



Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: **Prof. Dr. Mertinger Valéria**, egyetemi tanár

**Mikrohullám-indukált szén-dioxid plazma:
Plazmakarakterizálás, szén-dioxid konverzió és
hasznosítás**

Doktori (PhD) értekezés

Készítette:

Kiss Balázs Péter

okleveles villamosmérnök

Tudományos vezetők:

Dr. Dobó Zsolt, tudományos főmunkatárs

Prof. Dr. Kaptay György, egyetemi tanár

Miskolc, 2025.

Témavezetői ajánlások

Kiss Balázs Péter 2021 szeptemberében kezdte doktori tanulmányait, amely során mikrohullám-indukált gázplazmák kutatásával foglalkozott. A témát egy éppen futó projekt indukálta, amelyben gázláng mikrohullámú kezelése volt fókuszban, és amelyben Balázs kutatómunkájával kiemelkedő szerepet vállalt. A projekt azóta sikeresen és eredményesen lezárult, Balázs pedig többek-között a mikrohullámmal gerjesztett szén-dioxid plazmák irányába tolta el a kutatásait szén-dioxid bontás és szintézisgáz előállítás céljából, felismervén már a gázláng mikrohullámú kezelése során a jelenséget. A szén-dioxid bontás a jelenlegi dekarbonizációs törekvések mentén egy fontos és kiemelt terület, amelynek eredménye ezesetben olyan gázok előállítása, amely alkalmas hozzáadott termékek gyártására, úgymint „zöld” metanol vagy szintetikus metán.

Balázs a kutatómunkája során saját fejlesztésű kísérleti eszközöket tervezett és épített, de sikeresen megtervezte és megalkotta azt a mikrohullámú rendszert is, amelyet mai napig aktívan használ az intézet különböző plazmák előállításához és kutatásához. A rendszeren többször is fejlesztéseket végzett, amely során folyamatosan bővítette és finomította az adott módszereket. Balázs önállóan történő egyedi kutatási eszköz fejlesztése kiemelkedő és példaértékű. Az eszközökhöz kutatási terveket párosít és visz sikeresen véghez, amely eredményekből a doktori kutatása során több szakmai cikket is publikált, beleértve rangos nemzetközi szakmai folyóiratokat is (1db Q1, 1 db Q2). Ezen kívül még további rangos folyóiratokba szánt cikkek vannak készülőkben vagy éppen benyújtva. Eredményeit konferencia előadás formájában is publikálta, valamint kutatásai során a mikrohullám-indukált levegő plazmával is ért el sikereket, amely területet a doktori témája mellett párhuzamosan fejleszti. Lelkes és kitartó kutatómunkájával egyre inkább növekszik ez a tématerület a Miskolci Egyetemen, és az eddigi lendületet figyelembe véve úgy vélem, hogy ez a munka még számos gyümölcsöző eredményt tud majd a jövőben felmutatni.

Mindezek fényében elmondható, hogy Kiss Balázs Péter doktorjelölt alkalmas önálló kutatási tevékenység végzésére. Az értekezésében lévő eredmények, valamint a tézisek formájában tett megállapítások az Ő saját eredményei. A PhD fokozat odaítélését messzemenően támogatom.

Miskolc, 2025. május 19

Dr. Dobó Zsolt, témavezető, tudományos főmunkatárs

Egy átlagos magyar doktorandusz itt nő fel közöttünk, és TDK-kon és diplomákon át jut el a PhD hallgatói szintig, így természetes számára, hogy a kutatási eszközöket itt készen találja, azokat „csak” működtetnie kell. Hasonló a helyzet a külföldi PhD hallgatókkal is, akik elvárják, hogy azokat az eszközöket és anyagokat „alájuk” tegyük, amiken Ők majd kutatni méltóztatnak.

Kiss Balázst más fából faragták, Ő először megtervezte és megteremtette (Slezsák István és Dobó Zsolt segítségével) azt az eszköz-együttest, amivel aztán kutatni kezdett. Tette ezt részben azért, mert végzettsége villamosmérnök (tehát értett hozzá), másrészt pedig kényszerűségből, hiszen mikrohullámmal gerjesztett plazmát előállító berendezést (amivel Ő a kísérleteit elképzelte), nem talált a Miskolci Egyetemen.

Mindebből következik, hogy az első kérdés az volt, hogy hogyan és milyen kritériumokkal fog plazma-állapotba kerülni a mikrohullámmal gerjesztett gáz, amiről én csak azt tudtam biztosan, hogy ez nem szükségszerű és nem nyilvánvaló, ugyanis én a tanszéki mikrohullámú sütőben sok mindent láttam már vacsoramelegítés közben, de plazmát még szerencsére soha. A „tanulópénzt” és vele a sok időt persze meg kellett fizetnünk azért, hogy ma már Balázs és Zsolt tetszés szerint gerjeszt plazmát mikrohullámmal szinte tetszés szerinti gázból.

Itt azonban Balázs nem állt meg, sőt, ekkor kezdődött a szó szerinti anyagtudomány. A fejébe vette ugyanis (mérnökként kvázi nem tehetett másként), hogy Ő ezt a plazmát valami hasznos dologra akarja használni. Itt tudni kell, hogy a kémiában (ami Balázsnak nem a fő szakterülete) nagy gondot okoz az, hogy a termodinamikailag preferált kémiai reakciók jellemzően nagyon lassan mennek végbe, és ez különösen igaz egy olyan stabil molekula esetén, mint a széndioxid. A plazma azonban ionizált állapotot jelent, amikor jellemzően egy-egy elektront leszakítunk a gáztérben lévő atomok vagy molekulák egy részéről, ezzel aktivizáljuk is azokat, azaz az atomok és molekulák kémiai reakciókészség állapotba kerülnek, így felgyorsul a kémiai átalakulásuk sebessége anélkül, hogy ehhez drága katalizátort használnánk, mint ahogy azt a kémia jellemzően teszi. Balázs tehát a széndioxid gázból mikrohullámú gerjesztés hatására létrejövő „széndioxid plazmát” helyezte kutatásai középpontjába. A fellépő fizikai és kémiai folyamatokat nagy odaadással, nyitott aggyal és sok munkával vizsgálta és véleményem szerint eljutott olyan jelentős eredményekig, melyekért az anyag-tudományok és -technológiák tudományterületen PhD fokozat jár. Kiss Balázs Péter szerintem ezt a fokozatot az elmúlt években végzett munkájával és a megírt értekezéssel kiérdemelte és bízom abban, hogy ezt majd a T. Bírálók is így látják. Kívánok neki a jövőre nézve sok tudományos, mérnöki és üzleti sikert.

Miskolc, 2025. május 20.

Kaptay György, társtémavezető

Tartalomjegyzék

Témavezetői ajánlások.....	1
Tartalomjegyzék.....	3
Ábrajegyzék.....	5
Táblázatjegyzék.....	8
Fontosabb jelölések és rövidítések.....	9
Bevezetés.....	10
1 Irodalmi áttekintés.....	12
1.1 A légkörbe juttatott antropogén szén-dioxid, mint megoldandó globális probléma	12
1.1.1 A szén-dioxid koncentrációnövekedés okozta problémák	12
1.1.2 Kihívások a szén-dioxid kezelésében	15
1.1.3 Törekvések a probléma megoldására	16
1.2 Az értekezéshez kapcsolódó plazmafizikai összefoglaló.....	18
1.2.1 A plazmák alapvető jellemzői.....	18
1.2.2 Termikus és nem-termikus plazmák.....	20
1.2.3 Plazma spektrum, plazmadiagnosztika	21
1.2.4 Mikrohullám-indukált nem-termikus plazma.....	24
1.3 Plazmával-segített szén-dioxid konverzió	24
1.3.1 Katalizátor nélküli szén-dioxid konverzió.....	28
1.3.2 H-forrás jelenlétében történő szén-dioxid konverzió.....	31
1.4 Tudáshiányok, célkitűzések.....	33
2 Alkalmazott eszközök, anyagok és módszerek.....	35
2.1 Mérési elrendezés.....	35
2.2 Alkalmazott módszerek.....	39
2.2.1 A gáz-plazma állapotátmenet eléréséhez szükséges mikrohullámú teljesítmény	39
2.2.2 Rezgési energiaszintek meghatározása.....	39
2.2.3 Elektronsűrűség és hőmérséklet.....	40
2.2.4 Plazmagáz hőmérséklet és semleges részecskék száma.....	41
2.2.5 Ütközési gyakoriság és plazma által elnyelt teljesítmény	42
2.2.6 CO ₂ konverzió és energiahatékonyság.....	44

3	Eredmények.....	46
3.1	CO ₂ plazma létrehozásához szükséges mikrohullámú teljesítmény.....	46
3.2	CO ₂ plazma karakterisztikus görbéjének előállítása.....	48
3.2.1	Primer mérési eredmények	48
3.2.2	CO ₂ plazma karakterisztikus görbéje	54
3.3	Szén-dioxid konverzió és energia hatékonyság.....	57
3.4	Szintézisgáz előállítása hidrogén jelenlétében.....	61
3.4.1	Primer mérési eredmények	61
3.4.2	Primer mérési eredmények átalakítása	63
3.4.3	Termodinamikai modell	64
3.4.4	Kontrollkísérlet, mikrohullám-indukált plazma nélkül	70
3.5	Konklúziók.....	71
4	Összefoglalás	73
5	Új tudományos eredmények.....	75
5.1	Tézisek megfogalmazása	76
	Summary	81
	Köszönetnyilvánítás	83
	Értekezés témájával összefüggő közlemények.....	84
	Irodalomjegyzék.....	86
	Függelék.....	100

Ábrajegyzék

1-1. ábra: Globális energiafogyasztás alakulása az évek során különböző források szerinti (újra elkészítve [10] alapján).....	13
1-2. ábra: A szárazföldi gerincesek biomasszája az évek során [11]......	14
1-3. ábra: A világnépesség CO ₂ -kibocsátása jövedelmi tízedek szerint [9]......	14
1-4. ábra: Egyfőre jutó szén-dioxid, avagy honnan származik a kibocsátás (újra elkészítve [12] alapján).	15
1-5. ábra: A leválasztott CO ₂ felhasználási módjai, zölddel kiemelve az amerikai National Energy Technology Laboratory által támogatott kutatási irányok (újra elkészítve [17,18] alapján).....	17
1-6. ábra: Természetes és mesterséges plazmatípusok a rájuk jellemző elektronsűrűség és elektron hőmérséklet szerint ábrázolva [23]......	19
1-7. ábra: Stark kiszélesedés és eltolódás szemléltetése [31].	22
1-8. ábra: Egy molekula energiaszintjeinek sematikus ábrázolása. Az energiaszintek rezgési alszintekre osztódnak, azok pedig forgási alszintekre [23].	23
1-9. ábra: A különböző plazmával segített szén-dioxid konverziós technikák energiahatékonysága konverziós hatékonyságuk szerinti eloszlása az irodalomban. MH&RF: Mikrohullámú és rádiófrekvenciás, narancs: termikus plazma, zöld: gazdaságosság alsó határa [35]......	25
1-10. ábra: Az n_{CO_2}/n_0 sűrűséghányados a CO ₂ molekula arányát mutatja a CO ₂ disszociáció során még előforduló részecskék mellett a gáz hőmérséklet függvényében.	26
1-11. ábra: A szén-dioxidhoz tartozó elektron és rezgési energiaszint. Az ábrán látható, hogy a direkt disszociációhoz több energia kell, mintha fokozatosan, a vibrációs energiaszinteken lépkedve jönne létre a disszociáció, ez a létramászás jelensége [47]. (1 eV megközelítőleg $1,6 \cdot 10^{-19}$ J)	27
1-12. ábra: A feltárt irodalomban lévő CO ₂ konverzió és energiahatékonyság ábrázolása a MEI függvényében, a nyomásadatok feltüntetésével. Az ábra a később bemutatásra kerülő, adott szempontból legjobb saját eredményt is tartalmazza.	31
1-13. ábra: Plazmával végzett DRM energiahatékonysága konverziós hatékonyságuk szerinti eloszlása az irodalomban. MW&RF: Mikrohullámú és rádiófrekvenciás, narancs: termikus plazma, zöld: gazdaságosság alsó határa [35].	32
2-1. ábra: A plazmaüreg felülnézeti képe az elektromos tér szimulációjával.....	36
2-2. ábra: A mérési elrendezés.	37
2-3. ábra: Fotó a mérési elrendezésről.....	37
2-4. ábra: A mérési elrendezés szintézisgáz előállítás esetén (3.4 fejezet), csak a plazmacella körüli rész kiemelve.	38
2-5. ábra: Az elektronok teljes ütközési keresztmetszete az elektronthőmérséklet függvényében CO ₂ [106], CO [107], H ₂ [108], és O ₂ [109] molekulák esetében.....	43
3-1. ábra: CO ₂ plazma létrehozásához szükséges mikrohullámú teljesítmény és 0,152 bar gáznyomás mellett, azaz a CO ₂ állapotdiagramja (bal), és 5 NL/h térfogatáram mellett mért kritikus magnetron teljesítmény függése a gáz nyomásától (jobb).	48

