры разрядных устройств для разложения CO₂

Описание разрядного устройства	Диапазон изменения параметров газового разряда	Литературный источник
Передающая линия СВЧ, трубка ($R = 1.75$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO ₂	$M_g < 1, p = 50\text{--}250$ Тор, $W \leq 1.5$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 150\text{--}2 \cdot 10^3$ см ³ ·с ⁻¹ , $v_T \sim 10^4$ см·с ⁻¹ , $E_{\text{V}}^{\text{Дж}} = 0.6\text{--}6$ Дж·см ⁻³ , $\alpha(\%) = 14\text{--}28\%$, $\eta(\%) = 70\text{--}80\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.7\text{--}1.2$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 2.5\text{--}4.3$ эВ/молек, $E/N = 15\text{--}90$ Тд, $n_e = 8 \cdot (10^{11}\text{--}10^{13})$ см ⁻³ , $T_g = 800\text{--}1100$ К, $T_3 = 3000\text{--}4000$ К, $T_1 = 2000$ К	[38]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 2.5$ см, кварц), режим непрерывной генерации на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон) длительностью $\tau_T = 30$ с, газ — CO ₂	$M_g < 1, p = 0.1\text{--}1$ Тор, $W \leq 1.2$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 1\text{--}5.6$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha = 7\text{--}13\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.6$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 4.6$ эВ/молек, $T_g \approx 2500$ К, $[O] = 3 \cdot 10^{14}\text{--}9.3 \cdot 10^{14}$ см ⁻³	[47]
Режим непрерывной генерации поверхностных СВЧ волн в плазме на частоте $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), трубка ($R = 0.5$ см, кварц), катализатор — 2.5Rh/TiO ₂ (в области послесвечения), газ — CO ₂ /Ar	$M_g < 1, p = 760$ Тор, $W = 1\text{--}2$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 16.7\text{--}267$ см ³ ·с ⁻¹ , $G_{\text{Ar}} = 100, 133, 167$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 9\text{--}45\%$, $\eta(\%) = 2.5\text{--}21\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.5\text{--}27.5$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 14\text{--}48$ эВ/молек, $T_e \approx 0.95\text{--}1.3$ эВ.	[48]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 1.35$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO ₂	$M_g < 1, p = 7.5\text{--}187.5$ Тор, $W \leq 1$ кВт, $G_{\text{CO}_2} \leq 250$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 13\text{--}30\%$, $\eta(\%) = 6\text{--}47\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.2\text{--}2.1$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 7.3$ эВ/молек, $T_g = 2000$ К (диффузное состояние СВЧ разряда), $T_g = 1500\text{--}3000$ К (диффузное состояние СВЧ разряда, уточненные значения, см. текст статьи), $T_e \approx T_g = (6\text{--}15) \cdot 10^3$ К (контрагированное состояние СВЧ разряда), $T_g = 3000\text{--}5000$ К (переходное и контрагированное состояния СВЧ разряда, уточненные значения, см. текст)	[49]
		[50]
		[49]
		[50]
СВЧ резонатор, реактор цилиндрической геометрии ($R = 7$ см и высотой 14 см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO ₂	$M_g < 1, p = 150\text{--}750$ Тор, $W = 2\text{--}6$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 83.3\text{--}500$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 3\text{--}75\%$, $\eta(\%) = 2\text{--}25\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 2.4\text{--}71.5$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 12.3\text{--}23.3$ эВ/молек, $T_g \approx 500\text{--}1000$ К	[51]
Генерация поверхностных СВЧ волн в плазме на частоте $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), трубка ($R = 0.7$ см, кварц), непрерывный, однократный режим или импульсно-периодический режим на частоте f_T от 0.5 до 40 кГц, газ — CO ₂ , CO ₂ + xAr ($0 < x < 100\%$), CO ₂ + 5% N ₂	$M_g < 1, p = 1\text{--}10$ Тор, $W = 0.3\text{--}0.4$ кВт ($W_{\text{max}} = 0.8$ кВт), $G_T = 4.2\text{--}45$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 54\text{--}83\%$, $\eta(\%) = 4\text{--}16\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 2\text{--}29$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 34.5$ эВ/молек, $T_g = 700\text{--}1000$ К, $T_3 = 2500\text{--}3000$ К	[52]
Передающая линия СВЧ, трубка ($R = 0.9$ см, кварц), непрерывный, однократный режим или импульсно-периодический режим (на частоте f_T до 3 МГц) СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (твердотельный источник), газ — CO ₂	$M_g < 1, p = 22.5\text{--}120$ Тор, $W = 0.08\text{--}0.15$ кВт ($W_{\text{max}} = 0.43$ кВт), $G_{\text{CO}_2} = 17\text{--}83$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 0.5\text{--}3.5\%$, $\eta(\%) \leq 16\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 29$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 828.6$ эВ/молек, $T_g \leq 3000$ К (уточненные значения, см. текст)	[53]

Продолжение таблицы

Описание разрядного устройства	Диапазон изменения параметров газового разряда	Литературный источник
Передающая линия СВЧ, трубка (нитрид бора), режим непрерывной генерации сфокусированного солнечного излучения и СВЧ излучения на частоте $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO_2/Ar (1/7) и CO_2/N_2 (1/8.75)	$M_g < 1, p = 760$ Тор, $W = 0.6\text{--}0.9$ кВт, $G_T = 16.7\text{--}117$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 4.5\text{--}11\%$, $\eta(\%) = 8.5\text{--}19\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.9\text{--}2.75$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 15.2$ эВ/молек	[54]
Передающая линия СВЧ (реактор цилиндрической геометрии $R = 13$ см), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 24$ ГГц (гиротрон), свободно локализованный СВЧ разряд вблизи металлического конуса, газ — CO_2 , CO_2/Ar [1/(1.0–5.2)]	$M_g < 1, p = 760$ Тор, $W = 2\text{--}4$ кВт, $G_T = 283.3\text{--}408.3$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 7\text{--}31.3\%$, $\eta(\%) = 9.5\text{--}22\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.4\text{--}4.14$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 15.2$ эВ/молек, $T_e \approx 0.3\text{--}0.7$ эВ, $n_e \approx 10^{13}$ см ⁻³ , $T_g \approx 2500\text{--}3000$ К	[55]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 1.25$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO_2/Ar	$M_g < 1, p = 760$ Тор, $W = 0.5\text{--}1$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 33.3, 66.7, 100, 133, 167$ см ³ ·с ⁻¹ , $G_T = 167$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 10\text{--}30\%$, $\eta(\%) = 12.5\text{--}27.5\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.2\text{--}7.5$ эВ/молек, $T_g \approx 800\text{--}1350$ К	[56]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 1.75$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 915$ МГц (магнетрон), газ — CO_2	$M_g \sim 2.5\text{--}3, p = 38\text{--}152$ Тор, $W = 10\text{--}100$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = (5\text{--}50) \cdot 10^3$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 14\text{--}28\%$, $\eta(\%) = 18\text{--}91\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.05\text{--}0.4$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 1.43$ эВ/молек, $n_e = (3\text{--}8) \cdot 10^{12}$, $T_g = 160$ К, $T_3 = 3500$ К	[38, 57]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 1.5$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 915$ МГц (магнетрон), газ — CO_2	$M_g > 1, p = 150$ Тор, $W = 3\text{--}30$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 183\text{--}1250$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 11\text{--}83\%$, $\eta(\%) = 24\text{--}51\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.6\text{--}10.3$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 12.4$ эВ/молек, $T_g = 5700$ К	[58]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 1.35$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO_2	$M_g > 1, p = 37.5\text{--}525$ Тор, $W \leq 1$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 233$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 10\text{--}35\%$, $\eta(\%) = 28\text{--}48\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.6\text{--}10.3$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 6.3$ эВ/молек, $E/N = 70\text{--}80$ Тд, $T_g = 4000$ К	[58]

Примечание. R — внутренний радиус трубки реактора; f_T — частота следования импульсов СВЧ излучения; f — частота генерации СВЧ излучения; M_g — число Маха для потока газа в реакторе; p — статическое давление газа в реакторе; G_{CO_2} , G_{Ar} — объемный расход CO_2 и Ar соответственно на входе в реактор; G_T — суммарный объемный расход смеси газов; W — средняя мощность СВЧ излучения, подводимая к реактору; v_t — тангенциальная составляющая скорости потока газа в реакторе; T_g — поступательная температура газа; T_1 и T_3 — колебательные температуры, соответствующие симметричной и асимметричной модам колебаний молекулы CO_2 ; $\alpha(\%)$ — степень разложения CO_2 ; $\eta(\%)$ — энергетическая эффективность разрядного устройства; W_{max} — максимальная мощность СВЧ излучения в импульсе; $[\text{O}]$ — концентрация атомов кислорода O ; E/N — приведенная напряженность электрического поля в газовом разряде; T_e и n_e — температура и концентрация электронов в СВЧ разряде; τ_T — время пребывания газа в разрядной области, или длительность СВЧ разряда; $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ — удельная энергия, приходящаяся на одну молекулу CO_2 , поступающую в реактор; $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}}$ — энергетические затраты на разложение одной молекулы CO_2 , соответствующие максимальной степени разложения молекулы.

трубки образуется шнур плазмы с поперечным диаметром ~ 6 мм. Микроволновое зондирование плазмы СВЧ разряда [38, 60] применяется для определения концентрации электронов n_e . Значение n_e составляет $8 \cdot 10^{11}\text{--}8 \cdot 10^{13}$ см⁻³ [38]. Колебательные температуры

симметричной T_1 и асимметричной T_3 мод колебаний молекулы CO_2 определены по доплеровскому уширению линий атомов щелочных металлов, вводимых в плазму в виде малой добавки [38, 61, 62]. Температура T_3 изменяется от 3000 до 4000 К и боль-

ше, чем соответствующая температура $T_1 = 2000$ К при $E_{уд}^{эВ} \approx 1$ эВ/молек и $p = 120$ Тор [38]. Термопарный метод используется для измерения температуры газа T_g на выходе из реактора [38, 60]. Температура T_g в плазме СВЧ разряда при $E_{уд}^{эВ} \approx 1$ эВ/молек и $p = 120$ Тор определяется по доплеровскому уширению линий атомов кислорода О [38, 61, 62]. Значение T_g составляет 800–1100 К и оказывается меньше, чем значения T_1 и T_3 . Для определения степени разложения применяются методы масс-спектропии, газовой хроматографии и манометрический метод [38, 60, 63].

В работе [38] установлено, что степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$ монотонно увеличивается от 14 до 28% с ростом удельной энергии $E_{уд}^{эВ}$ от 0.5 до 1.2 эВ/молек. Определение $\alpha(\%)$ манометрическим методом находится в удовлетворительном согласии с результатами, полученными в [38] методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии. Энергетическая эффективность разрядного устройства $\eta(\%)$ изменяется в зависимости от удельной энергии $E_{уд}^{эВ}$ и давления p немонотонно. Она характеризуется широким максимумом $\eta(\%) \approx 80\%$ при $p \approx 100$ Тор в интервале удельной энергии $E_{уд}^{эВ} = 0.7\text{--}1.2$ эВ/молек. Термическое разложение чистого CO_2 начинается приблизительно с 1500 К (рис. 1) [9, 10]. Высокое значение $\alpha(\%)$ по сравнению с ее значением в условиях термического равновесия является результатом распада молекулы CO_2 в плазмохимических реакциях с участием электронов и колебательно-возбужденных молекул $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ в основном электронном состоянии $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$. Разница в температурах, соответствующих поступательным и колебательным степеням свободы молекулы CO_2 , и низкая степень ионизации газа свидетельствуют о том, что максимальные значения $\alpha_m(\%) \approx 28\%$ и $\eta_m(\%) \approx 80\%$ ($p \approx 100$ Тор, $E_{уд}^{эВ} = 0.7\text{--}1.2$ эВ/молек, $E_{дис}^{эВ} = 2.5\text{--}4.3$ эВ/молек, $G_{\text{CO}_2} \approx 150$ см³·с⁻¹) связаны с механизмом разложения CO_2 , отличным от термического разложения CO_2 . При невысокой величине $E/N \leq 40$ Тд в плазме СВЧ разряда [37, 38] распад молекулы CO_2 происходит главным образом через колебательный континуум молекулы CO_2 . Заметное различие значений температур T_3 и T_g свидетельствует о том, что доля энергии, теряемая электронами в неупругих столкновениях с молекулами CO_2 , расходуется преимущественно на возбуждение колебательных степеней свободы молекулы CO_2 .