3-2. ábra: OES felvételei légköri és csökkentett nyomáson, közel azonos MEI (2.13 egyenlet) értékek mellett.	50
3-3. ábra: Példa az OES specifikus részeinek plazmadiagnosztikai használatára a 3-2. táblázat 1. sorszámú kísérletére. a) a H_{α} csúcs Stark kiszélesedés n_e becslésére, b) és c) Boltzmann-diagramok az elektronhőmérséklet, illetve a plazmagáz-hőmérséklet becslésére.	50
3-4. ábra: Sematikus ábra és mérés közbeni fotó a csökkentett nyomáson kialakuló diffúz (felső ábrák) és a légköri nyomáson tapasztalható „összenyomott” (alsó ábrák) plazmáról [50,51,121].	52
3-5. ábra: T_g és T_{vib} értékek függése MEI-től, légköri nyomású esetben a 3-2. táblázat értékei szerint. A mérési pontok a mért kimenő gáz CO koncentrációja szerinti színskálával.	53
3-6. ábra: Az elektronok-semleges ütközések által elnyelt fajlagos teljesítmény függése az elektron-semleges ütközési gyakoriság és a mikrohullámú gerjesztés körfrekvencia arányának függvényében, azaz a CO_2 plazma karakterisztikus görbéje két nyomásra vonatkoztatva, mely a 2.9 egyenlet alapján lett kiszámítva, felhasználva a 3-3. táblázat 15 mért-számított n_e érték átlagát. A két jelölt pont a 3-2. táblázatban található, mért-számított értékek átlagát jelöli légköri és csökkentett nyomáson.	56
3-7. ábra: A CO_2 plazma ionizáltság mértékének alakulása az elektron-semleges ütközés által okozott fajlagos teljesítményelnyelés függvényében légköri (bal alsó fekete adatok) és csökkentett nyomás (jobb felső piros adatok) esetében.	57
3-8. ábra: CO_2 konverzió függése a nyomástól, rögzített csatolt mikrohullámú teljesítmény mellett, valamint különböző rögzített bemenő CO_2 térfogatáramok esetén.	58
3-9. ábra: A CO_2 konverzió és az energiahatékonyság (felső ábrák), valamint ezek szorzata (alsó ábrák) a moláris energia bevitel (MEI) függvényében, különböző áramlási sebességek és csökkentett nyomás mellett.	59
3-10. ábra: Összefoglaló ábra: CO_2 konverzió az energiahatékonyság függvényében. a): Az adatpontok változó nyomáson, különböző, rögzített CO_2 áramlási esetében kerültek ábrázolásra. A csatolt mikrohullámú teljesítmény fix értéke 0,900 kW, a színskála a változó nyomás értékét jelöli. b): Az adatpontokat különböző csatolt mikrohullámú teljesítményértékeknél és CO_2 áramlási térfogatáramok esetében kerültek rögzítésre. A nyomás rögzített értéke 131 ± 25 mbar, a színskála a csatolt mikrohullámú teljesítmény értékét jelöli.	61
3-11. ábra: A 3.6-3.9 egyenletek alapján, $K=2,02$ értéket felhasználva számított egyensúlyi komponens-koncentrációk összehasonlítása a 3-5. táblázatban, az átalakított kísérleti pontokkal.	66
3-12. ábra: A karakterisztikus hőmérséklet (298 K-nel csökkentett értéke) függése a bemeneti gáz teljes térfogatáramától. Az illesztésből kihagyott adatpontok kereszt jelöléssel vannak feltüntetve.	68
3-13. ábra: A felső ábrán a 3.6-3.9 egyenletek alapján számított egyensúlyi koncentrációk, a hőmérséklet és a K-értékek 3.13 és 3.12 egyenletek szerinti számolva és összevetve a 3-5. táblázatban, az átalakított kísérleti pontokkal. Az alsó ábrán a CO_2 -konverzió látható a 3.16 egyenlet alapján számítva. Az adatpontok a 3-5. táblázatból származnak, a folytonos vonal a 3.6-3.13 egyenletekből felépített modell alapján került meghatározásra. A függőleges szaggatott vonalak a 3.14 és 3.15 reakciókhoz tartozó eseteket jelölik.	69

T-1. ábra: Mérési elrendezés, amin a 5.1 tézisek készültek	76
T-2. ábra: CO ₂ plazma létrehozásához szükséges mikrohullámú teljesítmény és 0,152 bar gáznyomás mellett, azaz a CO ₂ állapotdiagramja (bal), és 5 NL/h térfogatáram mellett mért kritikus magnetron teljesítmény függése a gáz nyomásától (jobb).	77
T-3. ábra: Az elektron–semleges ütközések által elnyelt fajlagos teljesítmény függése az elektron–semleges ütközési gyakoriság és a mikrohullámú gerjesztés körfrekvencia arányától, azaz a CO ₂ plazma karakterisztikus görbéje	78
T-4. ábra: A felső ábrán a kísérleti pontokra jól illeszkedő termodinamikai modell látható. Az alsó ábrán a CO ₂ -konverzió látható, illetve azokat az eseteket, ahol termék-gáz koncentráció metán- és metanol-szintézisre alkalmas szintézisgáz	79
T-5. ábra: A CO ₂ plazma ionizáltság mértékének alakulása az elektron-semleges ütközés által okozott fajlagos teljesítményelnyelés függvényében légköri (bal alsó fekete adatok) és csökkentett nyomás (jobb felső piros adatok) esetében.	80

Táblázatjegyzék

2-1. táblázat: Az oxigén spektrumvonalakhoz kapcsolódó különböző átmenetek jellemzői [97,98]	41
2-2. táblázat: Az OH gyök forgási hőmérsékletének számításához felhasznált irodalmi értékek [101–103]	42
3-1. táblázat: Primer kísérleti eredmények a CO ₂ plazma létrehozásához szükséges kritikus csatolt mikrohullámú teljesítmény meghatározása kapcsán	47
3-2. táblázat: A karakterisztikus görbe előállításához használt primer mérési eredmények	49
3-3. táblázat: A szén-dioxid plazma karakterisztikus görbe előállításához szükséges további paraméterek, mely a 3-2. táblázat és 2-5. ábra adatai valamint a 1.1, 2.6-2.9 egyenletek alapján áll elő.....	54
3-4. táblázat: Primer mérési eredmények 20 NL/h CO ₂ térfogatáram és 0,82 kW csatolt mikrohullámú teljesítmény alkalmazása mellett (a kimenő gázkoncentrációk száraz gázra vonatkoznak)	62
3-5. táblázat: Az átalakított mérési eredmények a 3-4. táblázat alapján	63
3-6. táblázat: K értékének számítása a 3.10, 3.11 egyenletek felhasználásával	65
F-1. táblázat: Szén-dioxid konverzió és energiahatékonyság mérési eredményei.....	100

Fontosabb jelölések és rövidítések

Rövidítés	Jelentés
C_i	Gáz koncentráció értékeket jelöl (mol%, vagy térfogat%)
CCS	Carbon Capture and Storage (Szén-dioxid leválasztás és tárolás)
CCU	Carbon Capture and Utilization (Szén-dioxid leválasztás és hasznosítás)
CH_4	Metán gáz
CO_2	Szén-dioxid gáz
eV	Elektronvolt, 1 eV/molekula megközelítőleg 96,5 kJ/mol
DRM	Dry Reforming of Methane (Metán szárazreformálása)
DBD	Direct Barrier Discharge (Dielektrikum gáton kisülő plazma)
ENSZ	Egyesült Nemzetek Szervezete
FWHA	Full Width at Half Area (Görbe alatti terület felénél a teljes görbe szélesség)
GA	Gliding Arc (Csúszóív plazma)
GDP	Gross Domestic Product (Bruttó hazai termék)
GC	Gas chromatograph (Gázkromatográf)
H_2	Hidrogén gáz
MEI, E_m	Molar Energy Input (Moláris energia bevitel)
MFC	Mass Flow Controller (Tömegáram szabályzó)
MW&RF	Mikrohullámú és rádiófrekvenciás
OES	Optical Emission Spectrum (Optikai emissziós spektrum)
P_{MW}	Mikrohullámú teljesítmény (W)
Q_{gas}	Rendszerbe bejuttatott gáz térfogatárama (NL/h, Normál liter per óra)
RWGS	Reverse Water Gas Shift reaction (Fordított víz-gáz reakció)
TE	Transzverzális elektronos
T_e	Elektron hőmérséklet (K)
T_{ex}	Gerjesztési hőmérséklet (K)
T_g	Gáz hőmérséklet (K)
T_{vib}	Vibrációs hőmérséklet (K)
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change (Az ENSZ Éghajlat-változási Keretegyezménye)
η_{CO_2}	CO_2 konverzióra vonatkozó energiahatékonyság (%)
χ_{CO_2}	CO_2 konverzió (%)

Bevezetés

Az emberiség egyre növekvő energiaigénye és a fosszilis tüzelőanyagokból származó szén-dioxid-kibocsátás globális szinten fenyegeti a környezetet, és jelentősen hozzájárul az éghajlatváltozáshoz. A szén-dioxid csökkentése és hasznosítása kulcsfontosságú kihívás a fenntartható energia és az ipari fejlődés szempontjából. Ebben a kontextusban a plazmatechnológia egy ígéretes módszert kínál a szén-dioxid konverziójára. A mikrohullám-indukált plazma rendkívül hatékony eszköz lehet a szén-dioxid molekulák bontására és hasznosítható vegyi anyagokká való átalakítására. Az értekezés átfogó képet nyújt a mikrohullámú plazma alapvető jellemzőiről, valamint ennek a technológiának a szén-dioxid konverzióban és hasznosításban betöltött szerepéről.

Az irodalmi áttekintés kitér a szén-dioxid kibocsátás globális problémáira és a kibocsátás csökkentésére irányuló erőfeszítésekre. Az antropogén forrásból származó szén-dioxid a globális felmelegedés egyik fő kiváltó tényezője, amely súlyos hatásokat gyakorol a földi ökoszisztémákra. Az értekezés tárgyalja a szén-dioxid hasznosításának különféle lehetőségeit, ideértve a megújuló energiaforrások, valamint a szén-dioxid leválasztására és hasznosításra (CCU) irányuló technológiai megoldásokat, illetve e két technológia összekapcsolásának lehetőségét. Áttekintésre kerülnek a plazmafizikai alapok, amelyek meghatározzák a mikrohullám-indukált plazmához hasonló plazmák tulajdonságait és működését, különös tekintettel tehát a nem-termikus, hideg plazma létrehozására és alkalmazására. A plazma diagnosztikai lehetőségei szintén elemzésre kerülnek, különös tekintettel a plazmaspektrum elemzésére, amely a plazmában zajló folyamatok jobb megértését segíti. Ezen kívül a fejezet kitér a szén-dioxid plazmás konverziójának jelenlegi helyzetére és a különböző plazmakeltési módszerek szén-dioxid konverziójának és energiahatékonyságának összehasonlítására, ezzel elhelyezve a mikrohullám-indukált plazmát, mint ígéretes plazmakeltési módszert a tudományos világban. A plazmakonverziós technológiák közül a mikrohullámú plazmatechnológia különösen kiemelkedő, mivel az elektróda a reakciótértől távol helyezkedik el, továbbá költséghatékony és jól skálázható módszer. Az irodalmi áttekintés világosan bemutatja a plazma-konverziós technológiák potenciálját és korlátait, valamint azokat a tényezőket, amelyek befolyásolják a szén-dioxid átalakítás hatékonyságát.

A második fejezet részletesen bemutatja azokat az eszközöket és módszertani eljárásokat, amelyek a disszertáció kísérletei során kerültek alkalmazásra. Az első alfejezet a mérési elrendezést tárgyalja. A plazmakísérletek során használt legfontosabb műszerek közé tartozik az optikai emissziós spektrométer, amely a plazma emissziós spektrumának pontos elemzését teszi lehetővé. A spektrális mérések alapján meghatározható az elektronok hőmérséklete és koncentrációja, valamint a plazmagáz hőmérséklete, melyek a plazmadiagnosztikában kapnak fontos szerepet és ezeket felhasználva kiszámolható az elektron-semleges részecskék ütközési gyakorisága, amely szükséges a plazma által elnyelt fajlagos teljesítmény meghatározásához. A szén-dioxid konverzió és az energiahatékonyság számításai szintén részletesen bemutatásra kerülnek, hiszen ezek alapvető fontosságúak a konverziós folyamatok értékeléséhez.

A harmadik fejezet az elvégzett kísérletek és a kapott eredmények átfogó bemutatását tartalmazza. Meghatározásra kerül a szén-dioxid plazma létrehozásához szükséges minimális csatolt mikrohullámú teljesítmény. A szén-dioxid plazma karakterisztikus görbéje, mint új eredmény kerül bemutatásra, amely segít megvilágítani a csökkentett nyomás alkalmazásának pozitív hatásait adott mikrohullámú gerjesztőfrekvencián. A karakterisztikus görbe segítségével az optimális működési paraméterek megbecsülhetők, úgy, mint légköri nyomáson az optimális mikrohullámú gerjesztőfrekvencia, valamint adott mikrohullámú frekvencia mellett az optimális üzemi nyomásérték. Az optimális nyomásérték meghatározását követően az irodalommal összevetve kimagasó szén-dioxid konverziós érték került rögzítésre kizárólag tiszta szén-dioxidot használva, folyamatos üzemeltetéssel, katalizátor használata nélkül, egyenes hullámvezető rendszerben. Az eredmények azt mutatják, hogy a nyomás csökkentése fokozza a szén-dioxid plazma fajlagos teljesítményfelvételét az elektromágneses térből az elektron semleges ütközéseken keresztül. A többletteljesítmény felvétel pedig főként a szén-dioxid konverzióra fordítódik és nem hővé alakul. Metán és metanol szintéziséhez alkalmas szintézisgáz előállításának vizsgálata hidrogén jelenlétében, valamint termodinamikai modell és a vak kísérlet bemutatása egyaránt szerepel a fejezetben.

A disszertáció tehát átfogó elemzést nyújt a mikrohullám-indukált plazmával-segített szén-dioxid konverzió és hasznosítás új, fenntartható megvalósításáról.

1 Irodalmi áttekintés

A fejezet áttekinti az antropogén szén-dioxid kibocsátás globális problémáját, amely kulcsszerepet játszik például globális felmelegedés, szélsőséges időjárási események és biodiverzitás csökkenésének kialakulásában. Tárgyalja a szén-dioxid kezelésének kihívásait, ideértve a fosszilis tüzelőanyagoktól való függőséget és a természetes elnyelő mechanizmusok korlátozott kapacitását. Áttekinti a lehetséges megoldásokat, beleértve a megújuló energiaforrások használatát, a szén-dioxid leválasztási és tárolási technológiákat, az energiahatékonyság növelését, valamint a nemzetközi politikai törekvéseket a klímaváltozás elleni küzdelem érdekében.

A fejezet a plazmák alapvető tulajdonságait is tárgyalja, részletezi a plazma természetes és mesterséges megjelenési formáit. Ismerteti a plazmaspektrum diagnosztikai jelentőségét és a plazmák hőmérsékleti tulajdonságainak különböző módszerekkel történő mérését. Ismerteti az önfenntartó mikrohullám-indukált plazma kialakulását és az önfenntartás feltételét.

Végül a fejezet részletesen bemutatja a plazmával segített szén-dioxid konverzióval kapcsolatos módszereket és irodalmi eredményeket, kiemelve a nyomás, áramlási sebesség és egyéb paraméterek hatását, valamint kitér a katalizátorok és gázkeverékek alkalmazásának lehetőségeire.

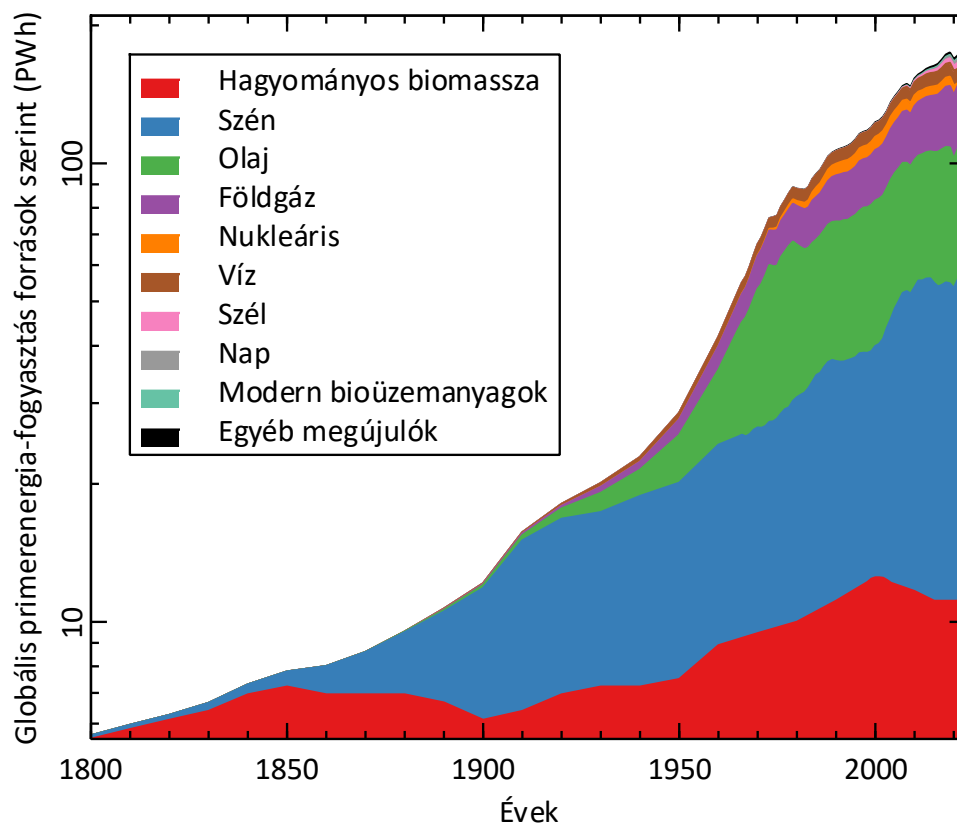
1.1 A légkörbe juttatott antropogén szén-dioxid, mint megoldandó globális probléma

Az iparosodás kezdete óta a globális felmelegedés egyik legfontosabb oka az antropogén üvegházhatású [1] gázok kibocsátása, amelyben a szén-dioxid kulcsszerepet játszik [2], hiszen légköri koncentrációja gyorsan növekszik [3], és 2023-ban globális éves átlagban elérte a 421 ppm-et [4]. A Párizsi Megállapodás [5] alapján a 2050-re kitűzött nettó zéró szén-dioxid-kibocsátás elérése továbbra is komoly kihívást jelent, melyhez mielőbbi, fosszilis tüzelőanyagokról fenntarthatóbb és környezetbarátabb energiaforrásokra való váltásra van szükség.

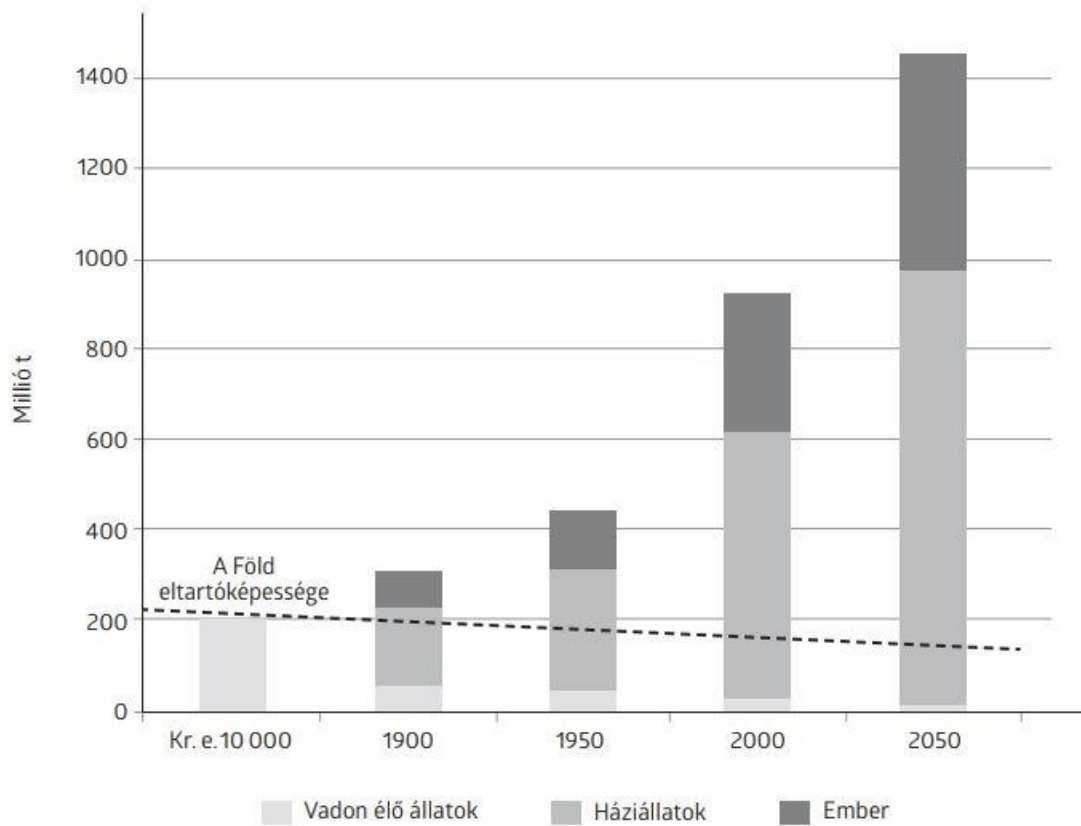
1.1.1 A szén-dioxid koncentrációnövekedés okozta problémák

A szén-dioxid kibocsátás növekedése része az 1950-es években kezdődő „Nagy felgyorsulás”-nak [6], mely során a globális-energiafelhasználás (1-1. ábra),

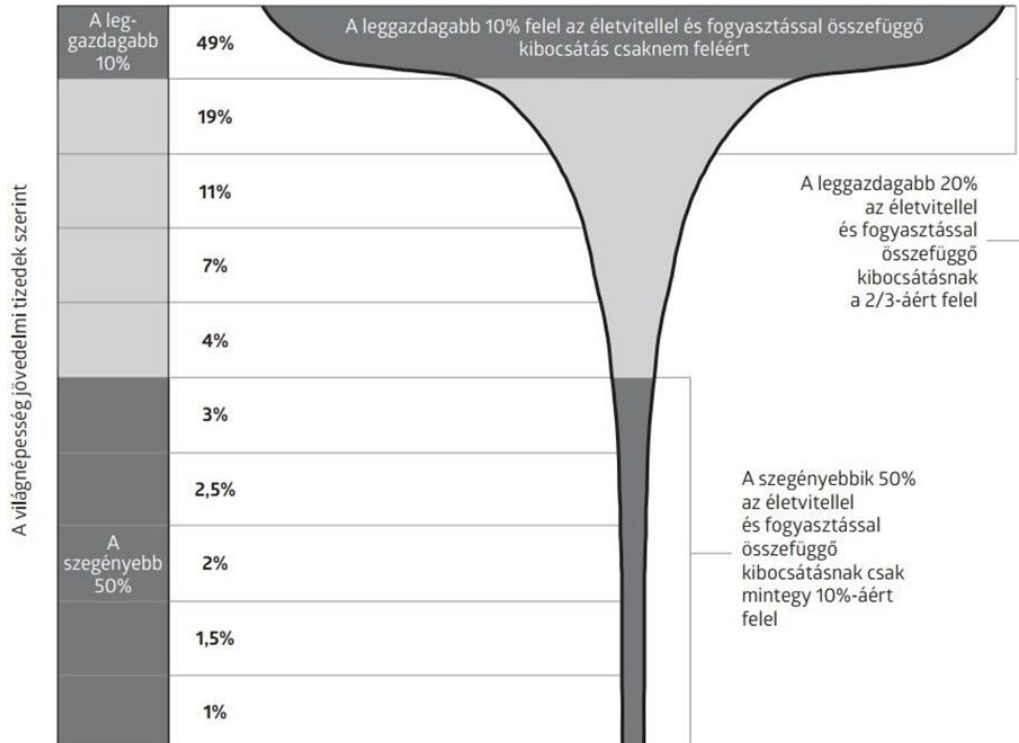
károsanyag kibocsátás, reál GDP stb. exponenciális növekedésnek indult. Ez a növekedés közvetlenül felelős az éghajlatváltozásért, amely globális felmelegedést és szélsőséges időjárási eseményeket eredményez. A magasabb átlaghőmérsékletek olvadó sarki jégtakarókat, emelkedő tengervízszintet és a biodiverzitás csökkenését (1-2. ábra) okozzák, ami globális ökológiai egyensúlyzavarhoz vezet. Az éghajlatváltozásnak gazdasági és társadalmi következményei is vannak: például a mezőgazdasági termelés csökkenése, a vízhiány, az erőforrásokért folytatott verseny növekedése, a jövedelmi tizedek közötti egyre nagyobb távolság (1-3. ábra), illetve a lakhatási feltételek romlása. Smil, valamint Erisman és társai szerint a természetben nem figyelhetők meg hosszú távon exponenciális folyamatok, azok idővel szigmoiddá válnak [7,8], tehát véges rendszerben, mint a Föld, nem képzelhető el végtelen növekedés. Ezeknek a gondolatoknak nyomán a kutatók a globális gazdaság és társadalom összeomlásának elkerülése érdekében a gazdasági növekedés tudatos leállítását mellett érvelnek [9].



1-1. ábra: Globális energiafogyasztás alakulása az évek során különböző források szerinti (újra elkészítve [10] alapján).