Таким образом, согласно результатам [37, 38], максимальные значения $\alpha_m(\%) = 28\%$ и $\eta_m(\%) = 80\%$ больше, чем целевые показатели $\alpha_c(\%)$ (при $T_g = 1500\text{--}2700$ К) и $\eta_c(\%)$ (при $T_g = 1500\text{--}5000$ К), соответствующие термическому разложению чистого

CO_2 (рис. 1). Для достижения максимальных значений $\alpha_m(\%)$ и $\eta_m(\%)$ необходимо использовать разрядное устройство со следующими регулируемые параметрами: $f = 2.45$ ГГц, $p \approx 100\text{--}120$ Тор, $R = 1.25$ см, $W \leq 1.5$ кВт и $G_{\text{CO}_2} \approx 150$ см³·с⁻¹. Разложение CO_2 возникает через колебательный континуум молекулы при следующих параметрах плазмы СВЧ разряда: $n_e = 8 \cdot 10^{11}\text{--}8 \cdot 10^{13}$ см⁻³, $E_{уд}^{эВ} = 2.5\text{--}4.3$ эВ/молек, $E_{дис}^{эВ} = 2.5\text{--}4.3$ эВ/молек, $E/N \leq 40$ Тд, $T_g \approx 800\text{--}1100$ К.

В [47] исследована степень разложения CO_2 в СВЧ разряде в диапазоне низких давлений ($p \leq 10$ Тор) и измерена вероятность гетерогенной рекомбинации атомов кислорода О на поверхности никеля, используемого в качестве катализатора. СВЧ разряд ($W \leq 1.2$ кВт, $f = 2.45$ ГГц, $R = 2.5$ см) длительностью $\tau_T = 30$ с создается в проточном плазмохимическом реакторе ($G_{\text{CO}_2} = 1.1\text{--}5.6$ см³·с⁻¹, $p = 0.12\text{--}1.125$ Тор), пересекающем резонатор прямоугольного сечения параллельно вектору напряженности электрического поля (см. таблицу). Согласно оценкам [47], максимальная температура газа T_g в плазме СВЧ разряда составляет приблизительно 2500 К. Максимальное значение $\alpha_m(\%) \approx 13\%$ ($p \approx 0.15$ Тор, $E_{уд}^{эВ} \approx 0.6$ эВ/молек, $E_{дис}^{эВ} = 4.6$ эВ/молек и $G_{\text{CO}_2} \approx 1.1$ см³·с⁻¹) совпадает со значением целевого показателя $\alpha_c(\%) = 13\%$ при $T_g = 2500$ К (рис. 1). То, что разложение CO_2 в СВЧ разряде при низких давлениях ($p \leq 10$ Тор) происходит при незначительном отклонении от равновесия поступательной и колебательных степеней свободы молекулы $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$, является маловероятным. Возможная причина, объясняющая расхождение в значениях степени разложения CO_2 [37, 38, 47], связана с присутствием водяного пара H_2O в CO_2 .

Наличие H_2O в CO_2 подтверждается результатами исследования спектров испускания плазмы СВЧ разряда [47]. В спектрах испускания СВЧ разряда наблюдается атомная линия водорода серии Бальмера H_α [47, 64] (рис. 3). Происхождение H_α объясняется присутствием H_2O в вакуумной системе. Наличие молекул H_2O в исследуемой смеси, по-видимому, отчасти объясняет невысокую степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$, определенную в плазме этого СВЧ разряда при низких давлениях. Заметное уменьшение $\alpha(\%)$ в присутствии H_2O наблюдалось в тлеющем разряде [65]. Спектр испускания в условиях СВЧ разряда [47] также включает интенсивные полосы третьей положительной системы (283.31–382.51 нм, $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$) и системы Ангстрема (412.36–662.03 нм, $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$) молекулы СО [61, 66], а также интенсивные атомные линии О. В спектре также присутствует континуум высокой интенсивности. Он мог быть обусловлен

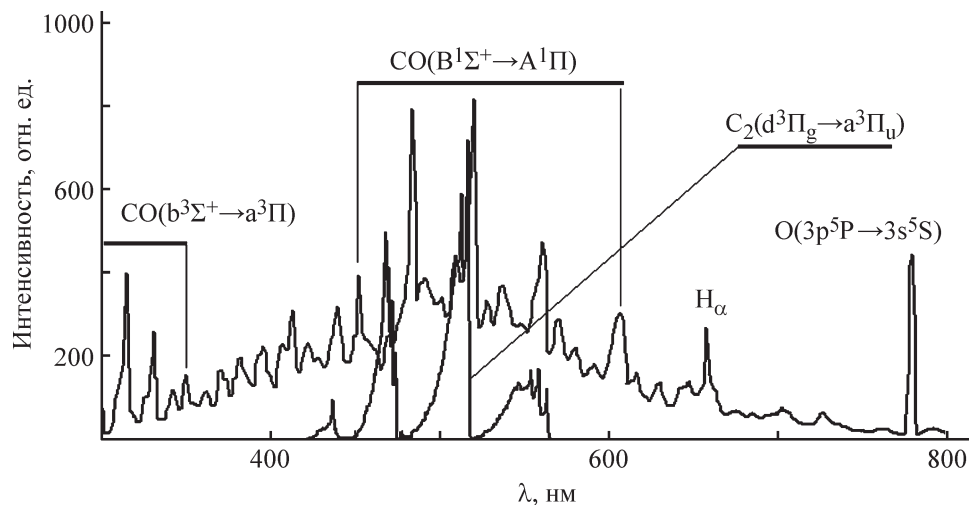


Рис. 3. Фрагменты спектров испускания плазмы СВЧ разряда в CO_2 по данным [47, 58]: распределение интенсивности в зависимости от длины волны.

испусканием молекулы CO_2 [67]. Кроме того, континуум мог содержать перекрывающиеся полосы системы Свана ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$) молекулы углерода C_2 (436.52–667.73 нм) и системы Асунди ($a^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$) молекулы CO (574.91–859.2 нм) [61, 66]. В спектрах испускания плазмы не наблюдаются полосы молекулярных ионов и линии атомных ионов.

Таким образом, результаты спектроскопических исследований [47] свидетельствуют о том, что при низких давлениях разложение молекулы CO_2 происходит в неравновесных условиях. Для обеспечения максимальных значений степени разложения CO_2 и энергетической эффективности устройства особое внимание необходимо уделять также чистоте исходного CO_2 .

В [49, 50] предприняты усилия для улучшения эксплуатационных характеристик разрядного устройства, которое использовалось для утилизации CO_2 в ранних работах [37, 38].

В [49] для исследования разложения CO_2 применяются методы визуализации плазмы СВЧ разряда в видимом диапазоне длин волн [59]; Фурье-спектроскопии в инфракрасном диапазоне длин волн и релеевского рассеяния света [68].

В [49] визуализация СВЧ разряда используется для определения состояния СВЧ разряда (диффузный/контрагированный) и для оценки величины разрядного объема в зависимости от давления p и удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$. В диффузном режиме СВЧ разряда ($p \leq 36.75$ Тор) сечение разрядного объема увеличивается от 120 до 150 мм^2 с ростом удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ от 0.2 до 0.9 эВ/молек. При $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \geq 0.4$ эВ/молек и $p \geq 103$ Тор наблюдается скачкообразный переход от диффузного состояния СВЧ разряда к контраги-

рованному. Величина сечения шнура составляет 80 мм^2 и слабо зависит от удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$. Наблюдения состояния СВЧ разряда, полученные в [49], согласуются с результатами [37, 38]. Степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$ определяют методом Фурье-спектроскопии [49, 68]. В [49] установлено, что значения $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ зависят от удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$, давления p и объемного расхода газа G_{CO_2} . Максимальное значение $\alpha_{\text{м}}(\%) \approx 29\%$, полученное для переходного состояния СВЧ разряда ($p = 75\text{--}103$ Тор, $G_{\text{CO}_2} \approx 83 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 2.2$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 7.3$ эВ/молек) [49], соответствует целевому показателю термического разложения чистого CO_2 $\alpha_{\text{ц}}(\%)$, рассчитанному при $T_{\text{г}} \approx 2700\text{--}2800$ К. Максимальные значения $\eta_{\text{м}}(\%) \approx 43\text{--}47\%$ ($p = 75\text{--}150$ Тор, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.8\text{--}2.1$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 7.3$ эВ/молек и $G_{\text{CO}_2} \approx 83\text{--}250 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), полученные в переходном и контрагированном состояниях СВЧ разряда [49], соответствуют значениям целевого показателя $\eta_{\text{ц}}(\%)$, рассчитанного для термического разложения CO_2 в интервале температур $T_{\text{г}} = 2900\text{--}3200$ К. Объяснение обнаруженного различия в максимальных значениях $\alpha_{\text{м}}(\%)$ и $\eta_{\text{м}}(\%)$, полученных в [37, 38, 49], по-видимому, связано с трудностями определения параметров пространственно неоднородной и сложной по химическому составу плазмы СВЧ разряда. Функция распределения энергии по поступательным и внутренним степеням свободы молекулы CO_2 имеет важное значение при определении энергетической эффективности разрядного устройства и механизма разложения CO_2 . Максимальные значения $\alpha_{\text{м}}(\%)$ и $\eta_{\text{м}}(\%)$ соответствуют поступательным температурам газа $T_{\text{г}} \approx 2700\text{--}3200$ К [49]. По-видимому, разложение CO_2 происходит при незначительном отклонении

распределения энергии по поступательным и колебательным степеням свободы $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ от равновесного. В этом случае ключевой характеристикой плазмы СВЧ разряда для определения $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ разрядного устройства является поступательная температура газа.

В [49] метод релеевского рассеяния света применяется для определения температуры газа из данных профиля концентрации газа по сечению реактора в интервале давлений $p = 7.5\text{--}187.5$ Тор. Согласно результатам [49], в диффузном состоянии СВЧ разряда при $p = 15$ Тор температура газа T_g незначительно зависит от удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.2\text{--}0.9$ эВ/молек и составляет 2000 К. В контрагированном состоянии СВЧ разряда ($p \geq 103$ Тор) температура газа резко возрастает при увеличении удельной энергии и достигает температуры электронов $T_e \approx 0.5\text{--}1.3$ эВ. Отметим, что для данных значений T_g следует ожидать величину степени разложения CO_2 (рис. 1), значительно превышающую значения, установленные в [49].

Для интерпретации зависимости степени разложения CO_2 от температуры газа в [50] построена двухтемпературная модель, учитывающая пространственно неоднородное распределение параметров плазмы СВЧ разряда по сечению реактора. С ее помощью уточнены значения поступательной температуры газа на оси реактора, которые лежат в интервале 3000–5000 К. Их значения сопоставимы по порядку величины со значениями колебательных температур, определенными в [37, 38]. Это свидетельствует о том, что разложение CO_2 происходит в основном в приосевой области реактора при малом отклонении от равновесного распределения энергии по поступательным и внутренним степеням свободы молекулы $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$. Плазмохимические реакции распада молекулы CO_2 через колебательный континуум молекулы CO_2 , диссоциативного возбуждения молекулы CO_2 и т. д., которые имеют место преимущественно на периферии разрядного объема, играют второстепенную роль в механизме разложения молекулы CO_2 .