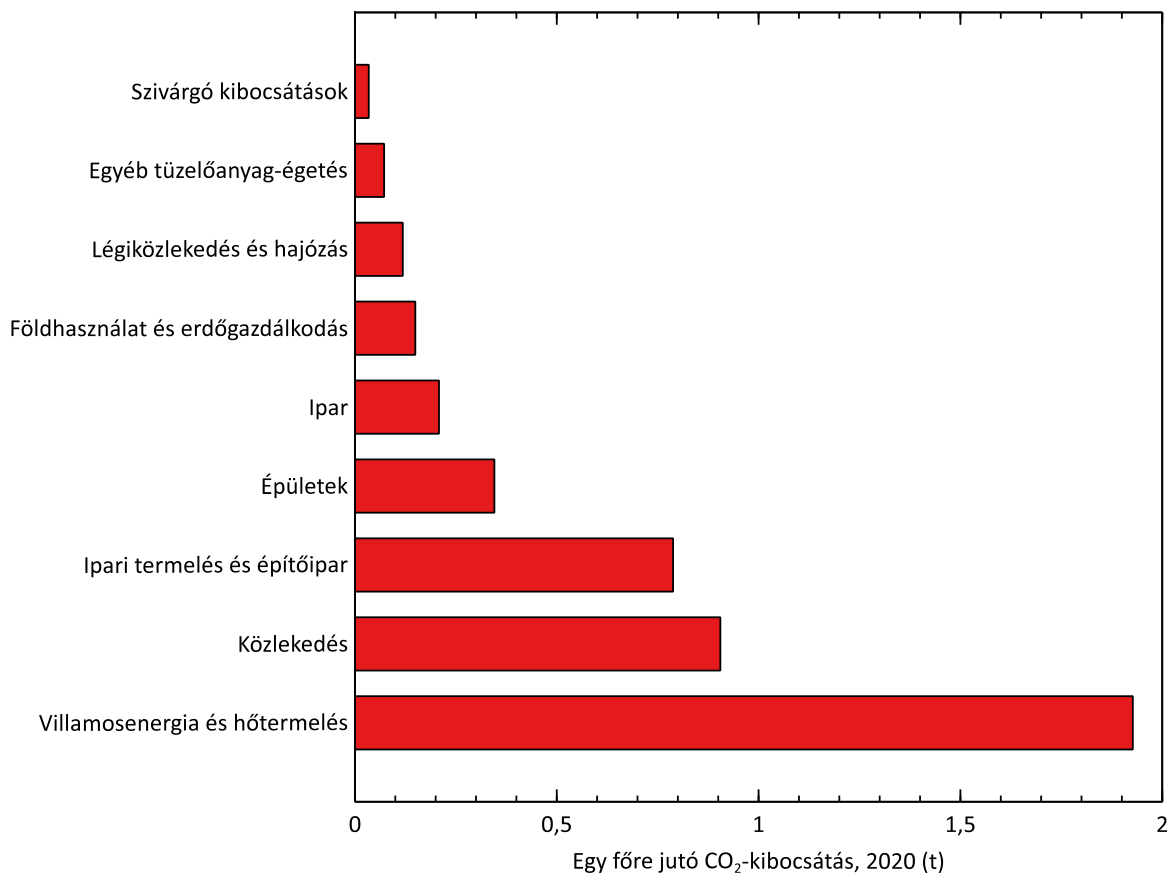
1-2. ábra: A szárazföldi gerincesek biomasszája az évek során [11].



1-3. ábra: A világnépesség CO₂-kibocsátása jövedelmi tízedek szerint [9].

1.1.2 Kihívások a szén-dioxid kezelésében

A szén-dioxid kezelésével kapcsolatos egyik legnagyobb kihívás a komplexitása, hiszen gazdasági, társadalmi és technológiai tényezőket is figyelembe kell venni. A világ energiaellátása nagymértékben függ a fosszilis tüzelőanyagoktól, mint például a szén, olaj és földgáz (1-1. ábra), amelyek elégetése során jelentős mennyiségű szén-dioxid szabadul fel. Az energiafogyasztás növekedésével nehézséget jelent a kibocsátások csökkentése anélkül, hogy ez kedvezőtlen hatással lenne a gazdasági fejlődésre. További problémát jelent, hogy a megújuló források a fosszilis energiaforrások kiváltása helyett, a növekvő energiafogyasztás miatt szintén elhasználásra kerülnek (1-1. ábra). Az ipari termelés és közlekedés területén szintén jelentős a szén-dioxid kibocsátás (1-4. ábra), és ezek átalakítása hosszú távú kihívást jelent.



1-4. ábra: Egyfőre jutó szén-dioxid, avagy honnan származik a kibocsátás (újra elkészítve [12] alapján).

Egy másik jelentős kihívás a szén-dioxid természetes elnyelő mechanizmusainak korlátozott és csökkenő kapacitása¹. Az erdők és óceánok természetes módon képesek elnyelni a szén-dioxid egy részét, azonban a jelenlegi kibocsátási szintek meghaladják ezen rendszerek regenerációs képességét. Az erdőirtás és a tengeri ökoszisztémák károsodása tovább rontja a helyzetet, mert csökkenti a szén-dioxid elnyelés hatékonyságát.

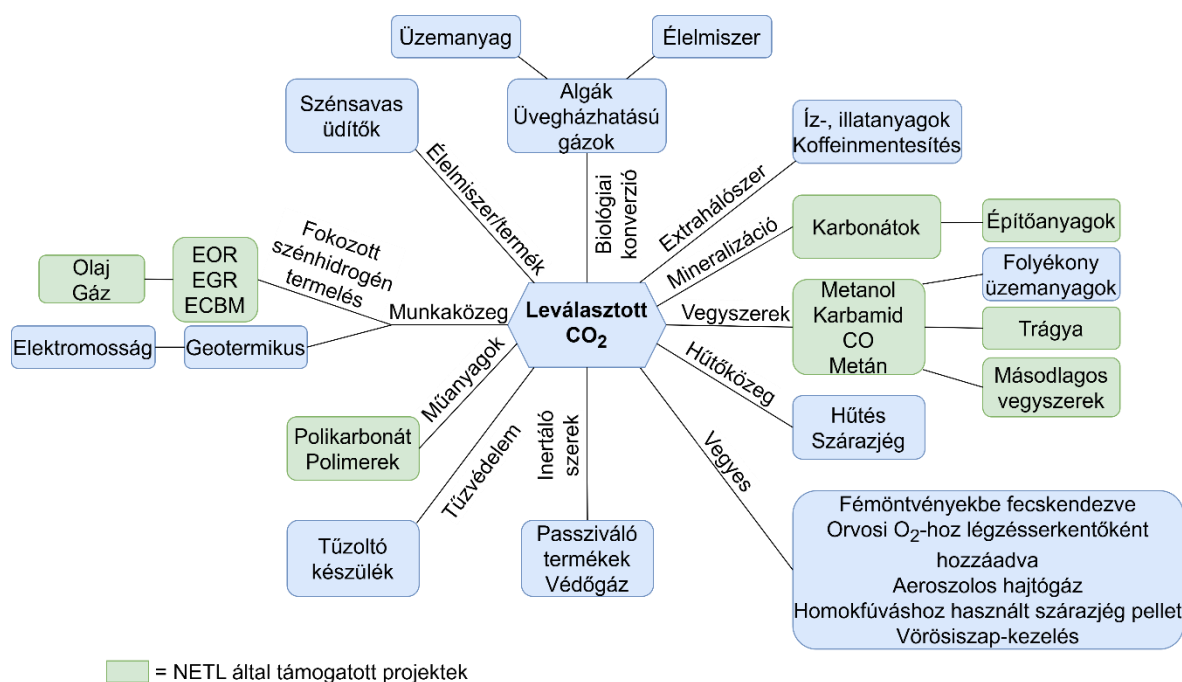
1.1.3 Törekvések a probléma megoldására

A szén-dioxid problémájának kezelésére számos megoldás létezik, amelyek között a technológiai innovációk és a politikai lépések is szerepet kapnak.

Az egyik legfontosabb megoldás a fosszilis energiahordozók megújuló energiaforrásokkal való helyettesítése. A napenergia, a szélenergia, a vízenergia és a geotermikus energia felhasználásának növelésével jelentősen csökkenthető a szén-dioxid kibocsátás. Az elektromos közlekedési eszközök fejlesztése és a fenntartható városi közlekedési rendszerek kialakítása szintén fontos lépés a kibocsátások mérséklésére. Ugyanakkor láthattuk, hogy a megújuló energia szerepe jelenleg csekély.

Egyre nagyobb figyelmet kapnak a szén-dioxid leválasztást és tárolást (CCS), valamint a szén-dioxid leválasztást és hasznosítást (CCU) megcélzó technológiák [13–15]. A szén-dioxid megújuló villamos energiával történő értékes termékekké alakítása (1-5. ábra) [16] vonzó módszer a karbonlábnyom csökkentésére, és kulcsszerepet játszhat a jövőben az úgynevezett zárt karbonkörfolyamatok kialakításában, más néven szén-dioxid újrahasznosításban.

¹ 28 billió tonna szárazföldi jég olvadt el az elmúlt huszonöt évben [9].



1-5. ábra: A leválasztott CO₂ felhasználási módjai, zölddel kiemelve az amerikai National Energy Technology Laboratory által támogatott kutatási irányok (újra elkészítve [17,18] alapján).

Az energiahatékonyság növelése az iparban és a mindennapi életben szintén hozzájárul a szén-dioxid kibocsátás csökkentéséhez. Az új technológiák, mint például a hőszivattyúk, okos energiahálózatok, energiahatékony épületek és járművek mind hozzájárulnak a kevesebb energiafogyasztáshoz, így kevesebb szén-dioxid kibocsátásához.

A nemzetközi politikai törekvések szintén fontosak a szén-dioxid kibocsátás csökkentésében. Az ENSZ Éghajlat-változási Keretegyezménye (UNFCCC) és a Párizsi Megállapodás [5] célja, hogy globális együttműködést hozzon létre a kibocsátások csökkentésére, és biztosítsa, hogy a globális felmelegedés ne haladja meg a 1,5-2°C-ot. Az országok különböző kibocsátási csökkentési célokat vállaltak, valamint karbonsemlegességi terveket dolgoztak ki a jövőre nézve, ugyanakkor ezek egyelőre kevésnek bizonyultak, vagy a vállalások egy része nem valósult meg [19].

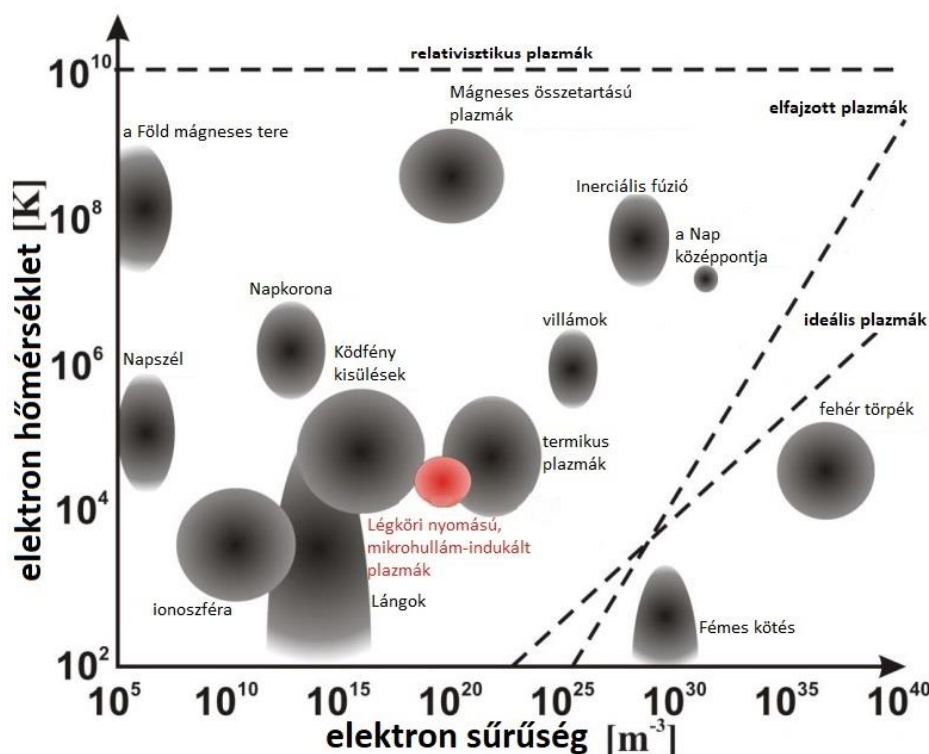
A szén-dioxid kibocsátás és a klímaváltozás kezelése globális kihívást jelent, amely sürgős cselekvést igényel mind technológiai, mind politikai szinten. Az energiaforrások átalakítása, a kibocsátáscsökkentési technológiák fejlesztése és a nemzetközi együttműködés mind kulcsfontosságú lépés a szén-dioxid problémájának megoldásában.

1.2 Az értekezéshez kapcsolódó plazmafizikai összefoglaló

1.2.1 A plazmák alapvető jellemzői

A plazma általában olyan közegként értelmezhető, amelyben elektromosan töltött részecskék (jellemzően elektronok és kationok) vannak jelen. Bár bizonyos tulajdonságaik alapján a plazmák közel állnak a gázokhoz, különleges viselkedésük és jellemzőik (például az elektromos vezetőképességük) miatt a plazmaállapotot az anyag negyedik halmazállapotaként is említik. Ez az elnevezés azonban termodinamikai szempontból nem tekinthető pontosnak, mivel a szigetelő gáz és a vezető plazma állapotok között nem figyelhető meg fázisátalakulás. A "negyedik halmazállapot" kifejezés William Crookes-hoz (1879) köthető [20], míg a "plazma" elnevezést először Irving Langmuir használta (1928) [21].

Miközben közvetlen környezetünkben túlnyomórészt szilárd-, folyékony-, illetve semleges gázfázisú anyagok fordulnak elő, az Univerzum ismert anyagának több mint 99%-a plazmaállapotban van. A szigetelő állapotú gázok hőközléssel, sugárzás hatására vagy nagy energiájú részecskékkel történő ütközések során ionizálódhatnak, ezáltal plazmaállapotba kerülhetnek. A természetben előforduló plazmaállapotok a töltött részecskék sűrűségének és a részecskék jellemző hőmérsékletének (energiájának) rendkívül széles spektrumát mutatják, amelyet az 1-6. ábra néhány példával szemléltet [22].



1-6. ábra: Természetes és mesterséges plazmatípusok a rájuk jellemző elektronsűrűség és elektron hőmérséklet szerint ábrázolva [23].

A természetben előforduló plazmaállapotok mellett számos mesterséges úton előállított plazmatípus is említést érdemel. A plazmák laboratóriumi és ipari alkalmazásainak jelentős részében a fénykibocsátási és fényerősítési lehetőségek kihasználása, valamint a keletkező "aktív" részecskék (például gerjesztett atomok, molekulák, ionok, szabad gyökök) felhasználása játszik fontos szerepet. Fontos megjegyezni, hogy a legtöbb mesterségesen előállított plazma alacsony ionizáltságú, azaz a töltött részecskék sűrűsége nagyságrendekkel kisebb a semleges részecskék sűrűségéhez viszonyítva. A legtöbb plazmatípus esetében az elektronok és ionok² [24] sűrűsége közel egyenlő, tehát a plazmák makroszkopikusan kvázi semlegesek. A technológia plazmák jellemzésére az irodalom használja az ionizáltság mértékét (χ_i , -), mely

² Ionok alatt, amennyiben az külön nem kerül jelzésre, a továbbiakban egyszeres töltésű pozitív ionok értendők, ugyanis alacsony hőmérsékletű plazmákban magasabb ionizált állapotok ritkán fordulnak elő, hiszen a rendszerben legnagyobb energiájú, <20 kK hőmérsékletű elektronoknak nem elegendő az energiája a második ionizáció eléréséhez.

$$\chi_i \equiv \frac{n_i}{n_{np} + n_i} \cong \frac{n_e}{n_{np} + n_e} \quad 1.1$$

képlettel definiálható, ahol n_{np} (m^{-3}) a semleges részecskék sűrűsége, n_i (m^{-3}) az ionok sűrűsége, n_e (m^{-3}) az elektronok sűrűsége [23,25]. A plazmák ionizáltságának mértéke széles tartományban változhat, a teljesen ionizált fúziós plazmáktól ($\chi_i \approx 1$) a laboratóriumi plazmákig ($\chi_i \approx 10^{-6} \dots 10^{-2}$). A kritikus érték, mely felett az ionizált gáz plazmának tekinthető 10^{-6} [23,26].

1.2.2 Termikus és nem-termikus plazmák

1.2.2.1 Termikus ionizáció

A plazmák létrehozásának többféle módszere létezik. Ezek egyike a termikus út, amelynek során a gáz ionizációja hőközlés hatására következik be. A hőközlés eredményeként a gáz részecskéinek (atomok vagy molekulák) kinetikus energiája növekszik, és az ütközések során elektronok szakadnak le az egyes részecskékről. Magas hőmérsékleteken magasabb ionizációs állapotok is kialakulhatnak. Az ilyen típusú plazmákat termikus egyensúlyban lévő plazmának nevezzük, mely csak említés szintjén kerül bemutatásra, ugyanis jelen disszertáció témáját adó plazma alacsony hőmérsékletű plazma, ahol a termikus ionizáció nem kap szerepet [27].

1.2.2.2 Nem-termikus, alacsony hőmérsékletű plazmák

A plazmák előállítására a korábban ismertetett termikus ionizáció mellett egy másik lehetőség is rendelkezésre áll. Ez a módszer azon alapul, hogy egy semleges, általában szobahőmérsékletű gáz nagy energiájú részecskékkel lép kölcsönhatásba. A gáz ionizációja például ultraibolya vagy röntgen fotonokkal való besugárzás, illetve elektron-semleges ütközések révén is bekövetkezhet. Az így létrejövő rendszerek az alacsony hőmérsékletű plazmák kategóriájába tartoznak.

A nem-termikus plazmák gáz részecskéinek hőmérséklete 0,3-3 kK [28] között változhat, míg az ionizációhoz az elektronok energiájának el kell érnie a gázra jellemző ionizációs energiát, mely egy-két nagyságrenddel magasabb elektron hőmérsékletet, 10-30 kK [28], jelent. Szükségszerűen a különböző részecskék (semleges atomok, molekulák, ionok, elektronok) jellemző energiája tehát eltérő kell, hogy legyen.

Az ionizáció eléréséhez és fenntartásához kiemelten fontosak magasabb energiaszintű, rugalmatlan ütközések. Noha ezek az ütközések jellemzően sokkal ritkábbak a

rugalmas ütközéseknél, alapvető szerepet játszanak a plazma állapot fenntartásában, melyben az elektronoknak kulcsszerepe van. Az elektronok azok a részecskék, melyek a legkönnyebben képesek energiát felvenni (pl.: az elektromágneses térből). Az elektronok energiafelvétele elindítja azon elemi folyamatok sorozatát, amelyek a plazma kialakulásához és fenntartásához szükségesek.

1.2.3 Plazma spektrum, plazmadiagnosztika

1.2.3.1 Atomok emissziós spektruma

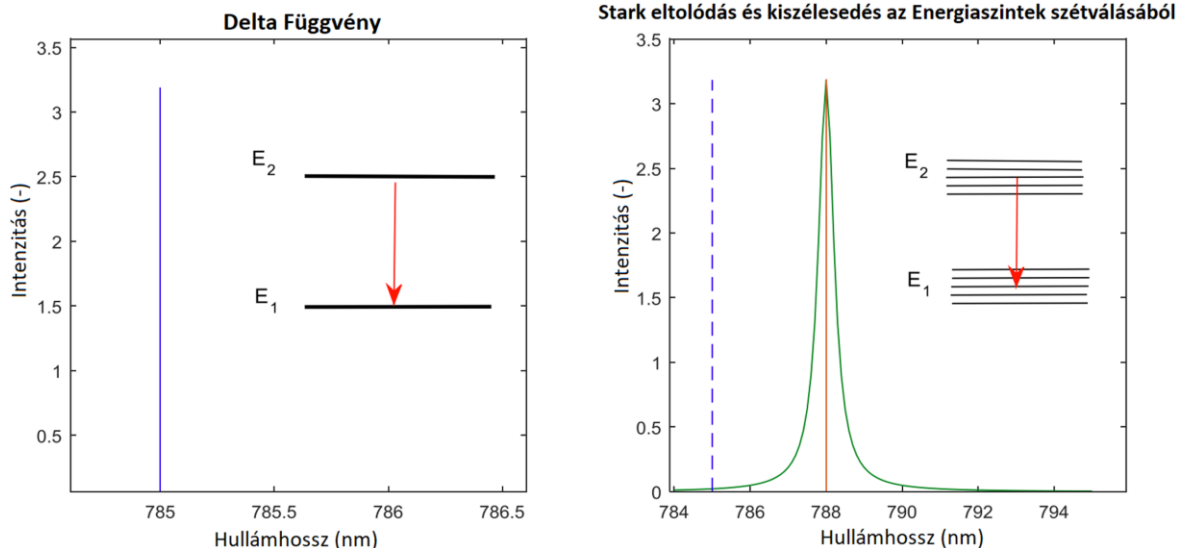
Egy atom spektruma egyedi vonalakkól áll, úgymond vonalas a spektruma. Erre a Bohr féle atommodell [29] is magyarázatot adhat, mely szerint az atom egy pozitívan töltött atommagból és diszkrét pályákon keringő elektronokból áll, melyek úgy keringenek az atommag körül, mint bolygók a nap körül. Az atomból foton formájában kilépő sugárzás akkor keletkezik, amikor az elektron egy magasabb energiájú pályáról egy alacsonyabb energiájú pályára ugrik, mely nem feltétlen az alapállapot.

A plazmában lévő atomok által kibocsátott sugárzás információt adhat a részecskesűrűségről és a hőmérsékletről, ám ekkor az atomi átmenetek kiszámításához elengedhetetlen egy részletesebb leírás. A kvantummechanikai leírás szerint az elektronok hullámtermészetét kell figyelembe venni. Így az elektronok nem diszkrét pályákon keringenek az atommag körül, és tartózkodási helyük nincs pontosan megjelölve. A Schrödinger-egyenlet elektronokra vonatkozó megoldása megadja, hogy az atommag elektromágneses terében mekkora valószínűséggel van jelen az elektron, amely különböző energiaszinteknek felel meg. Ezen energiaszintek egy része elfajulhat, és ezért több elektron töltheti be.

Az elektronátmenet során résztvevő két energiaszint közötti energiakülönbség (ΔE , J) meghatározza a kibocsátott foton frekvenciáját, illetve a hullámhosszát. Minden egyes energiakülönbséghez egyetlen éles spektrális vonal tartozik, melyet a gyakorlatban számtalan hatás torzít, így a vonalas spektrum kiszélesedik [23,30]. Ezek a torzító hatások a következők lehetnek:

- Minden spektrális vonalnak van egy természetes kiszélesedési jelensége azért, mert egyetlen energiaszinthez sem lehet konkrét energia értéket rendelni a Heisenberg-féle határozatlansági elv miatt. Az energiakülönbség változása miatt a spektrális vonal szélessége is változik.

- A Stark effektus szerint külső elektromos tér (melyet egy elektron is kelthet) torzíthatja az energiaszintek távolságát, mely szintén kiszélesedéshez vezet, továbbá az energiaszintek alszintekre osztódását is eredményezheti. Ez utóbbi esetben az elektronátmenet al-energiaszintek között is létrejöhet a hullámhossz eltolódását kiváltva (1-7. ábra).
- A Van der Waals kiszélesedés a gerjesztett atomok és a semleges atomok dipólus kölcsönhatása során jön létre.
- Az atomok ütközése során kis mértékben energiát veszíthetnek, mely szintén a spektrális vonal kiszélesedéséhez vezet. Az ütközések száma összefügg a nyomással, ezért ezt a jelenséget ütközési-, vagy nyomás okán létrejövő kiszélesedésnek nevezzük.
- A gerjesztett atom mozgása is kiszélesedéshez vezet a Doppler effektus miatt, ez a Doppler kiszélesedés.
- Végül a mérőrendszerben lévő eszközök miatt (detektor, tükör, lencse stb.) is létrejöhet egy kiszélesedési jelenség [23,30,31].



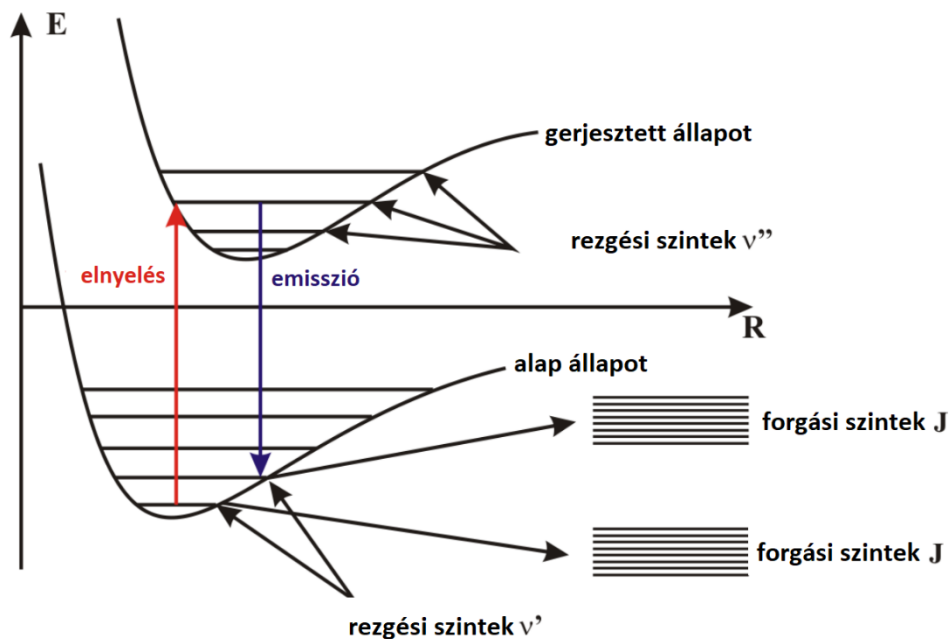
1-7. ábra: Stark kiszélesedés és eltolódás szemléltetése [31].

A fent leírt torzító jelenségek bizonyos esetekben alkalmasak lehetnek arra, hogy plazma paramétereket határozzunk meg segítségükkel. A Doppler kiszélesedési jelenség információt adhat a gázhőmérsékletről (T_g , K), a Stark kiszélesedési jelenség pedig az elektronsűrűségről (n_e , m^{-3}). Ezeket atomok esetében leggyakrabban a hidrogén atomra alkalmazzák és számítják [31].

A laboratóriumi kísérletek során légköri nyomáson létrehozott plazmák leggyakrabban nincsenek termodinamikai egyensúlyban, melynek az az oka, hogy a gerjesztési hőmérséklet (T_{ex} , K), elektronhőmérséklet (T_e , K) sem tartanak egyensúlyt egymással. Ennek oka, hogy az elektronok mozgási energiája (melyet a külső elektromágneses tér hajt) jelentősen nagyobb a többi részecske mozgási energiájánál. A plazmában lévő részecskék különböző szabadsági fokkal rendelkezhetnek, mely a következő hőmérsékletegyenlőtlenséghez vezet: $T_{\text{trans}} \leq T_{\text{rot}} \leq T_{\text{vib}} \leq T_{\text{ex}} \leq T_e$ [32]. Forgási- és rezgési hőmérséklettel az atomok nem, de a kétatomos molekulák rendelkeznek.

1.2.3.2 Kétatomos molekulák spektruma

A kétatomos molekulák elektron energiaszintjei (E_e , J) hasonlóan írhatóak le, ahogy korábban az atomok esetén bemutatásra került. Az atomhoz képest azonban egy kétatomos molekula további szabadságfokokkal rendelkezik. Foroghat a tengelye körül (E_{rot} , J), illetve az atomok rezeghetnek (E_{vib} , J) egymáshoz képest. Az említett három energia viszonya egymáshoz képest $E_{\text{rot}} < E_{\text{vib}} < E_e$.