Разложение CO_2 в импульсно-периодическом СВЧ разряде

При дозвуковом течении CO_2 с увеличением давления и удельной энергии/концентрации электронов возникают трудности, связанные с осуществлением условий неравновесности в плазме СВЧ разряда и увеличением объема разрядной области. Это приводит к уменьшению степени разложения CO_2 и снижению энергетической эффективности раз-

рядного устройства. Одним из путей преодоления этих трудностей является использование источников СВЧ излучения, работающих в импульсно-периодическом режиме [52, 53, 69–72]. Импульсно-периодический источник СВЧ излучения позволяет регулировать значение поступательной температуры в плазме СВЧ разряда. Уменьшение поступательной температуры газа в плазме снижает потери энергии, запасенной в колебательных степенях свободы молекулы CO_2 , в результате колебательно-поступательной V–T и колебательно-колебательной V–V релаксации. Энергетическая эффективность разрядного устройства увеличивается за счет повышения роли колебательно-возбужденных молекул CO_2 в реакции разложения CO_2 .

В [52] выполнены исследования разложения CO_2 в плазме импульсно-периодического СВЧ разряда при низких давлениях от 1 до 10 Тор. В экспериментах применяется разрядное устройство (сурфатрон, рис. 4), работа которого основывается на распространении поверхностной СВЧ электромагнитной волны вдоль границы раздела между стенкой реактора (кварцевой трубки) и столбом плазмы [46]. Источник СВЧ излучения на частоте $f = 2.45$ ГГц генерирует импульсы СВЧ излучения с частотой f_T в диапазоне 0.5–40 кГц и длительностью τ_T от 10 мкс до 1 мс [73]. Средняя мощность СВЧ излучения W изменяется от 300 до 400 Вт. Максимум мощности СВЧ излучения в отдельном импульсе W_{max} составляет 800 Вт. Удельная энергия $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ изменяется в ин-

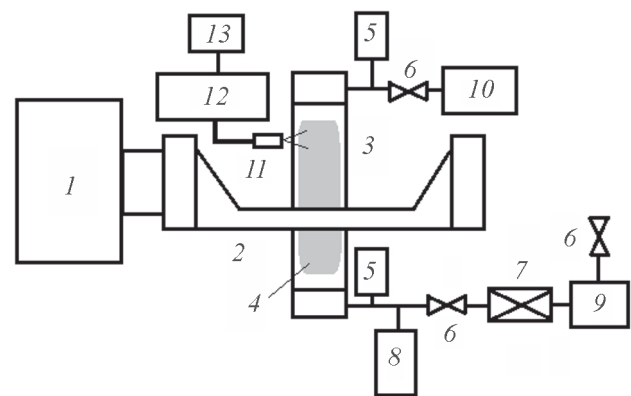


Рис. 4. Блок-схема СВЧ разрядного устройства для разложения CO_2 с использованием поверхностных волн.

1 — источник СВЧ излучения; 2 — сурфатрон; 3 — плазмохимический реактор; 4 — СВЧ плазма; 5 — измеритель давления; 6 — вакуумный кран; 7 — азотная ловушка; 8 — масс-спектрометр, пробоотборник, хроматограф; 9 — форвакуумный насос; 10 — регулятор расхода газа; 11 — оптическое волокно; 12 — монохроматор; 13 — персональный компьютер.

тервале 2–29 эВ/молек. Плазмохимический реактор представляет собой охлаждаемую силиконовым маслом (до температуры 10°C) кварцевую трубку с внутренним радиусом $R = 0.7$ см и длиной $L = 30$ см. Эксперименты выполнены в чистом CO_2 и в смеси CO_2 с малыми добавками молекулярного азота ($\text{CO}_2 + 5\% \text{N}_2$) для диагностики параметров плазмы. Объемные расходы G_T и G_{CO_2} , соответствующие газовой смеси ($\text{CO}_2 + 5\% \text{N}_2$) и чистому CO_2 , изменяются от 4.2 до 45 $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

В исследованиях разложения CO_2 применяются методы: двухфотонной индуцированной лазерной флуоресценции, спектроскопии испускания и оптической актинометрии [52, 61, 62, 63]. Спектроскопия испускания употребляется для исследования спектрального состава излучения, определения поступательной температуры газа и колебательной температуры T_3 в разрядной области. Спектральный состав испускания плазмы [52], за исключением спектра иона молекулы CO_2 , совпадает с результатами [47]. Для определения поступательной температуры газа T_g используется полоса системы Ангстрема (480 нм , $\text{V}^1\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow \text{A}^1\Pi, v'' = 1$) молекулы CO [52, 61, 66]. Поступательная температура T_g , определенная на оси реактора, уменьшается от 1000 до 700 К с увеличением частоты следования импульсов СВЧ излучения f_T от 0.5 до 40 кГц. При непрерывной работе источника СВЧ излучения значение T_g составляет около 750 К. Значения поступательной температуры, полученные в [52] на оси реактора, сопоставимы с теми (~800–1100 К), что приведены в [37, 38]. Их значения много меньше, чем соответствующие значения из [47, 49, 50].

Определение колебательной температуры T_3 CO_2 выполнено по спектру испускания молекулы азота N_2 [52, 61]. Предполагается, что значение T_3 приблизительно совпадает со значением колебательной температуры молекулы N_2 в основном электронном состоянии $\text{X}^1\Sigma_g^+$. В [52] установлено, что температура T_3 на оси реактора уменьшается от 3500 до 2000 К с увеличением частоты следования импульсов СВЧ излучения f_T от 0.5 до 40 кГц. При непрерывной работе источника СВЧ излучения значение T_3 составляет около 2500 К. Значения T_3 , полученные в [52], меньше, чем значения (~3000–4000 К), представленные в [37, 38]. Разложение CO_2 в СВЧ разряде происходит при отсутствии равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы молекулы CO_2 в диапазоне низких давлений ($\leq 10 \text{ Тор}$) [52].

В [52] степень разложения CO_2 в СВЧ разряде измерена методом оптической актинометрии [61, 62, 74–76]. Результаты измерения $\alpha(\%)$ в разрядном объе-

ме согласуются с результатами ее измерения методом двухфотонной индуцированной лазерной флуоресценции в послесвечении СВЧ разряда. В [52] установлено, что при низких значениях f_T в разложении CO_2 важную роль играет реакция диссоциативной рекомбинации молекулярного иона CO_2^+ . Максимальное значение составляет $\alpha_M(\%) \approx 84\%$ при периоде модуляции СВЧ излучения $T = 1.5 \text{ мс}$ ($\tau_T = 1.0 \text{ мс}$, $p = 2 \text{ Тор}$, $G_T = 4.2 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 29 \text{ эВ/молек}$, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 34.5 \text{ эВ/молек}$, смесь $\text{CO}_2 + 5\% \text{N}_2$). Максимальная энергетическая эффективность разрядного устройства $\eta_M(\%)$ ($f_T \approx 0.5 \text{ кГц}$, $p = 7 \text{ Тор}$, $G_T = 45 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 2.1 \text{ эВ/молек}$, $W = 400 \text{ Вт}$) достигает 16% [52]. Степень разложения CO_2 , соответствующая максимальному значению энергетической эффективности разрядного устройства $\eta_M(\%)$ [52], составляет всего лишь $\alpha_M(\%) \approx 12\%$. Из сопоставления эксплуатационных характеристик разрядных устройств, работающих в непрерывном и импульсно-периодическом режимах (при $p = 7 \text{ Тор}$, $G_{\text{CO}_2} = 45 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 2.1 \text{ эВ/молек}$ и $W = 400 \text{ Вт}$), следует, что $\alpha(\%) = 4\%$ и $\eta(\%) = 6\%$ разрядного устройства, работающего в непрерывном режиме, оказываются всегда ниже, чем соответствующие характеристики $\alpha(\%) = 8\text{--}11\%$ и $\eta(\%) = 11\text{--}16\%$ импульсно-периодического режима работы разрядного устройства в диапазоне $f_T = 0.5\text{--}1 \text{ кГц}$.

Из результатов работ [37, 38, 47, 49, 50, 52] следует, что одной из важных характеристик плазмы СВЧ разряда, которую необходимо принимать во внимание при оптимизации параметров $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ разрядного устройства, является распределение энергии по поступательным и внутренним степеням свободы частиц (молекул, атомов и их ионов) плазмообразующего газа. С учетом того что при исследовании разложения CO_2 в [37, 38, 47, 49, 50, 52] наблюдается заметное расхождение в измеренных значениях поступательной температуры, в [53] особое внимание уделяется ее определению.

В [53] эксперименты выполнены на установке, подробно описанной в [77, 78]. Она имеет конструкцию, сходную с той, что приведена в [37, 38, 47, 49, 50] (см. таблицу). Различие состоит в источниках СВЧ излучения. В экспериментах используется импульсно-периодический твердотельный источник СВЧ излучения, работающий на частоте 2.45 ГГц либо в непрерывном режиме, либо в режиме однократных импульсов, либо в импульсно-периодическом режиме в интервале давлений 22.5–120 Тор. При исследовании разложения молекулы CO_2 в плазме СВЧ разряда в [53] применяются методы визуализации плазмы [59], комбинационного рассеяния света

[61, 68] и Фурье-спектроскопии в инфракрасном диапазоне длин волн [68].

В [53] метод визуализации плазмы используется для определения размеров разрядного объема V_p . Обнаружено, что значение объема V_p (~20–80 мм³) устанавливается за время ≤10 мкс. Размеры объема V_p зависят от значений p и W_{\max} : радиус и протяженность объема уменьшаются с увеличением давления p ; с увеличением W_{\max} радиус объема уменьшается, а протяженность объема увеличивается. Метод Фурье-спектроскопии в инфракрасном диапазоне длин волн в [53] применяется для определения значений $\eta_m(\%)$ и $\alpha_m(\%)$. Максимальное значение степени разложения CO₂ составляет $\alpha_m(\%) \approx 3.5\%$ ($p \approx 120$ Тор, $f_T = 5.0$ кГц, $G_{\text{CO}_2} \approx 32$ см³·с⁻¹, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 29$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 828.6$ эВ/молек, $V_p \approx 20$ мм³ и $W = 80$ Вт). В [53] установлено, что значение энергетической эффективности устройства растет с повышением давления до максимального значения $\eta_m(\%) \approx 16\%$. Максимальные эксплуатационные параметры $\alpha_m(\%) \approx 3.5\%$ и $\eta_m(\%) \approx 16\%$ устройства соответствуют целевым показателям $\alpha_{\text{ц}}(\%)$ и $\eta_{\text{ц}}(\%)$ для термического разложения молекулы CO₂ при поступательной температуре газа $T_g \approx 2000$ –2300 К. Установившееся значение температуры газа $T_g = 1500$ –3000 К на оси реактора, определенное методом комбинационного рассеяния света в СВЧ разряде [53], сопоставимо по порядку величины с поступательной температурой $T_g \approx 2000$ –2300 К.

Таким образом, результаты уточнения температуры газа методом комбинационного рассеяния света в импульсно-периодическом СВЧ разряде [53] свидетельствуют о том, что температура в СВЧ разряде на оси реактора при средних давлениях не превышает 3000 К. Увеличение давления от 10 до 20 Тор в реакторе сопровождается переходом от неравновесного распределения энергии по поступательным и колебательным степеням свободы молекулы CO₂($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$) к распределению, незначительно отклоняющемуся от равновесного. Усовершенствованная в [53] двухтемпературная кинетическая модель разложения CO₂ объясняет результаты измерений $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ в СВЧ разряде при давлениях выше 20 Тор посредством учета пространственно неоднородного распределения параметров плазмы. В рамках модели подтверждены выводы работ [49, 50] о том, что незначительное отклонение от равновесного распределения энергии по поступательным и колебательным степеням свободы молекулы CO₂($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$) играет второстепенную роль в механизме разложения молекулы CO₂. Из разрядных устройств перспективными являются устройства, в которых для утилизации CO₂ применяются импульсно-периодические СВЧ разряды.

Разложение CO₂ в СВЧ разряде в смесях CO₂ с аргоном Ar, гелием He и молекулярным азотом N₂

Исследования влияния разбавления CO₂ аргоном Ar, гелием He и молекулярным азотом N₂ на степень его разложения и энергетическую эффективность разрядного устройства на основе СВЧ разряда выполнены: в [48, 51, 54, 55, 79] для Ar, в [79] для He, в [54, 80] для N₂.

В [48] показано, что добавление Ar к CO₂ не влияет на образование CO в СВЧ разряде при атмосферном давлении $p = 760$ Тор, мощности СВЧ излучения $W = 1$ –2 кВт и парциальных объемных расходах CO₂ и Ar, изменяющихся в интервалах $G_{\text{CO}_2} = 16.7$ –267 см³·с⁻¹ и $G_{\text{Ar}} = 100$ –167 см³·с⁻¹ соответственно (см. таблицу). Добавление Ar к CO₂ заметно влияет только на явление пробоя газа в СВЧ электромагнитных полях [45].

В [79] исследовано разложение CO₂ в СВЧ разряде в смесях CO₂ с He и Ar методом эмиссионной спектроскопии в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн. Установлено, что в смесях CO₂/Ar максимальная степень разложения CO₂ $\alpha_m(\%)$ составляет 90% при давлении $p = 0.5$ Тор, мощности СВЧ излучения 100–200 Вт и парциальных объемных расходах CO₂ и Ar 0.42 и 16.7 см³·с⁻¹ соответственно. Степень разложения CO₂ при добавлении Ar больше, чем соответствующая степень разложения при разбавлении его гелием He. Энергетическая эффективность разрядного устройства уменьшается с увеличением содержания Ar или He.

В [51] приведены результаты исследований зависимости от содержания аргона Ar в смеси CO₂/xAr ($0 \leq x < 100\%$) интенсивности лазерной индуцированной флуоресценции, соответствующей обратному вынужденному переходу $^3P \rightarrow ^5P$ атома O. Интенсивность измерена в послесвечении импульсного периодического СВЧ разряда в интервале давлений $p = 1$ –10 Тор, при частоте следования импульсов СВЧ излучения $f_T = 0.7$ кГц, суммарном объемном расходе смеси $G_T = 11.7$ см³·с⁻¹ и средней мощности СВЧ излучения $W = 0.4$ кВт (см. таблицу). В [51] показано, что атом кислорода O(3P) в основном электронном состоянии 3P образуется в послесвечении в результате разложения O₂ и CO₂. Показано, что реакции с участием атомов аргона Ar в метастабильных состояниях 3P_0 и 3P_2 играют ключевую роль в механизме разложения CO₂ и O₂ из-за их большого времени жизни (~1 мс). С увеличением содержания Ar в смеси интенсивность лазерной индуцированной флуоресценции, пропорциональной концентрации атомов O(3P),

увеличивается и достигает максимума при 90%-ном содержании аргона в смеси.

В [55] приведены результаты исследований разложения CO_2 под действием сфокусированного непрерывного СВЧ излучения гиротрона на частоте 24 ГГц и мощности до 5 кВт. Эксперименты выполнены в чистом CO_2 и в смесях CO_2/Ar при атмосферном давлении (см. таблицу). Максимальное значение степени разложения CO_2 31.3% наблюдается в смеси $\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/5$ при общем расходе газа $G_r = 500 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а соответствующее значение энергетической эффективности разрядного устройства составляет $\sim 9.5\%$ при удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 4.7 \text{ эВ/молек}$ и энергозатратах $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 15.2 \text{ эВ/молек}$. В результате спектральных исследований в [55] установлено, что плазма СВЧ разряда является неравновесной. Температура электронов T_e лежит в интервале 4000–8000 К и больше, чем температура газа $T_g = 2000\text{--}3500 \text{ К}$.

Статья [54] посвящена разработке разрядного устройства для разложения CO_2 при атмосферном давлении, работа которого основывается на совместном воздействии СВЧ и солнечного излучений (см. таблицу). Разложение CO_2 исследовано в зависимости от общего объемного расхода газа G_r ($16.7\text{--}117 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) и мощности СВЧ ($600\text{--}900 \text{ Вт}$) и солнечного ($350\text{--}525 \text{ Вт}$) излучений в смесях CO_2/Ar ($1/7$) или CO_2/N_2 ($1/8.75$). Найденные степень разложения $\alpha(\%)$ и энергетическая эффективность $\eta(\%)$ устройства составляют $4.5\text{--}11\%$ и $8.5\text{--}19\%$ соответственно в интервале удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.9\text{--}2.75 \text{ эВ/молек}$ ($E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 25 \text{ эВ/молек}$). Установлено, что разбавление CO_2 молекулярным азотом N_2 приводит к более высокой энергетической эффективности устройства, чем при разбавлении CO_2 аргоном при $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.8 \text{ эВ/молек}$: при разложении CO_2 в смеси CO_2/N_2 наибольшая энергетическая эффективность устройства составляет 15.5% ; в случае использования смеси CO_2/Ar максимальная энергетическая эффективность устройства достигает 9.5% .

В [80] показано, что добавление N_2 к CO_2 увеличивает его степень разложения за счет реакций с участием колебательно-возбужденных молекул N_2 в основном электронном состоянии. Энергии первых колебательных уровней молекулы N_2 и асимметричной моды CO_2 близки. Это обуславливает резонансный обмен колебательной энергией в результате столкновений колебательно-возбужденных молекул N_2 и CO_2 [81]. Энергия, запасенная в колебательной степени свободы молекулы N_2 , является дополнительным резервуаром энергии, которая в СВЧ разряде расходуется на разложение CO_2 через колебательный континуум молекулы CO_2 .

Таким образом, из разрядных устройств перспективными являются устройства, в которых для утилизации CO_2 применяются СВЧ разряды в смесях CO_2 и N_2 . Не менее интересным является применение свободно локализованного в пространстве СВЧ излучения гиротрона на частоте 24 ГГц для разложения CO_2 [41, 55].

Теоретические модели разложения CO_2 в СВЧ разряде

Работы [49, 50, 53, 70, 71, 82–96] посвящены созданию столкновительно-излучательных моделей разложения CO_2 в условиях СВЧ разряда (см. таблицу). При неравновесном распределении энергии по поступательным и внутренним степеням свободы молекулы CO_2 разложение CO_2 необходимо описывать с учетом многообразных плазмохимических реакций в СВЧ разряде, а также принимать во внимание многочисленные колебательные и электронные уровни энергии молекулы CO_2 [71]. Построение моделей СВЧ разряда в CO_2 и смесях, содержащих CO_2 , является важным с точки зрения определения механизма разложения CO_2 [85, 88] и энергетической эффективности разрядного устройства [70], применяемого для утилизации CO_2 . Не менее важными являются усилия, направленные на упрощение кинетической схемы, описывающей кинетику процессов колебательного возбуждения и реакций разложения молекулы CO_2 [87]. Усовершенствование моделей кинетики процессов и реакций в слабоионизованной плазме в CO_2 [49, 50, 53, 70, 71, 82–96] связано с возможностью исследования зависимости механизма разложения CO_2 в плазме СВЧ разряда от характера распределения энергии по внутренним степеням свободы молекул, атомов и их ионов. Созданию нестационарной столкновительно-излучательной модели многокомпонентной слабоионизованной плазмы в нульмерном приближении и ее применению в исследовании механизмов разложения молекулы CO_2 в СВЧ разряде посвящены работы [70, 96].

В [70] создана нульмерная модель для исследований разложения CO_2 в импульсно-периодическом СВЧ разряде ($R = 1 \text{ см}$, $p = 20 \text{ Тор}$, $G_{\text{CO}_2} = 83.33 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau_T = 9.13 \text{ мс}$ и $W_{\text{ВТ}}^{\text{эВ}} = 10\text{--}100 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-3}$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.9\text{--}9 \text{ эВ/молек}$). Разрядное устройство описано в [48]. Модель принимает в расчет колебательную кинетику и плазмохимические реакции с участием колебательно-возбужденных молекул CO_2 на уровнях вплоть до предела диссоциации (до 5.5 эВ). Функция распределения электронов по энергиям определяется в зависимости от E/N с уче-

том процессов и плазмохимических реакций из [97]. Расчеты показывают, что средняя энергия электронов (ϵ) и колебательная температура T_3 , соответствующая асимметричной моде колебаний молекулы CO_2 , лежат в интервалах 2.2–2.8 эВ и 1900–2400 К соответственно. Колебательная температура заметно больше, чем поступательная температура газа T_g , которая в расчетах полагается равной 300 К. Установлено, что разложение CO_2 является результатом возбуждения колебательных состояний (00^0v_3), соответствующих асимметричной моде колебаний молекулы CO_2 . Рассчитанная степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$ в СВЧ разряде изменяется от 22 до 70% при увеличении удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ от 3.5 до 9 эВ/молек. Максимальное значение $\alpha_{\text{м}}(\%) \approx 56\text{--}69\%$ ($p = 20$ Тор, $G_{\text{CO}_2} = 83.33 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau_{\text{T}} = 9.13$ мс, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 9$ эВ/молек), полученное в [70], больше, чем соответствующие значения, приведенные в [37, 38, 47, 49, 50, 51, 53]. Значения $\alpha(\%)$ соответствуют энергетической эффективности разрядного устройства $\eta(\%)$ в интервале 18–23%. Рассчитанное максимальное значение $\eta_{\text{м}}(\%) \approx 23\%$ ($p = 20$ Тор, $G_{\text{CO}_2} = 83.33 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau_{\text{T}} = 9.13$ мс, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 9$ эВ/молек) находится в удовлетворительном согласии с экспериментальным результатом ($\sim 20\%$), полученным в СВЧ разряде при атмосферном давлении [48]. Оно меньше, чем максимальные значения, приведенные в [37, 38, 47, 49, 50], и превосходит соответствующее значение, доложенное в [51, 53]. Значения $\alpha_{\text{м}}(\%)$ и $\eta_{\text{м}}(\%)$, рассчитанные в [70], соответствуют целевым показателям термического разложения CO_2 при поступательных температурах ~ 3300 и $1700\text{--}1800$ К соответственно. Данные поступательные температуры больше, чем принятая в расчетах поступательная температура (~ 300 К). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в СВЧ разряде при средних давлениях ($p \approx 10\text{--}20$ Тор) и комнатной температуре газа в скорость разложения молекулы CO_2 наряду с реакцией распада молекулы при электронном ударе соизмеримый и даже больший вклад могут давать реакции с участием колебательно-возбужденных молекул $\text{CO}_2(00^0v_3)$ в основном электронном состоянии.

Таким образом, механизмы разложения CO_2 в СВЧ разряде при низких (≤ 10 Тор) давлениях [47, 51] и в диапазоне средних давлений ($\sim 10\text{--}20$ Тор) [48, 70, 71] существенно различаются. При низких давлениях и поступательных температурах механизм разложения CO_2 определяется процессом ионизации молекулы CO_2 электронным ударом и реакцией диссоциативной рекомбинации иона молекулы CO_2^+ и электрона. Этот механизм разложения углекислого газа является энергозатратным и обуславливает низкие макси-

мальные значения энергетической эффективности непрерывного [47] и импульсного [51] разрядных устройств.