1-8. ábra: Egy molekula energiaszintjeinek sematikus ábrázolása. Az energiaszintek rezgési alszintekre osztódnak, azok pedig forgási alszintekre [23].

Kétatomos molekulák esetében, amennyiben az összes energiaszintre igaz a Boltzmann eloszlás, úgy az atomokhoz hasonló módon számolható (csak molekulákra vonatkoztatva) a spektrális csúcs intenzitása. Az emissziós spektrumot ugyanakkor fel lehet osztani aszerint, hogy mely tartományban mely átmenetről nyerhető információ.

Tisztán forgási átmenet figyelhető meg az emissziós hullámhossz mikrohullámú nagyságrendjében. Az infravörös tartományban tisztán rezgési, illetve forgási-rezgési átmenetek figyelhetők meg. Az emissziós spektrum UV és látható fény tartományában az átmenetek komplexen valósulnak meg, ugyanakkor a légköri nyomáson kialakuló plazmák esetében olyan elektronátmenetek valósulnak meg, ahol a rezgési kvantumszámok nem, csak a forgási kvantumszámok változnak ($J, -$), így a mért spektrumcsúcsok alapján a forgási hőmérséklet (T_{rot}, K) számítható, mely ráadásul jó közelítést ad a gázhőmérsékletre (T_g, K), mely gyakran használt diagnosztika módszer [23,32].

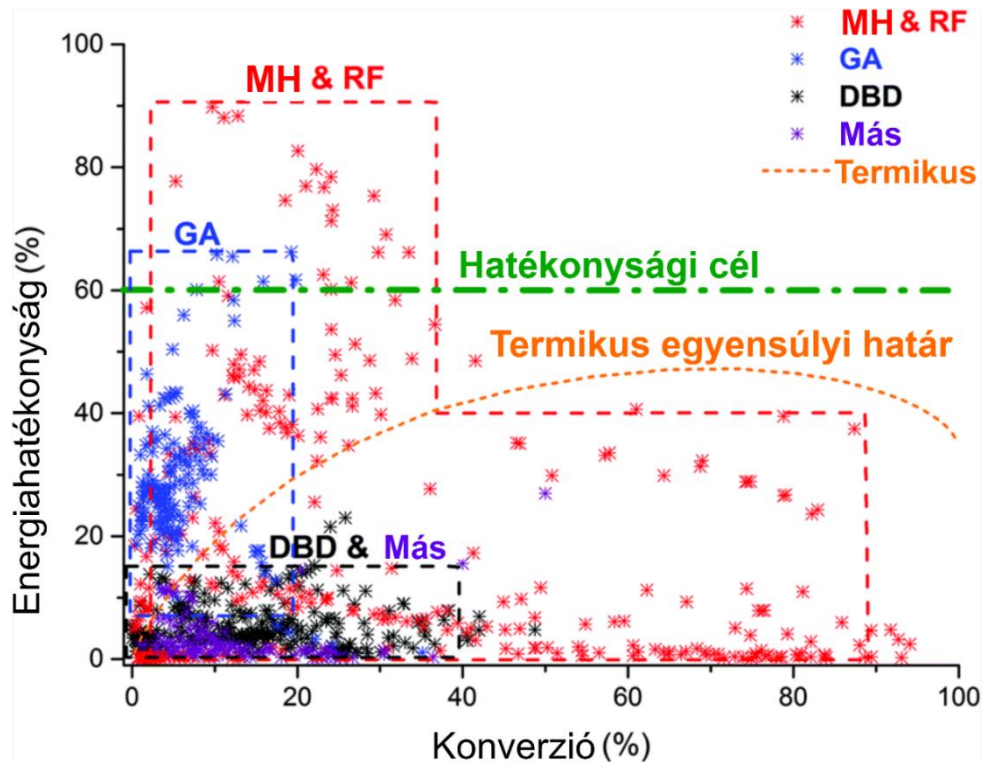
1.2.4 Mikrohullám-indukált nem-termikus plazma

A 1.2.2.2 fejezetben ismertetett nem-termikus, ún. hideg plazmák előállításának egyik lehetséges módja a gázok mikrohullámmal történő energiaközlése, melynek egyik nagy előnye a többi lehetséges előállítási móddal (ködfénykisülés, ívkisülés) szemben, hogy elektróda nélküli módszer [23] (megj.: nem teljesen igaz, ebben az esetben is van elektróda, de távol a reakciótól a magnetronban, vákuumban, így gyakorlatilag a reakció nincs rá negatív hatással). A plazma kialakulása úgy történik, hogy a csatolt mikrohullámú energia a gáz szabad elektronjaival lép kölcsönhatásba, oszcillációra készítetve az elektronokat. Az oszcilláció az elektronok és a gázcseppkék ütközéséhez vezet, az elektronok mozgása rendezetlenné válik, ami lehetővé teszi az elektronok számára a többletenergia-felvételt a térből. Egy ponton az elektronok képesek rugalmatlanul ütközni a gázmolekulákkal, aminek során a molekulák ionizálódnak és plazma alakul ki. Önfenntartó plazma állapot feltétele, hogy egy elektron legalább egy elektront szabaddá tegyen, mielőtt rekombinálna [33].

1.3 Plazmával-segített szén-dioxid konverzió

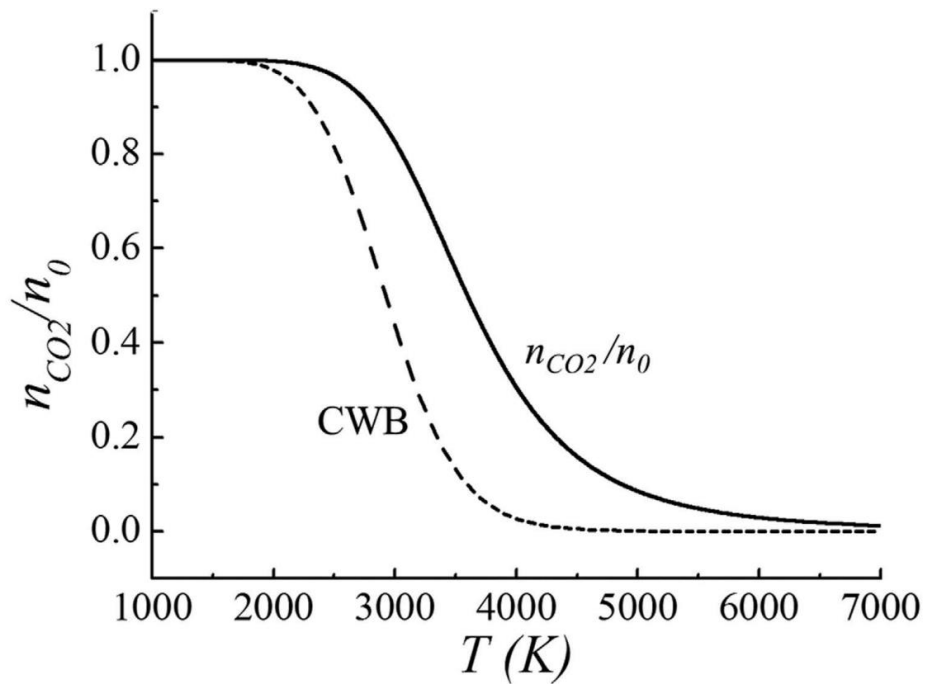
A közelmúltban a plazmával-segített szén-dioxid konverziót egyre inkább alternatív módszerként vizsgálják az irodalomban (1-9. ábra), tekintve, hogy könnyen kézben tartható körülmények között működtethető, és képes a hektikusan változó, megújuló forrásból származó villamos energiát magasabb hozzáadott értékű vegyületté, termékekké alakítani [34–36] (nemzetközi zsargonban ez a Power to X [37,38], vagy Power to Fuel [39–41]), illetve segíthet elkerülni az egyre gyakrabban előforduló negatív villamos energia árakat [42]. A plazmákban a kémiai reakciók gyorsan mennek

végbe. A nagy energiájú elektron-ütközés miatt a plazmában elektronok, ionok, gyökök jönnek létre, így a plazma rendkívül reaktívvá válik.



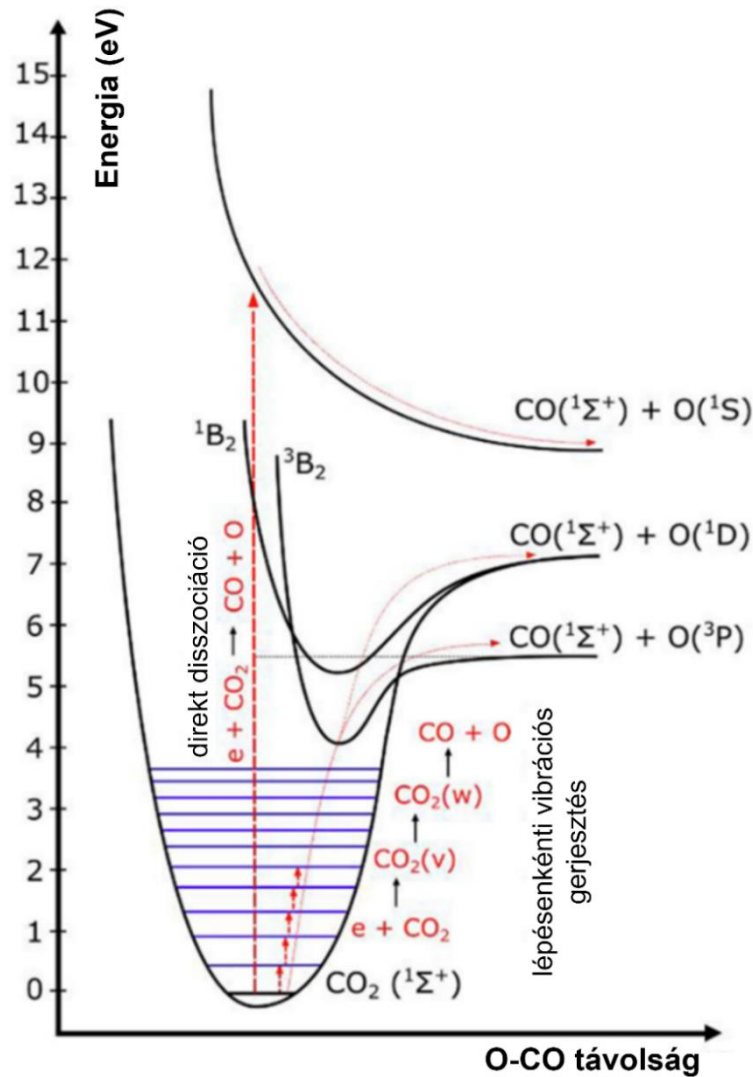
1-9. ábra: A különböző plazmával segített szén-dioxid konverziós technikák energiahatékonysága konverziós hatékonyságuk szerinti eloszlása az irodalomban. MH&RF: Mikrohullámú és rádiófrekvenciás, narancs: termikus plazma, zöld: gazdaságosság alsó határa [35].

A nem-termikus plazma-keltési módszerek közül a mikrohullámú plazmatechnológiát az egyik legígéretesebb alternatívaként tartják számon [43], mivel elektródamentes [44], költséghatékony [45] és jól skálázható, így optimális plazmaforrásnak tekinthető. A mikrohullám-indukált plazmával segített szén-dioxid konverzió nem termikus mivoltára Kwak és társainak [46] tanulmánya világít rá, ahol a Gibbs-féle szabadenergiából származó disszociációt vetik össze plazmás szimulációból származó értékekkel (1-10. ábra), és arra a következtetésre jutnak, hogy az 50%-os konverzió a plazmával-segített esetben ~500 K-el alacsonyabb hőmérsékleten bekövetkezik.



1-10. ábra: Az n_{CO_2}/n_0 sűrűséghányados a CO_2 molekula arányát mutatja a CO_2 disszociáció során még előforduló részecskék mellett a gáz hőmérséklet függvényében.

A mikrohullám-indukált plazmákban az elektronok jellemző hőmérséklete ~ 11 kK, amely a szén-dioxid rezgési gerjesztésére a legkedvezőbb [35,47,48]. A mikrohullámú plazmában az elektronok a szén-dioxid alacsonyabb rezgési energiaszintjeit töltik be. Ezt követően ezek a szintek ún. rezgési-rezgési relaxációban ütköznek egymással, mely fokozatosan a magasabb energiaszintek betöltéséhez vezet [47,48]. Ez a jelenség az ún. létramászás (ladder climbing, 1-11. ábra). A szén-dioxidnak három rezgési módja van, melyek közül az aszimmetrikus nyújtás bizonyul a legfontosabbnak, ahogy azt Kozák és Bogerts megmutatta [49]. A rezgési energiaszintek egy rezgési-transzlációs relaxációba is átmehetnek, mely esetben, főként magasabb gázhőmérsékletnél, légköri nyomáson a termikus egyensúly felé viszi a plazmát, ami jelentős energiavesztéshez vezet. Ez is lehet a magyarázata, hogy a mikrohullám-indukált plazma szén-dioxid konverzió tekintetében alacsonyabb nyomáson jobban teljesít.