При промышленном внедрении разрядные устройства, работающие при низких давлениях, не удовлетворяют одному из требований, касающихся высокой производительности утилизации CO_2 . Для утилизации CO_2 предпочтительно применять разрядные устройства, обеспечивающие в импульсном режиме высокие значения концентрации электронов, работающие при относительно высоких средних или атмосферном давлении и низких температурах газа. В этом случае механизм разложения CO_2 определяется распадом молекул CO_2 преимущественно через колебательный континуум молекулы CO_2 .

В [89–91] особое внимание уделяется исследованию зависимости параметров СВЧ плазмы от сечений диссоциации молекулы электронным ударом, доступных в литературе.

Работа [95] является продолжением [87], в которой усилия направлены на создание одномерной и двухмерной моделей разложения CO_2 в СВЧ разряде.

В [96] представлена нульмерная кинетическая модель разложения CO_2 в СВЧ разряде при средних давлениях ($p = 20$ Тор, $\tau_{\text{T}} \leq 50$ мс, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 2.5\text{--}9$ эВ/молек, $T_g = 300\text{--}2000$ К). В модели излучательные процессы описываются в приближениях оптически плотной или тонкой плазмы. Решение уравнений для функции распределения электронов по энергиям и концентраций частиц на возбужденных уровнях, для разложения молекул и рекомбинации атомов, а также уравнений для ионизации частиц (молекул, атомов) и рекомбинации ионов и электронов ищется в самосогласованной постановке в зависимости от времени пребывания газа в разрядном объеме.

Значение $\alpha(\%)$, рассчитанное по модели [96], изменяется в интервале 5–50% ($p = 20$ Тор, $\tau_{\text{T}} = 9.12$ мс, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 9$ эВ/молек, $T_g = 300$ К). Максимальное значение $\alpha_{\text{м}}(\%) = 50\%$, полученное в [96], меньше, чем соответствующие значения [70]. Значения $\eta(\%)$, рассчитанные по модели [96], изменяются в интервале 2.5–16%. Максимальное значение $\eta_{\text{м}}(\%) = 16\%$, рассчитанное в [96], меньше, чем соответствующие значения из [70]. Расхождение в значениях $\alpha_{\text{м}}(\%)$ и $\eta_{\text{м}}(\%)$, рассчитанных в рамках моделей [70] и [96] при $T_g = 300$ К, увеличивается с ростом удельной энергии. Это свидетельствует о необходимости дальнейшего усовершенствования моделей [49, 50, 53, 70, 71, 82–96].

Таким образом, результаты, полученные в [70, 96], свидетельствуют о том, что механизм разло-

жения молекулы CO_2 в СВЧ разряде при средних давлениях $p \approx 20$ Тор отличается от термического и определяется характером распределения энергии по внутренним степеням свободы частиц. Построение нестационарной модели, надежно предсказывающей распределения энергии по поступательным и внутренним степеням свободы частиц и эксплуатационные характеристики разрядного устройства, далеко от завершения.

Разложение CO_2 в СВЧ разряде с использованием катализаторов

Исследования разложения CO_2 в СВЧ разряде с применением каталитических материалов крайне редкие [48, 94], и их результаты являются противоречивыми.

Работа [48] посвящена изучению разложения CO_2 в СВЧ разряде ($p = 760$ Тор, $W = 1\text{--}2$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 16.7\text{--}267 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $G_{\text{Ar}} = 100, 133, 167 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) при наличии TiO_2 с каталитическим покрытием из родия Rh (катализатор Rh/TiO_2) и без него в разрядном объеме и послесвечении (см. таблицу). Установлено, что в обоих случаях энергоэффективность разрядного устройства незначительно уменьшается в результате реакции окисления CO с образованием CO_2 .

В [94] обнаружено, что использование TiO_2 , предварительно обработанного плазмой, с каталитическим покрытием из оксида никеля NiO в послесвечении СВЧ разряда увеличивает степень разложения CO_2 $\alpha_{\text{M}}(\%) = 42\%$ и энергетическую эффективность устройства $\eta_{\text{M}}(\%) = 17\%$. Это в 2 раза больше, чем в процессе разложения CO_2 в СВЧ разряде без присутствия катализатора NiO/TiO_2 в реакторе. Предполагается, что увеличение энергетической эффективности разрядного устройства обусловлено образованием кислородных вакансий на поверхности каталитического материала, которые приводят к активации и разложению молекулы CO_2 в поверхностных реакциях с образованием оксида углерода CO.

В [9] утверждается, что предложенный в [94] механизм разложения CO_2 является менее эффективным, чем соответствующий механизм через колебательный континуум молекулы CO_2 . В [9] отмечается, что применение катализатора для разложения CO_2 в плазме газового разряда целесообразно, если это приводит к снижению значения E/N или к стимулированию разложения колебательно-возбужденных молекул CO_2 на поверхности каталитического материала.

Разложение CO_2 в СВЧ разряде в сверхзвуковом потоке газа

Альтернативный подход, позволяющий улучшить эксплуатационные характеристики разрядного устройства посредством обеспечения условий неравновесности в слабоионизованном газе, снижения поступательной температуры в области плазмы, увеличения размеров разрядного объема, перехода к большим значениям мощности СВЧ излучения и давлениям, основан на создании сверхзвукового течения газа в плазмохимическом реакторе [38, 57, 58] (см. таблицу).

В [38, 57] описаны результаты, полученные в разрядном устройстве, представленном на рис. 5. В этих работах используется СВЧ магнетрон на частоте 915 МГц мощностью $W = 10\text{--}100$ кВт (см. таблицу). Реактор представляет собой кварцевую трубку ($R = 1.75$ см и длиной 30 см), пересекающуюся прямоугольный волновод под прямым углом. Сверхзвуковой поток газа при числах Маха $M_g \approx 2.5\text{--}3$ формируется в цилиндрическом сверхзвуковом сопле Лавала, установленном на входе плазмохимического реактора. Диаметр критического сечения сопла составляет 8 мм. Степень расширения газового

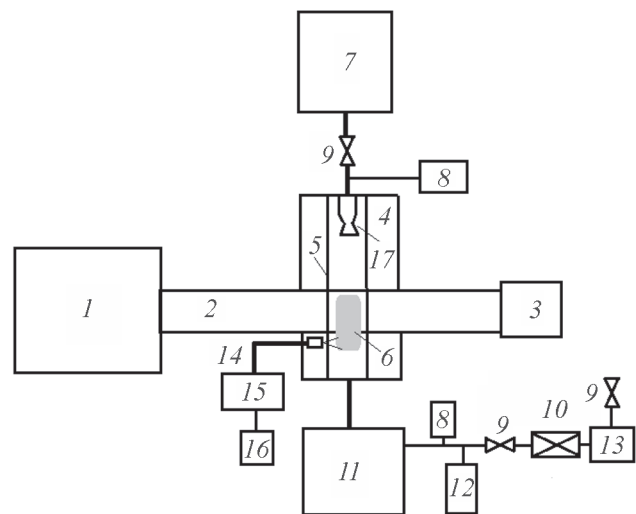


Рис. 5. Блок-схема разрядного устройства для разложения CO_2 на основе СВЧ разряда в сверхзвуковом потоке газа.

1 — источник СВЧ излучения; 2 — передающая линия; 3 — согласованная нагрузка; 4 — СВЧ плазмотрон; 5 — реактор; 6 — СВЧ плазма; 7 — ресивер; 8 — измеритель давления; 9 — вентиль; 10 — азотная ловушка; 11 — теплообменник; 12 — масс-спектрометр, пробоотборник, хроматограф; 13 — форвакуумный насос; 14 — оптическое волокно; 15 — монохроматор; 16 — персональный компьютер; 17 — сопло.

потока достигает ~ 20 . Давление газа на входе в сопло изменяется в интервале 1.8–7 атм. Статическое давление в реакторе составляет 130–260 Тор при объемном расходе газа $G_{\text{CO}_2} (5\text{--}50) \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Для диагностики параметров СВЧ разряда применяются [38, 57]: микроволновая интерферометрия, эмиссионная спектроскопия и газовая хроматография. Микроволновая интерферометрия используется для определения концентрации электронов, которая составляет $(3\text{--}8) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Эмиссионная спектроскопия применяется для определения колебательной температуры T_3 по доплеровскому уширению линий щелочных металлов ($T_3 \approx 3500 \text{ К}$). Значение поступательной температуры $T_g \approx 160 \text{ К}$ в плазме СВЧ разряда получено в результате расчетов.

Данные газовой хроматографии и о поглощенной СВЧ мощности используются для определения степени разложения CO_2 $\alpha(\%)$ и энергетической эффективности разрядного устройства $\eta(\%)$. В [38, 57] установлено, что при числах Маха $M_g \approx 2.5\text{--}3$ с увеличением удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ (0.05–0.4 эВ/молек) значения $\alpha(\%)$ изменяются в интервале 14–28%, а величина $\eta(\%)$ монотонно возрастает от 18 до рекордной величины 91%. Максимальное значение степени разложения CO_2 $\alpha_m(\%) \approx 28\%$ ($M_g = 3, p \approx 150 \text{ Тор}, T_g \approx 160 \text{ К}, E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.4 \text{ эВ/молек}, E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 1.43 \text{ эВ/молек}$), полученное в [38, 57], соответствует целевому показателю для термического разложения CO_2 при $T_g \approx 2800 \text{ К}$. Максимальное значение энергетической эффективности разрядного устройства $\eta_m \approx 90\%$ ($M_g = 3, p \approx 150 \text{ Тор}, T_g \approx 160 \text{ К}, E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.4 \text{ эВ/молек}$) больше, чем значение целевого показателя для термического разложения CO_2 в широком интервале поступательной температуры газа 1500–5000 К.

Таким образом, механизм разложения CO_2 в СВЧ разряде в сверхзвуковом потоке отличается от термического. Согласно [38, 57], разложение CO_2 происходит через колебательный континуум молекулы CO_2 .

В [58] усилия направлены на усовершенствование разрядного устройства [38, 57] и на поиск максимальных значений $\eta_m(\%)$ и $\alpha_m(\%)$ в СВЧ разряде в сверхзвуковом потоке CO_2 . Эксперименты выполнены с использованием двух разрядных устройств (см. таблицу).

Первое разрядное устройство подробно описано в [96]. Оно имеет конструкцию, близкую к описанной [38, 57]. Основное отличие второго разрядного устройства от первого состоит во внесении ряда изменений в конструкцию реактора. Для исследования зависимости энергетической эффективности устройства от E/N в области СВЧ разряда изменяют размер узкой стенки резонатора посредством введения в

полость волновода проводников заданного размера. Изменение напряженности электрического поля E на входе реактора осуществляется посредством введения в резонатор резонансного штыря с помощью коаксиально-волноводного перехода. Для исследования влияния на энергетическую эффективность разрядного устройства обратных химических реакций разложения CO_2 на выходе реактора размещается водоохлаждаемое сопло. При исследовании зависимости энергетической эффективности устройства от времени пребывания газа в разрядной области газовые форсунки инжектора используются для ввода исходного CO_2 . Для регулирования теплообмена между поступающим CO_2 и продуктами его разложения в резонатор помещается закалочная трубка. Масс-спектроскопия и эмиссионная спектроскопия применяются для исследования разложения CO_2 в устройствах [58, 96].

В [58] установлено, что при $G_{\text{CO}_2} = 183 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ максимальное значение энергетической эффективности первого разрядного устройства $\eta_m(\%) = 35\%$ соответствует минимальному значению степени разложения CO_2 $\alpha(\%) = 47\%$ ($p = 150 \text{ Тор}, E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 3.9 \text{ эВ/молек}$). Целевые показатели принимают данные значения при значениях температуры $T_g = 2700\text{--}3000 \text{ К}$. Минимальное значение $\eta(\%) = 24\%$ соотносится с максимальным значением $\alpha_m(\%) = 83\%$ ($p = 150 \text{ Тор}, E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 10.3 \text{ эВ/молек}, E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 12.4 \text{ эВ/молек}$). Целевые показатели $\eta_{\text{ц}}(\%) = 24\%$ и $\alpha_{\text{ц}}(\%) = 83\%$ соответствуют значениям температур 2400–3600 К. В предположении отсутствия ударно-волновых структур в газе, возникающих при взаимодействии сверхзвукового потока газа с плазмой СВЧ разряда, маловероятно, что T_g может превышать определенные в СВЧ разрядах максимальные значения колебательной температуры T_3 асимметричной моды $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ ($\approx 3000\text{--}3500 \text{ К}$) [38, 52, 57]. Разложение CO_2 в разрядном объеме первого устройства, по-видимому, происходит при $T_g \leq 3600 \text{ К}$ и незначительном отклонении распределения энергии по поступательным и колебательным степеням свободы молекулы CO_2 в основном электронном состоянии. Механизм разложения CO_2 слабо отличается от термического.

С увеличением объемного расхода CO_2 до $1250 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при постоянном давлении $p = 150 \text{ Тор}$ максимальное значение энергетической эффективности первого разрядного устройства $\eta_m(\%) \approx 52\%$ при $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.6 \text{ эВ/молек}$ соответствует минимальному значению степени разложения CO_2 $\alpha(\%) \approx 11\%$. Максимальное значение степени разложения CO_2 $\alpha_m(\%) = 23\%$ при $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.9 \text{ эВ/молек}$ ($E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 8.3 \text{ эВ/молек}$) соотносится с минимальным значе-

нием энергетической эффективности первого разрядного устройства $\eta(\%) = 40\%$. Полученные максимальные и минимальные значения $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ соответствуют целевым показателям для термического разложения CO_2 при температурах 2200–3300 К. Как и в случае низких объемных расходов газа $G_{\text{CO}_2} \approx 183 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, установленный диапазон поступательной температуры для целевых показателей попадает в интервал измеренных максимальных значений колебательных температур T_3 асимметричной моды $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ [38, 52, 57]. Это свидетельствует о том, что механизм разложения CO_2 в СВЧ разряде не изменяется с увеличением объемного расхода газа до $1250 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при давлении 150 Тор. Полученные в [58] зависимости эксплуатационных характеристик первого разрядного устройства от удельной энергии и объемного расхода газа приводят к неоднозначному выбору его эксплуатационных параметров. Требуется компромисс между энергозатратами и производительностью утилизации CO_2 [9].

Максимальные значения эксплуатационных характеристик второго разрядного устройства [58] составляют $\eta_{\text{м}}(\%) \approx 41\%$ и $\alpha_{\text{м}}(\%) \approx 27\%$ ($p \approx 151$ Тор, $G_{\text{CO}_2} = 233 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.7$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 6.3$ эВ/молек). Данные значения $\eta_{\text{м}}(\%)$ и $\alpha_{\text{м}}(\%)$ соответствуют целевым показателям для термического разложения CO_2 при $T_{\text{г}} \approx 2600\text{--}2900$ К. Установленные значения $T_{\text{г}}$ для целевых показателей меньше, чем максимальные значения колебательных температур $T_3 = 2000\text{--}3500$ К, приведенных в [38, 52, 57]. По-видимому, разложение CO_2 как в первом, так во втором разрядных устройствах происходит при незначительном отклонении от равновесия между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы молекулы $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ при значениях $T_{\text{г}} = 1900\text{--}3300$ К, которые заметно меньше соответствующих значений, определенных в результате спектральных измерений [58].

В [58] эмиссионная спектроскопия применяется для исследования спектрального состава излучения плазмы и измерений вращательной и колебательной температур молекулы углерода C_2 в возбужденном излучающем состоянии $d^3\Pi_g$. Для определения температуры используется метод подгонки рассчитанных и измеренных спектров испускания молекулы C_2 [98]. Температуры служат в качестве подгоночных параметров. В случае первого разрядного устройства [58] спектр испускания (при $W = 3.1$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 1250 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и $p = 150$ Тор) состоит из интенсивных полос системы Свана ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$) молекулы углерода C_2 (436.52–667.73 нм) [61, 66]. Спектральный состав излучения заметно отличается

от соответствующего состава, полученного в СВЧ разряде при низких давлениях [47, 52] (рис. 3). Для полос секвенций 0 и +1 зарегистрированные спектры удовлетворительно совпадают с рассчитанными спектрами при вращательной температуре 5700 К и колебательной температуре 9000 К, соответствующих функциям распределения по электронно-колебательно-вращательным уровням энергии молекулы углерода C_2 в возбужденном излучающем состоянии $d^3\Pi_g$. В случае использования второго разрядного устройства [58] спектральный состав излучения плазмы совпадает с тем, который определен для первого устройства. Спектры испускания плазмы СВЧ разряда записаны при давлении 97.5 Тор, удельной энергии $E^{\text{эВ}} = 0.9$ эВ/молек и объемном расходе CO_2 $233 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Значения вращательной и колебательной температур, как и в случае первого разрядного устройства, заметно различаются и составляют 4000 и 9000 К соответственно. В [58] предполагается, что вращательная температура состояния $d^3\Pi_g$ совпадает с поступательной температурой газа. Значение поступательной температуры, полученное в [58] для первого разрядного устройства, больше, чем соответствующие значения температур, измеренные методами термпары (800–1100 К) в [37, 38], релеевского рассеяния света (для диффузного 1500–3000 К и контрагированного 3000–5000 К состояний СВЧ разряда) [50] и комбинационного рассеяния света (≤ 3000 К) [53]. В случае второго разрядного устройства [58] значение поступательной температуры удовлетворительно согласуется с соответствующим значением (5000 К), полученным в [50] для контрагированного состояния СВЧ разряда, и больше, чем температура (≤ 3000 К), измеренная методом комбинационного рассеяния в [53]. Значения $T_{\text{г}}$ для условий СВЧ разряда [58], по-видимому, являются завышенными, поскольку маловероятно, чтобы значение $T_{\text{г}}$ превышает максимально возможные значения T_3 (1900–3300 К), соответствующие асимметричной моде колебаний молекулы CO_2 в основном электронном состоянии [38, 52, 57]. Объяснение завышенных значений поступательной температуры газа, полученных в [58], состоит в следующем. В [58] отмечается, что для полос секвенций –1 и –2 рассчитанные спектры отличаются от измеренных при поступательных температурах газа, определенных по полосам секвенций 0 и +1. Подобное расхождение между теорией и экспериментом отмечается и в [48]. Расхождение можно объяснить тем, что модель [98], используемая для расчетов спектров испускания, является упрощенной для объяснения эффектов неравновесности в спектрах испускания молекулы C_2 в плазме СВЧ

разряда. Для интерпретации спектров необходимо использовать более сложные модели, содержащие подгоночных параметров больше, чем вращательная и колебательная температуры [99–102].

Таким образом, для обоих разрядных устройств [58] полученное различие значений вращательной и колебательной температур возбужденного триплетного состояния молекулы C_2 свидетельствует об отсутствии динамического равновесия между электронной и поступательными, вращательными, колебательными (для основного электронного состояния) степенями свободы молекулы C_2 при сверхзвуковом течении газа в реакторе. Данные результаты согласуются с результатами исследований [99–102].

Заключение

Таким образом, в настоящее время известен ряд разрядных устройств на основе СВЧ разряда в дозвуковом и сверхзвуковом потоках газа, характеризующихся максимальными эксплуатационными параметрами, сравнимыми/превышающими целевые показатели для термического разложения чистого CO_2 .

В непрерывном СВЧ разряде ($f = 2.45$ ГГц, $p = 75\text{--}103$ Тор, $G_{CO_2} \approx 83$ см³·с⁻¹, $E_{уд}^{эВ} \approx 2.2$ эВ/молек, $E_{дис}^{эВ} \approx 7.3$ эВ/молек, $T_g \approx 3000$ К) в дозвуковом потоке газа максимальные значения степени разложения CO_2 $\alpha_M(\%)$ и энергоэффективности разрядного устройства $\eta_M(\%)$ составляют 29% и 47% соответственно. Механизм разложения CO_2 в СВЧ разряде в приосевой области реактора незначительно отличается от термического. В перспективе понижение поступательной температуры газа, повышение рабочего давления и величины разрядного объема за счет использования импульсно-периодических источников СВЧ излучения в подобных устройствах позволят применять для разложения CO_2 каталитические материалы и, таким образом, повысить его эксплуатационные характеристики до рекордных значений $\alpha_M(\%) \approx 28\%$ и $\eta_M(\%) \approx 90\%$.

Разрядные устройства для разложения CO_2 , основанные на применении СВЧ разряда на $f = 915$ МГц и 2.45 ГГц в сверхзвуковом потоке газа, являются альтернативой соответствующим устройствам, использующими СВЧ разряд в дозвуковом потоке газа.

В неравновесных условиях разложения CO_2 ($f = 915$ МГц, $p = 150$ Тор, $M_g \approx 3$, $E_{уд}^{эВ} \approx 0.4$ эВ/молек, $E_{дис}^{эВ} \approx 1.3$ эВ/молек, $T_g \approx 160$ К) максимальные эксплуатационные параметры составляют $\alpha_M(\%) \approx 28\%$ и $\eta_M(\%) \approx 91\%$.

В условиях, близких к равновесным ($f = 2.45$ ГГц, $p \approx 150$ Тор, $G_{CO_2} \approx 233$ см³·с⁻¹, $E_{уд}^{эВ} \approx 1.7$ эВ/молек,

$E_{дис}^{эВ} \approx 6.3$ эВ/молек, $T_g \approx 3000$ К), максимальные эксплуатационные параметры разрядного устройства меньше $\alpha_M(\%) \approx 23\text{--}27\%$ и $\eta_M(\%) \approx 35\text{--}41\%$.

При сравнении с другими типами разрядов нужно учитывать, что применение СВЧ разрядов имеет ряд очевидных преимуществ. Это широкий диапазон рабочих давлений (от долей Тор до давлений, превышающих атмосферное давление), широкий диапазон удельной поглощенной мощности, возможность управления внутренней структурой плазмы созданием специальных электродинамических систем, возможность создания плазмы в малых и больших объемах, возможность организации воздействия СВЧ энергии на твердые частицы, образующиеся в разряде (сюда же относится и так называемая микроволновая химия). Другими словами, устройства на основе СВЧ разрядов являются более гибкими при создании устройств для различных применений.