1-11. ábra: A szén-dioxidhoz tartozó elektron és rezgési energiaszint. Az ábrán látható, hogy a direkt disszociációhoz több energia kell, mintha fokozatosan, a vibrációs energiaszinteken lépkedve jönne létre a disszociáció, ez a létramászás jelensége [47]. (1 eV megközelítőleg $1,6 \cdot 10^{-19}$ J)

Qin és munkatársai [50] átfogó áttekintést publikáltak a mikrohullámú plazmák által hajtott szén-dioxid konverzió jelenlegi helyzetéről, beleértve az alapvető mechanizmust, az üzemeltetési körülmények hatását, a mellékreaktánsok szerepét és a katalizátorok alkalmazását. A tanulmány rávilágít néhány kihívásra [47], amelyeket a méretnövelés előtt meg kell oldani, valamint további kutatásokat és fejlesztéseket sürget ezen a területen. Egy másik áttekintést Ong és munkatársai [51] közöltek, melynek témája a mikrohullám-indukált plazmával-segített szén-dioxid átalakítása magas értékű termékekké. A cikk elméleti háttérrel, a plazmát befolyásoló tényezőket, valamint a katalizátorok szerepét is tárgyalja. A szerzők arra a következtetésre jutottak, hogy a jövőben több figyelmet kell fordítani a szintézisgáz [52] (metán és

metanol szintéziséhez) előállítására, mivel az számos vegyület és tiszta üzemanyag előállításának kulcsfontosságú köztes terméke lehet. Zhu és társai [43] összegyűjtötték és áttekintették a különböző kísérleti rendszereket, különös tekintettel a mikrohullámú plazmákra, hogy útmutatást nyújtsanak a megfelelő beállítás kiválasztásához. Wanten és munkatársai [53] összefoglalták a plazmaalapú szén-dioxid-átalakítással kapcsolatos definíciókat és képleteket, mivel az irodalomban eltéréseket tapasztaltak a teljesítménymutatók számításában. Az említett négy áttekintő cikk kiváló iránymutatást nyújt a mikrohullámú plazmával-segített szén-dioxid konverzió irodalmi feldolgozásához, kiemelve az ezen a területen felmerülő kihívásokat, nehézségeket és lehetőségeket.

1.3.1 Katalizátor nélküli szén-dioxid konverzió

A mikrohullámú plazma segítségével történő szén-dioxid konverzió legegyszerűbb esete, ha a szén-dioxid katalizátorok nélkül, tiszta formában kerül hasznosításra, ekkor a konverzió és az energiahatékonyság a folyamat két fő, jellemzésre használt paramétere. A szén-dioxid plazmával segített konverziója szén-monoxiddá és oxigénné az 1980-as években kezdődött meg a Szovjetunióban [54,55], melyek kimagasló, majd 90% energiahatékonyságról számolnak be jellemzően szuperszonikus áramlási sebességnél, csökkentett nyomáson. Rusanov és kollégái 80%-os energiahatékonyságot értek el 20%-os konverzió mellett [54], míg Azizov és kollégái 90%-os energiahatékonyságot értek el 10%-os konverzió mellett [55]. Mindkét esetben csökkentett nyomáson és szuperszonikus áramlási sebesség mellett. Ezeket az eredményeket eddig nem sikerült reprodukálni. Wiegers és munkatársai [56] 20%-os szén-dioxid konverziós hatékonyságot értek el 540 NL/h CO₂ áramlási sebesség és 1,4 kW mikrohullámú teljesítmény csatolása mellett, egy légköri nyomású rendszer alkalmazásával. Mitsingas és társai [57] 9%-os szén-dioxid konverziót mutattak ki 48,2 kJ/mol moláris energiafelhasználással (MEI, molar energy input) szintén légköri nyomáson. Kiemelték, hogy az áramlási sebesség a legfontosabb paraméter, amely mind a szén-dioxid konverzióra, mind az energiahatékonyságra hatással van. Általában kijelenthető, hogy a plazmában a nyomás csökkentése magasabb konverziót eredményez. Rooji és munkatársai [58] vizsgálataik során elérték a 30%-os szén-dioxid konverziót 193 kJ/mol MEI mellett, 100 mbar nyomáson és 300 NL/h áramlási sebesség alkalmazásával, valamint megfigyelték, hogy a konverzió növekedett az

áramlási sebesség csökkentésével. Bongers és társai [59] hasonló, 26%-os szén-dioxid konverziós hatékonyságot értek el 1 kW-os teljesítményű magnetron alkalmazásával, 164 kJ/mol MEI mellett, és csökkentett, 130 mbar nyomáson. Ezek a tanulmányok azt mutatják, hogy a plazmanyomás jelentős hatással van a konverziós hatékonyságra, de más lehetőségek is kínálkoznak a paraméter növelésére, beleértve más gázok befecskendezését vagy katalizátorok alkalmazását, ugyanakkor ezek alkalmazása a konverziós mechanizmust bonyolultabbá teszi.

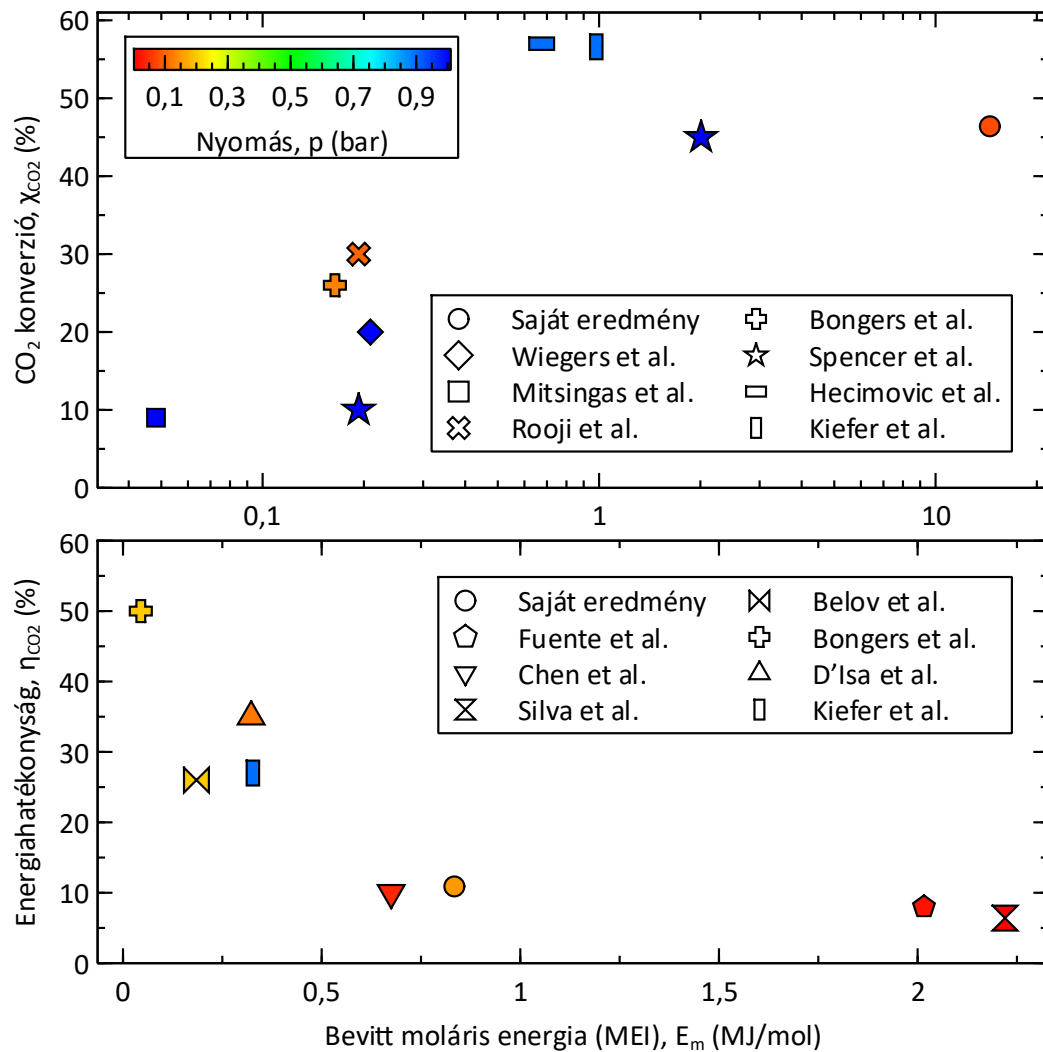
Chen és társainak [60] cikke arra hívja fel a figyelmet, hogy különböző gázok szén-dioxid gázzal történő keverése gyakran növeli a szén-dioxid konverziót. Vizsgálódásuk során argont, nitrogént, héliumot, oxigént és vízgőzt alkalmaztak. Másik példa erre Spencer és Gallimore [61] tanulmánya, ahol 10%-os és 45%-os szén-dioxid konverziós hatékonyságot értek el 193 kJ/mol MEI és 2,01 MJ/mol MEI mellett. Az áramlási sebesség 60-960 NL/h között változtatták, miközben argont keverték a szén-dioxidhoz.

A katalizátorok alkalmazása szintén magasabb szén-dioxid konverziós hatékonyságot eredményez. Salden és munkatársainak [62] tanulmánya publikációkat vet össze különféle plazmaalapú szén-dioxid konverzió kapcsán, és arra a következtetésre jutottak, hogy a katalizátor nélküli mikrohullámú plazmák esetében a konverziós hatékonyság körülbelül 30-35%-os lehet, mindezt 24 publikáció és 1029 adatpont alapján állítják. Ugyanakkor a katalizátorok alkalmazásával ez a hatékonyság akár 55%-ra is növelhető 4 publikáció és 113 adatpont alapján. Hecimovic és munkatársai [63] egy fordított örvényáramú konfigurációt kombináltak szűk gázbemenettel, biztosítva, hogy a gáz teljes mértékben kölcsönhatásba lépjen a plazmával, így maximalizálva a szén-dioxid konverziót, majd gyorsan lehűtötték a gázt a visszairányú reakciók elkerülése érdekében. A tanulmányban 57%-os szén-dioxid konverziós arányt értek el 900 mbar nyomás mellett, 675,4 kJ/mol moláris energia felhasználásával. Hasonló eredményeket számolt be Kiefer és munkatársai [64], akik 56,6%-os konverziót értek el 900 mbar nyomás mellett, hűtőcsatornák és fordított örvényáramú rendszer alkalmazásával, 980,8 kJ/mol moláris energia felhasználásával.

Az áttekintett irodalmak alapján kijelenthető, hogy a legnagyobb konverziós hatékonyság és a legmagasabb energiahatékonyság nem érhető el egyszerre, sem tiszta szén-dioxid esetében, sem más gázokkal keverve, vagy katalizátort alkalmazva [65].

Salden és munkatársainak [62] tanulmánya alapján megállapítható, hogy a legtöbb publikáció jellemzően körülbelül 5% és 15% energiahatékonyság-tartományt mutat a mikrohullámú plazma által indukált, illetve a katalitikus szén-dioxid konverzió esetén 22 publikáció és 1193 adatpontját összefoglalva. Fuente és munkatársai [66] 8%-os energiahatékonyságot értek el 6-12 NL/h áramlási sebesség, 20 mbar nyomás és 150 W mikrohullámú teljesítmény (azaz 1008-2016 kJ/mol MEI) alkalmazása mellett. Chen és társai [67] 10%-os energiahatékonyságot jelentettek 675 kJ/mol MEI mellett, 120 NL/h áramlási sebességgel és 40 mbar nyomás mellett, impulzusos üzemben csatolva a mikrohullámú teljesítményt, 1,67 kHz impulzusfrekvenciával. Silva és munkatársai [68] 6,4%-os energiahatékonyságot értek el, a szén-dioxidhoz 5% nitrogént keverve, egy szűkített tápvonalrendszerű plazmacellával, 2,22 MJ/mol MEI alkalmazásával. Bár a fent említett tanulmányok hasonló eredményeket mutatnak az energiahatékonyság tekintetében, az irodalomban jelentősen magasabb hatékonyságokról is beszámolnak. D'Isa és munkatársai [65] ~35%-os energiahatékonyságot értek el 322,6 kJ/mol (6 NhL/h, 2,4 kW) moláris energia bevitele mellett. Azt is megállapították, hogy az energiahatékonyság 120 mbar nyomásnál tetőzik, miközben a vizsgálati tartomány 20-1000 mbar között volt. Kiefer és munkatársai [64] 17,9%-ban határoztak meg a hálózati csatlakozástól számított hatékonyságot, és 27%-os energiahatékonyságot értek el, miközben 12,3%-os konverziót mértek. Belov és társai [69] 26%-os energiahatékonyságot mértek 12 NhL/h áramlási sebesség, 2,75 kW csatolt mikrohullámú teljesítmény és 200 mbar nyomás mellett, úgynevezett fordított örvényáramú konfigurációban, míg Bongers és társai [59] ~50%-os energiahatékonyságot értek el 45 NhL/h, 2,5 kW mikrohullámú teljesítmény mellett, 200 mbar nyomáson egy 0,915 GHz-es mikrohullámú rendszerrel. A két utóbbi eredmény inkább félüzemi-üzemi, mint laboratóriumi mérés, emiatt erősen kilóg a többi publikáció közül, valamint nehezen reprodukálható.

Az irodalmi adatok (1-12. ábra) alapján megállapítható, hogy a nyomás csökkentése jelentős pozitív hatást gyakorol a szén-dioxid konverzióra és az energiahatékonyságra, illetve kritikus szemmel tekintve az ábrát megfigyelhető, hogy Hecimovic, Kiefer, Belov és társainak eredménye némiképp kilóg a többi publikált eredmény közül, ha képzeletben a fenti ábra pontjaira egy aszimptotához tartó monoton növekvő, illetve a lenti ábra pontjaira egy aszimptotához tartó monoton csökkenő függvényt illesztünk.