Перспективным направлением является сочетание плазменной и традиционной каталитической технологии. Такое сочетание может уменьшить недостатки, присущие каждой из них.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Лебедев Юрий Анатольевич, д.ф.-м.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1463-9537>

Шахатов Вячеслав Анатольевич, д.ф.-м.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5321-6903>

Список литературы

- [1] Song C. S. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO_2 for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing // Catal. Today. 2006. V. 115. P. 2–32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.029>
- [2] Centi G., Perathoner S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels // Catal. Today. 2009. V. 148. P. 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>

- [3] *Omae I.* Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals // *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. P. 1384–1405. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.017>
- [4] *Dimitriou I., Garcia-Gutierrez P., Elder R. H., Cuellar-Franca R. M., Azapagic A., Allen R. W. K.* Carbon dioxide utilization for production of transport fuels: Process and economic analysis // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 1775–1789. <https://doi.org/10.1039/C4EE04117H>
- [5] *Pardia B., Iniyas S., Goic R.* A review of solar photovoltaic technologies // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011. V. 15. N 3. P. 1625–1636. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.032>
- [6] *Thirugnanasambandam M., Iniyas S., Goic R.* A review of solar thermal technologies // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2010. V. 14. N 1. P. 312–322. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.014>
- [7] *Кучерявый В. И., Горловский Д. М., Альтиулер Л. Н.* Технология карбамида. Л.: Химия, 1981. С. 52–104.
- [8] *Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А.* Технология органических гасителей и промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1980. С. 13–17.
- [9] *Snoeckx R., Bogaerts A.* Plasma technology — a novel solution for CO₂ conversion? // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. N 19. P. 5805–5863. <https://doi.org/10.1039/C6CS00066E>
- [10] *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 // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 135. ID 109702. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109702>
- [11] *Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. С. 63–104.
- [12] *Albo J., Alvarez-Guerra M., Castano P., Irabien A.* Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 2304–2324. <https://doi.org/10.1039/C4GC02453B>
- [13] *Olah G. A., Goepfert A., Prakash G. K. S.* Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons // *J. Org. Chem.* 2009. V. 74. N 2. P. 487–498. <https://doi.org/10.1021/jo801260f>
- [14] *Kondratenko E. V., Mul G., Baltrusaitis J., Larrazabal G. O., Perez-Ramirez J., Larrazabal G. O., Perez-Ramirez J.* Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. N 11. P. 3112–3135. <https://doi.org/10.1039/C3EE41272E>
- [15] *Qiao J., Liu Y., Hong F., Zhang J.* A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 631–675. <https://doi.org/10.1039/C3CS60323G>
- [16] *Kumar B., Llorente M., Froehlich J., Dang T., Sathrum A., Kubiak C. P.* Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂ // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2012. V. 63. P. 541–569. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143759>
- [17] *Ganesh I.* Conversion of carbon dioxide into methanol — a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review) // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 31. P. 221–257. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.045>
- [18] *Verma S., Kim B., Jhong H.-R., Ma S., Kenis P. J. A.* A Gross-margin model for defining technoeconomic benchmarks in the electroreduction of CO₂ // *ChemSusChem.* 2016. V. 9. P. 1972–1979. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600394>
- [19] *Smestad G. P., Steinfeld A.* Review: Photochemical and thermochemical production of solar fuels from H₂O and CO₂ using metal oxide catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. P. 11828–11840. <https://doi.org/10.1021/ie3007962>
- [20] *Scheffe J. R., Steinfeld A.* Oxygen exchange materials for solar thermochemical splitting of H₂O and CO₂: A review // *Mater. Today.* 2014. V. 17. P. 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.025>
- [21] *Izumi Y.* Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond // *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. P. 171–186. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.018>
- [22] *Chueh W. C., Falter C., Abbott M., Scipio D., Furler P., Haile S. M., Steinfeld A.* High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO₂ and H₂O using nonstoichiometric ceria // *Science.* 2010. V. 330. P. 1797–1801. <https://doi.org/10.1126/science.1197834>
- [23] *McDaniel A. H., Miller E. C., Arifin D., Ambrosini A., Coker N., O'Hayre R., Chueh W. C., Tong J.* Sr- and Mn-doped LaAlO_{3-δ} for solar thermochemical H₂ and CO production // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 2424–2428. <https://doi.org/10.1039/C3EE41372A>
- [24] *Das S., Wan Daud W. M. A.* A review on advances in photocatalysts towards CO₂ conversion // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 20856–20893. <https://doi.org/10.1039/C4RA01769B>
- [25] *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. P. 1259–1278. <https://doi.org/10.1021/nn9015423>
- [26] *Schenk P. M., Thomas-Hall S. R., Stephens E., Marx U. C., Mussgnug J. H., Posten C., Kruse O., Hankamer B.* Second generation biofuels: High-

- efficiency microalgae for biodiesel production // *Bioenergy Res.* 2008. V. 1. P. 20–43.
<https://doi.org/10.1007/s12155-008-9008-8>
- [27] Brennan L., Owende P. Biofuels from microalgae — a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2010. V. 14. N 2. P. 557–577.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.009>
- [28] Halim R., Danquah M. K., Webley P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review // *Biotechnol. Adv.* 2012. V. 30. P. 709–732. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.001>
- [29] Shen Y. Carbon dioxide bio-fixation and wastewater treatment via algae photochemical synthesis for biofuels production // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 49672–49722. <https://doi.org/10.1039/c4ra06441k>
- [30] Mikkelsen M., Jorgensen M., Krebs F. C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide // *Energy Environ. Sci.* 2010. V. 3. N 1. P. 43–81. <https://doi.org/10.1039/b912904a>
- [31] Martens J. A., Bogaerts A., De Kimpe N., Jacobs P. A., Marin G. B., Rabaey K., Saeys M., Verhelst S. The chemical route to a carbon dioxide neutral world // *ChemSusChem.* 2017. V. 10. P. 1039–1055.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201601051>
- [32] Aresta M., Dibenedetto A., Angelini A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO₂ // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 1709–1742.
<https://doi.org/10.1021/cr4002758>
- [33] Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide: Critical review // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 3703–3727.
<https://doi.org/10.1039/C1CS15008A>
- [34] Navarrete A., Centi G., Bogaerts A., Martin A., York A., Stefanidis D. Harvesting renewable energy for carbon dioxide catalysis // *Energy Technol.* 2017. V. 5. N 6. P. 796–811. <https://doi.org/10.1002/ente.201600609>
- [35] Zhang X., Lee C. S., Mingos D. M. P., Hayward D. O. Carbon dioxide reforming of methane with Pt catalysts using microwave dielectric heating // *Catal. Lett.* 2003. V. 88. P. 129–139.
<https://doi.org/10.1023/A:1024049403422>
- [36] Fidalgo B., Dominguez A., Pis J., Menendez J. Microwave-assisted dry reforming of CH₄ // *Int. J. Hydrogen Energy* 2008. V. 33. P. 4337–4344.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.056>
- [37] Легасов В. А., Животов В. К., Крашенинников Е. Г., Кротов М. Ф., Патрушев Б. И., Русанов В. Д., Рыкунов Г. В., Спектор А. М., Фридман А. А., Шолин Г. В. Неравновесный плазмохимический процесс разложения CO₂ в в.ч. и с.в.ч. разрядах // *ДАН СССР.* 1978. Т. 238. С. 66–69 [Legasov V. A., Zhivotov V. K., Krasheninnikov E. G., Krotov M. F., Patrushev B. I., Rusanov V. D., Rykunov G. V., Spektor A. M., Fridman A. A., Sholin G. V. Nonequilibrium plasmochemical process of the CO₂ decomposition in HF and SHF discharges // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1978. V. 238. N 1. P. 66–69].
- [38] Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. С. 251–316.
- [39] Fridman A. Plasma chemistry. New York: Cambridge University Press, 2008. P. 259–317.
- [40] Qin Y., Niu G., Wang X., Luo D., Duan Y. Status of CO₂ conversion using microwave plasma // *J. CO₂ Util.* 2018. V. 28. P. 283–291.
<https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.10.003>
- [41] Plasma Physics and Plasma Electronics / Ed. by L. M. Kovrizhnykh. New York: Nova Science Publishers, Commack, 1985. P. 241–282.
- [42] Conrads H., Schmidt M. Plasma generation and plasma sources // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2000. V. 9. P. 441–454. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/9/4/301>
- [43] Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Van der Mullen J. Gas discharge plasmas and their applications // *Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc.* 2002. V. 57. N 4. P. 609–658. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00406-2)
- [44] Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmaison J., Leprince P. Atmospheric pressure plasmas: A review // *Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc.* 2006. V. 61. P. 2–30. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.003>
- [45] Райзер Ю. П. Физика газового разряда. М.: Наука, 2009. С. 656–691.
- [46] 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>
- [47] Vesel A., Mozetic M., Drenik A., Balat-Pichelin M. Dissociation of CO₂ molecules in microwave plasma // *Chem. Phys.* 2011. V. 382. P. 127–131.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.03.015>
- [48] Spencer L. F., Gallimor 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>
- [49] Van Rooij G. J., Van den Bekerom D. C. M., Den Harder N., Minea T., Berden G., Bongers W. A., Engeln R., Graswinckel M. F., Zoethouta E., Van de Sandenac M. C. M. Taming microwave plasma to beat thermodynamics in CO₂ dissociation // *Faraday Discuss.* 2015. V. 183. P. 233–248.
<https://doi.org/10.1039/c5fd00045a>
- [50] Den Harder N., Van den Bekerom D. C. M., Richard S. A., Graswinckel M. F., Palomares J. M., Peeters F. J. J., Ponduri S., Minea T., Bongers W. A., Van de Sanden M. C. M., Van Rooij G. J. Homogeneous CO₂ conversion by microwave plasma: Wave propagation and diagnostics // *Plasma Process. Polym.* 2017. V. 14. ID 1600120.
<https://doi.org/10.1002/ppap.201600120>

- [51] *Belov I., Vermeiren V., Paulussen S., Bogaerts A.* Carbon dioxide dissociation in a microwave plasma reactor operating in pressure range and different gas inlet configurations // *J. CO₂ Util.* 2018. V. 24. P. 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.12.009>
- [52] *Silva T., Britun N., Godfroid T., Snyders R.* Understanding CO₂ decomposition in microwave plasma by means of optical diagnostics // *Plasma Process. Polym.* 2017. V. 14. N 6. ID 1600103. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600103>
- [53] *Van den Bekerom D. C. M., Linares J. M. P., Verreycken T., Van Veldhuizen E. M., Nijdam S., Berden G., Bongers W. A., Van de Sanden M. C. M., Van Rooij G. J.* The importance of thermal dissociation in CO₂ microwave discharges investigated by power pulsing and rotational Raman scattering // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2019. V. 28. ID 055015. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaf519>
- [54] *Mohsenian S., Nagassou D., Elahi R., Yu P., Nallar M., Wong H.-W., Trelers J. P.* Carbon dioxide conversion by solar-enhanced microwave plasma: Effect of specific power and argon/nitrogen carrier gases // *J. CO₂ Util.* 2019. V. 40. P. 725–723. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.09.002>
- [55] *Mansfeld D., Sintsov S., Chekmarev N., Vodopyanov A.* Conversion of carbon dioxide in microwave plasma torch sustained by gyrotron radiation at frequency of 24 GHz at atmospheric pressure // *J. CO₂ Util.* 2020. V. 40. ID 101197. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101197>
- [56] *Kim H., Song S., Tom C. P., Xie F.* Carbon dioxide conversion in atmospheric pressure microwave plasma reactor: Improving efficiencies by enhancing afterglow quenching // *J. CO₂ Util.* 2020. V. 37. P. 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.011>
- [57] *Азизов Р. И., Вакар А. К., Животов В. К., Кротов М. Ф., Зиновьев О. А., Потапкин Б. В., Русанов А. А., Русанов В. Д., Фридман А. А.* Неравновесный плазмохимический процесс разложения CO₂ в сверхзвуковом СВЧ разряде // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 1. С. 94–98 [*Azizov R. I., Vakar A. K., Zhivotov V. K., Krotov M. F., Zinov'ev O. A., Potapkin B. V., Rusanov A. A., Rusanov V. D., Fridman A. A.* Nonequilibrium plasmochemical process of the CO₂ decomposition in supersonic UHF discharge // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1983. V. 271. N 1. P. 94–98].
- [58] *Bongers W., Bouwmeester H., Wolf B., Peeters F., Welzel S., Van den Bekerom D., Den Harder N., Goede A., Graswinckel M., Groen P. W., Kopecki J., Leins M., Van Rooij G., Schulz A., Walker M., Van de Sanden R.* Plasma-driven dissociation of CO₂ for fuel synthesis // *Plasma Process. Polym.* 2017. V. 14. ID 1600126. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600126>
- [59] *Знаменская И. А., Гвоздева Л. Г., Знаменский Н. В.* Методы визуализации в механике газа. М.: Московский Авиационный институт, 2001. С. 4–55.
- [60] *Словецкий Д. И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. С. 34–55.
- [61] *Очкин В. Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006. С. 224–362 [*Ochkin V. N.* Spectroscopy of Low Temperature Plasma. Weinheim, Berlin: Wiley-VCH, 2009].
- [62] *Лелевкин В. М., Оторбаев Д. К.* Экспериментальные методы и теоретические модели в физике неравновесной плазмы / Отв. ред. Ж. Ж. Жеенбаев. Фрунзе: Илим, 1988. С. 80–126 [*Lelevkin V. M., Otorbaev D. K., Schram D. C.* Physics of Non-equilibrium Plasmas. Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1992].
- [63] *Corvin K. K., Corrigan S. J.* dissociation of carbon dioxide in the positive column of a glow discharge // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. P. 2570–2574. <https://doi.org/10.1063/1.1671416>
- [64] *Шахатов В. А., Мавлюдов Т. Б., Лебедев Ю. А.* Исследование функций распределения молекулярного азота и его иона по колебательным и вращательным уровням в тлеющем разряде постоянного тока и СВЧ разряде в смеси азота с водородом методом эмиссионной спектроскопии // ТВТ. 2013. Т. 51. № 4. С. 612–628. <https://doi.org/10.7868/S0040364413040224> [*Shakhatov V. A., Mavlyudov T. B., Lebedev Yu. A.* Studies of the distribution functions of molecular nitrogen and its ion over the vibrational and rotational levels in the dc glow discharge and the microwave discharge in a nitrogen–hydrogen mixture by the emission spectroscopy technique // *High Temp.* 2013. V. 51. N 4. P. 551–565. <https://doi.org/10.1134/S0018151X13040226>].
- [65] *Шехтер А. Б.* Химические реакции в электрическом разряде. Л.; М.: ОНТИ — Гл. ред. общетехн. лит-ры, 1935. С. 91–92.
- [66] *Пирс Р., Гейдон А.* Отождествление молекулярных спектров / Пер. с англ. под ред. С. Л. Мандельштама и М. Н. Аленцева. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. С. 96–105 [*Pearse R. W. B., Gaydon A. G.* The identification of molecular spectra. London: Nature, 1941].
- [67] *Rond C., Bultel A., Boubert P., Chéron B. G.* Spectroscopic measurements of nonequilibrium CO₂ plasma in RF torch // *Chem. Phys.* 2008. V. 354. P. 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.09.006>
- [68] *Демтредер В.* Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента / Пер. с англ. под ред. И. И. Собельмана. М.: Наука, 1985. С. 102–407 [*Demtrededer W.* Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation. Berlin; Heidelberg; New York: Springer Verlag, 1982].

- [69] Britun N., Godfroid T., Snyders R. Time-resolved study of pulsed Ar–N₂ and Ar–N₂–H₂ microwave surfaguide discharges using optical emission spectroscopy // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2012. V. 21. N 3. ID 035007.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/3/035007>
- [70] Kozak T., Bogaerts A. Splitting of CO₂ by vibrational excitation in non-equilibrium plasmas: A reaction kinetics model // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. V. 23. ID 045004.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/4/045004>
- [71] Silva T., Britun N., Godfroid T., Snyders R. Optical characterization of a microwave pulsed discharge used for dissociation of CO₂ // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. V. 23. ID 025009.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/2/025009>
- [72] Britun N., De Silva T., Chen G., Godfroid T., Van der Mullen J., Snyders R. Plasma-assisted CO₂ conversion: Optimizing performance via microwave power modulation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. ID 144002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab1ad>
- [73] Godfroid T., Dauchot J. P., Hecq M. Atomic nitrogen source for reactive magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 2003. V. 174–175. P. 1276–1281.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00690-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00690-X)
- [74] Coburn J. W., Chen M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. P. 3134–3136.
<https://doi.org/10.1063/1.328060>
- [75] Abdel-Rahman M., Schulz-von der Gathen V., Gans T., Niemi K., Dobele H. F. Determination of the degree of dissociation in an inductively coupled hydrogen plasma using optical emission spectroscopy and laser diagnostics // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2006. V. 15. P. 620–626.
<http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/15/4/005>
- [76] Ricard A., Henriques J., Cousty S., Villeger S., Amorim J. Determination of N-, H- and O-atom densities in N₂–H₂ and in N₂–O₂ gas mixtures by optical actinometry in flowing microwave discharges and by NO titration post-discharges // *Plasma Process. Polym.* 2007. V. 4. P. 5965–5968.
<http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200732308>
- [77] Van de Sande M. J., Van der Mullen J. J. A. M. Thomson scattering on a low-pressure, inductively-coupled gas discharge lamp // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. V. 35 P. 1381–1391.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/12/314>
- [78] Carbone E., Nijdam S. Thomson scattering on nonequilibrium low density plasmas: Principles, practice and challenges // *Plasma Phys. Control. Fusion* 2015 V. 57. ID 014026.
<https://doi.org/10.1088/0741-3335/57/1/014026>
- [79] Tsuji M., Tanoue T., Nakano K., Nishimura Y. Decomposition of CO₂ into CO and O in a microwave-excited discharge flow of CO₂/He or CO₂/Ar mixtures // *Chem. Lett.* 2001. V. 30. N 1. P. 22–23.
<https://doi.org/10.1246/cl.2001.22>
- [80] Heijkens S., Snoeckx R., Kozak T., Silva T., Godfroid T., Britun N., Snyders R., Bogaerts A. CO₂ conversion in a microwave plasma reactor in the presence of N₂: Elucidating the role of vibrational levels // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 12815–12828.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01466>
- [81] Savinov S. Y., Lee H., Song H. K., Na B.-K. A kinetic study on the conversion of methane to higher hydrocarbons in a radio-frequency discharge // *Korean J. Chem. Eng.* 2002. V. 19. P. 564–566.
<https://doi.org/10.1007/BF02705494>
- [82] Смут К., Томсон Р. Численное моделирование газовых лазеров / Пер. с англ. под ред. В. Т. Платоненко и А. И. Портнягина. М.: Мир, 1981. С. 263–290 [Smith K., Thomson R. M. Computer modeling of gas lasers. New York: Plenum Press, 1978].
- [83] Makhlof M., Sazhin S., Leys C., Toebaert D., Wild P. Numerical analysis of the electron energy distribution function in a CO₂ laser discharge // *Infrared Phys.* 1993. V. 34. N 5. P. 525–532.
[https://doi.org/10.1016/0020-0891\(93\)90086-M](https://doi.org/10.1016/0020-0891(93)90086-M)
- [84] Grudszus S., Marz M. Influence of gas dissociation and xenon addition on steady-state microwave-excited CO₂ laser discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1993. V. 26. N 11. P. 1980–1986.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/26/11/021>
- [85] Pietanza L. D., Colonna G., D'Ammando G., Laricchiuta A., Capitelli M. Vibrational excitation and dissociation mechanisms of CO₂ under non-equilibrium discharge and post-discharge conditions // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. ID 42002.
<http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/24/4/042002>
- [86] Grofulovic M., Alves L. L., Guerra V. Electron-neutral scattering cross sections for CO₂: A complete and consistent set and an assessment of dissociation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. ID 395207.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/39/395207>
- [87] Pietanza L. D., Colonna G., D'Ammando G., Laricchiuta A., Capitelli M. Non equilibrium vibrational assisted dissociation and ionization mechanisms in cold CO₂ plasmas // *Chem. Phys.* 2016. V. 468. P. 44–52.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.01.007>
- [88] Berthelot A., Bogaerts A. Modeling of plasma-based CO₂ conversion: Lumping of the vibrational levels // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25. ID 45022.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/4/045022>
- [89] Bogaerts A., Wang W., Berthelot A., Guerra V. Modeling plasma-based CO₂ conversion: Crucial role of the dissociation cross section // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25. N 5. ID 055016.
<http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/055016>

- [90] *Lebedev Yu. A., Shakhmatov V. A.* The rate constant of electron impact dissociation of carbon dioxide (Analytical review of calculation methods and known results) // *High Energy Chem.* 2021. V. 55. N 6. P. 419–435.
<https://doi.org/10.1134/S0018143921300019>
- [91] *Лебедев Ю. А., Шахматов В. А.* Диссоциация CO₂ электронным ударом (обзор) // УПФ. 2021. Т. 9. N 5. С. 365–392. <https://doi.org/10.51368/2307-4469-2021-9-5-365-392>
- [92] *Bogaerts A., De Bie C., Snoeckx R., Kozak T.* Plasma based CO₂ and CH₄ conversion: A modeling perspective // *Plasma Process. Polym.* 2017. V. 14. N 6. ID e1600070.
<https://doi.org/10.1002/ppap.201600070>
- [93] *Kozak 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>
- [94] *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. P. 8236–8251.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12840>
- [95] *Bogaerts A., Berthelot A., Heijkens S., Kolev St., Snoeckx R., Sun S., Trenchev G., Van Laer K., Wang W.* CO₂ conversion by plasma technology: Insights from modeling the plasma chemistry and plasma reactor design // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. ID 063001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/AA6ADA>
- [96] *Pietanza L. D., Colonna C., Capitelli M.* Self-consistent electron energy distribution functions, vibrational distributions, electronic excited state kinetics in reacting microwave CO₂ plasma: An advanced model // *Phys. Plasmas.* 2020. V. 27. N 2. ID 023513. <https://doi.org/10.1063/1.5139625>
- [97] *Aerts R., Martens T., Bogaerts A.* Influence of vibrational states on CO₂ splitting by dielectric barrier discharges // *J. Phys. Chem. C* 2012. V. 116. P. 23257–23273.
<https://dx.doi.org/10.1021/jp307525t>
- [98] *Laux C. O., Spence T. G., Kruger C. H., Zare R. N.* Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003. V. 12. P. 125–138.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/12/2/301>
- [99] *Averin K. A., Lebedev Y. A., Shakhmatov V. A.* Some results from studies of microwave discharges in liquid heavy hydrocarbons // *Plasma Phys. Rep.* 2018. V. 44. P. 145–148.
<https://doi.org/10.1134/S1063780X18010014>
- [100] *Averin K. A., Bilera I. V., Lebedev Yu. A., Shakhmatov V. A., Epstein I. L.* Microwave discharge in liquid n-heptane with and without bubble flow of argon // *Plasma Process. Polym.* 2019. V. 16. N 3. ID e1800198.
<https://doi.org/10.1002/PPAP.201800198>
- [101] *Инишаков С. И., Скворцов В. В., Рожков А. Ф., Шахматов В. А., Инишаков И. С., Успенский А. А., Урусов А. Ю.* Спектроскопические исследования продольных разрядов в сверхзвуковом потоке воздуха при инъекции пропана, этилена и кислорода в зону разряда // ТВТ. 2019. Т. 57. № 6. С. 835–845. <https://doi.org/10.1134/s0040364419060103> [*Inshakov S. I., Skvortsov V. V., Rozhkov A. F., Shakhmatov V. A., Inshakov I. S., Uspensky A. A., Urusov A. Y.* Spectroscopic studies of longitudinal discharges air flow during the injection of propane, ethylene, and oxygen into the discharge zone // *High Temp.* 2019. V. 57. N 6. P. 798–807.
<https://doi.org/10.1134/s0018151x19060105>].
- [102] *Lebedev Yu. A., Shakhmatov V. A.* Gas temperature in the microwave discharge in liquid n-heptane with argon bubbling // *Eur. Phys. J. D.* 2019. V. 73. P. 167.
<https://doi.org/10.1140/epjd%2Fe2019-100099-2>
-