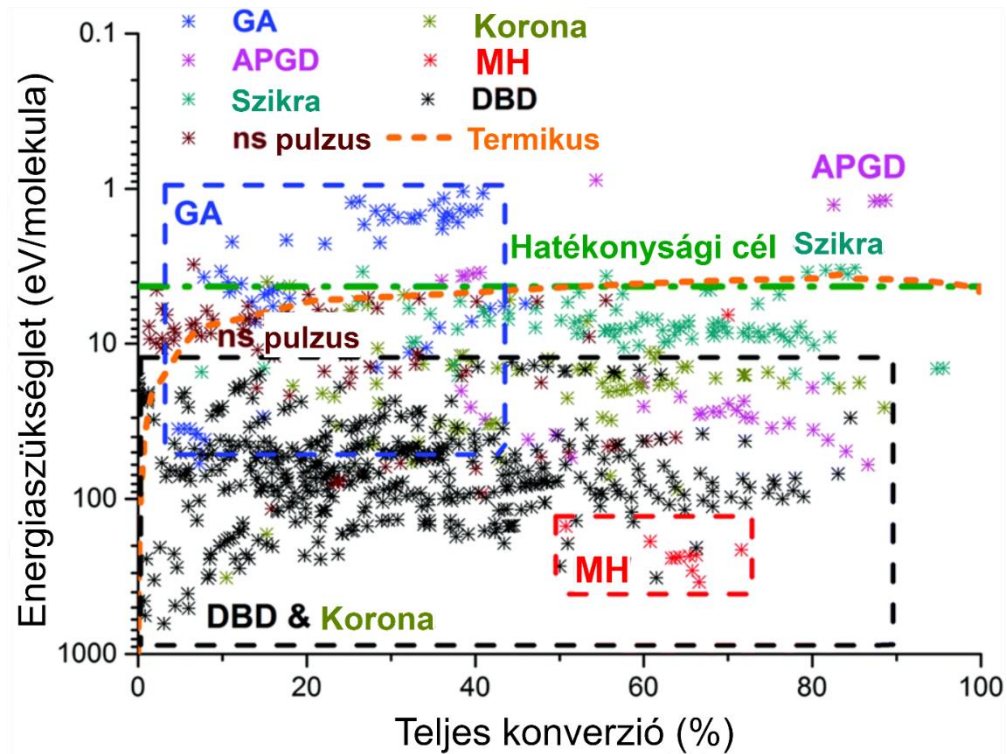


1-12. ábra: A feltárt irodalomban lévő CO₂ konverzió és energiahatékonyság ábrázolása a MEI függvényében, a nyomásadatok feltüntetésével. Az ábra a később bemutatásra kerülő, adott szempontból legjobb saját eredményt is tartalmazza.

1.3.2 H-forrás jelenlétében történő szén-dioxid konverzió

A tiszta szén-dioxid konverzióval szemben a szén-dioxid hidrogén-forrással (H-forrás) való kombinálása (jellemzően metán, hidrogéngáz, vízgőz) sokféle kimenő gázkeveréket eredményezhet. Ezek főként szén-monoxid és hidrogén (szintézisgáz), de lehetőség adódik oxigén tartalmú vegyületek vagy magasabb szénatomszámú szénhidrogének előállítására is. Az irodalomban legtöbbször metán jelent meg, mint H-forrás, azaz a metán szárazreformálása (DRM) került legtöbbször bemutatásra [70–74]. Az irodalomban fellelhető DRM-re vonatkozó adatokat mutatja a 1-13. ábra. Az ábrán energia szükséglet van feltüntetve energiahatékonyság helyett, aminek oka, hogy több publikációban jellemzően csak a szén-monoxid és hidrogén, valamint a könnyű szénhidrogén hozam szerepel, mely nem teszi lehetővé az energiahatékonyság

számítását. A zöld vonal itt is a 60%-os hatékonysági célt mutatja, mely ebben az esetben csak a szintézisgáz termelésre vonatkozik. Az előző gondolatsorhoz illesztve, pl. metanol előállítás alapul véve és összevetve a konkurens, napenergia felhasználásával történő metanol előállítással, mely 7,1%-os hatékonysággal megvalósítható, akkor egy 30%-os szint reálisabb lenne. A tiszta szén-dioxid konverzió sikereinek dacára a 1-13. ábra tanulsága szerint kevés DRM-es kísérlet található az irodalomban.



1-13. ábra: Plazmával végzett DRM energiahatékonysága konverziós hatékonyságuk szerinti eloszlása az irodalomban. MW&RF: Mikrohullámú és rádiófrekvenciás, narancs: termikus plazma, zöld: gazdaságosság alsó határa [35].

A $\text{CO}_2\text{-H}_2$ reakciókról szóló kísérletek 2-3-szor kisebb energiahatékonyságról számolnak be a DRM-hez képest. A hidrogén mellett az szólhat, hogy megújuló forrásból elő lehet állítani, bár a DRM esetében megtalálható az irodalomban az az érvelés, hogy itt két üvegházhatású gáz egyszerre kerül felhasználásra [18]. A H-források közül a $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ reakció a legérdekesebb, lévén ez a legolcsóbb elérhető H-forrás. Azonban a vízgőz alkalmazása súlyos szén-dioxid konverzió csökkenéssel jár lévén az H-O reakció során OH gyök, majd víz keletkezik, ahelyett, hogy CH, CHO gyökök keletkeznének, melyek nélkülözhetetlenek a metanol keletkezéséhez, valamint az OH gyök szén-monoxiddal való reakciója során szén-dioxid és hidrogén keletkezik. Ezen a

ponton katalizátor alkalmazása segíthet, mely lehetőséget ad arra, hogy a kedvezőtlen reakciók előtt legyen lehetősége a metanolnak kialakulni. Egy másik probléma, hogy a vízgőz a szén-dioxid rezgési energiaszintjén is kiolt [48], mely a legenergiahatékonyabb szén-dioxid bontási folyamat, ugyanakkor a csökkentett nyomáson (0.04-0.08 bar) a konverziós hatás javul. Ennek oka, hogy a vízgőz hűtheti a gázt, ami csökkenti a vibrációs-transzlációs veszteséget, tehát alacsonyabb nyomáson kevésbé érvényesül a vízgőz rezgési energiaszint kioltása.

A mikrohullám-indukált plazmás kutatások szén-dioxid-hidrogén reakció során közvetlen magas szintű vegyületek, szénhidrogének előállítása helyett főként a szintézisgáz előállításra koncentrálnak, ami a fordított víz-gáz reakció (RWGS) plazmával-segített esete [75–77].

1.4 Tudáshiányok, célkitűzések

Az irodalom áttekintése alapján az alábbi pontokban foglalom össze az általam feltárt szakirodalmi hiányosságokat, amelyek az értekezésem kutatási területét érintik. Ezen tudáshiányok pótlása képezi a disszertációm célkitűzéseit:

1. Bár az irodalom részletesen tárgyalja a mikrohullám-indukált CO₂ plazma alkalmazási lehetőségeit, számos kísérleti tanulmányban bemutatva a CO₂ konverzió és a kapcsolódó energiahatékonyság alakulását különböző nyomás- és moláris energia-beállítások mellett, mégsem tárgyalja kielégítően a CO₂ plazma létrehozásának alapvető feltételeit, különös tekintettel a gázfázis egyértelmű és fenntartható plazmaállapotba történő átmenetére. Ennek figyelembevételével célul tűzöm ki a CO₂ plazma önálló létrehozásához szükséges minimális csatolt mikrohullámú teljesítmény meghatározását.
2. A szakirodalomban több publikáció foglalkozik különböző plazmaparaméterek, például elektronsűrűség, elektronhőmérséklet és plazmahőmérséklet mérésével, azonban nem áll rendelkezésre átfogó és egységes mérési módszertan, amely lehetővé tenné a CO₂ plazma teljeskörű karakterizálását. Ennek megfelelően célul tűzöm ki olyan integrált mérési eljárások kidolgozását és megvalósítását, amelyek adott rendszerparaméterek mellett egyszerre alkalmasak az elektronsűrűség, az elektronhőmérséklet, a plazmahőmérséklet és az ezekből származtatott további paraméterek meghatározására. A plazma

átfogó karakterizálása során célom megvizsgálni, hogy létezik-e optimális működési paramétertartomány, illetve meghatározni, hogy léteznek-e optimális mikrohullámú frekvencia- és nyomásértékek a CO₂ plazma fenntartásához és optimális működtetéséhez.

3. További célom annak részletes elemzése, hogy a plazmakarakterizálás és az optimális paraméterek beállítása milyen mechanizmusokon keresztül és milyen mértékben befolyásolja a CO₂ konverzió mértékét és a konverziós folyamat energiahatékonyságát.
4. A rendelkezésre álló szakirodalomban a kísérleti eredmények mellett viszonylag kevés publikáció tárgyalja a CO₂-H₂ gázkeverékek mikrohullám-indukált plazma alkalmazásával kapcsolatos termodinamikai modellezését. Ezért célul tűzöm ki, hogy saját kísérleti eredmények alapján olyan termodinamikai modellt állítsak fel és validáljak, amely alkalmas a CO₂ hasznosításához kapcsolódó reakciók részletes leírására, továbbá lehetővé teszi a mikrohullám-indukált plazma szerepének kvantitatív bemutatását ismert reakciókörülmények között.

2 Alkalmazott eszközök, anyagok és módszerek

A fejezetben bemutatásra kerül a kísérletek során használt mérési elrendezés, ennek részeként a mérési elrendezést alkotó elemek működése és tulajdonságai, illetve a kísérletek főbb körülményei is ismertetésre kerülnek.

A fejezet ismerteti azokat a plazma OES mérésekre alapuló számítási módszereket, melyekkel a plazma diagnosztikájára alkalmas paraméterek, az elektron és semleges részecskék koncentrációja, valamint elektron, plazmagáz és forgási-rezgési hőmérsékletetek kerültek kiszámításra. Szintén bemutatásra kerül, az előbbi paraméterek alapján számolt, a plazma által elektron-semleges részecskék ütközése során elnyelt fajlagos teljesítmény számítása.

Végül a fejezet ismerteti az irodalmi áttekintés alapján minősítésre alkalmas szén-dioxid konverzió és energiahatékonyság számítását.

2.1 Mérési elrendezés

A mikrohullámú tápvonalrendszer az EIA (Electronic Industries Alliance) standard szerint WR340-es méret kismértékben módosított változata, mely a szabványos 86.36·43.18 mm belső méretek helyett 86·43 mm-es belső méretekkel rendelkezik [78]. A mérési elrendezés elemei (2-2. ábra) közül a magnetron becsatoló tápvonalelem és a plazmacella saját tervezésű és gyártású, 2 mm-es vaslemezéből készült, míg a cirkulátor, a víz műterhelés, az induktív botokból álló tápvonalelem, valamint az iránycsatoló kívülről feketére eloxált alumíniumból készült (2-3. ábra).

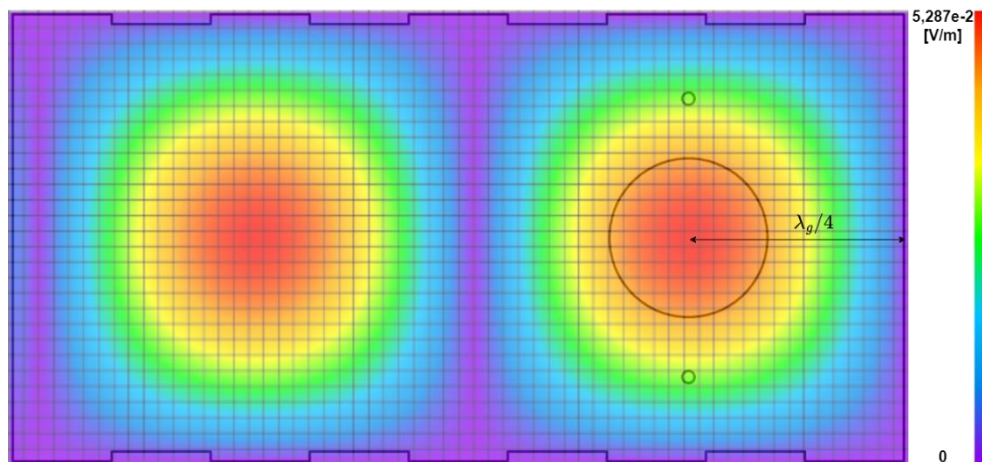
A mikrohullám keltése egy Toshiba 2M248, 1 kW mikrohullámú teljesítmény leadására képes, 2,45 GHz névleges frekvenciájú, léghűtéses magnetronnal történik, mely folyamatos 75 m³/h légáramú ventilátorral kerül hűtésre. A magnetron fokozatmentes teljesítmény-beállítása egy magnetron tápegységgel történik, mely ~20-100% (0,2-1 kW) közötti teljesítmény-leadásra készíti a magnetront.

A cirkulátor egy ferromágneses tápvonal-elem [79], mely a haladó és visszaverődő mikrohullámok hatékony szétválasztására alkalmas, így a tápvonalon reflektálódó mikrohullámot a víz műterhelés felé vezeti, megvédve a magnetront a károsodástól. A cirkulátor és a víz műterhelés hűtése vezetékes víz áramoltatásával történik.

Az induktív botokból álló tápvonal-elem a tápvonal hangolására, impedanciájának terheléshez való illesztésére alkalmas, melyre reflektálódó hullámok minimalizálása miatt van szükség. Minimális reflexió esetén maximalizálható a terhelést jelentő plazmában elnyelődő mikrohullámú teljesítmény [80].

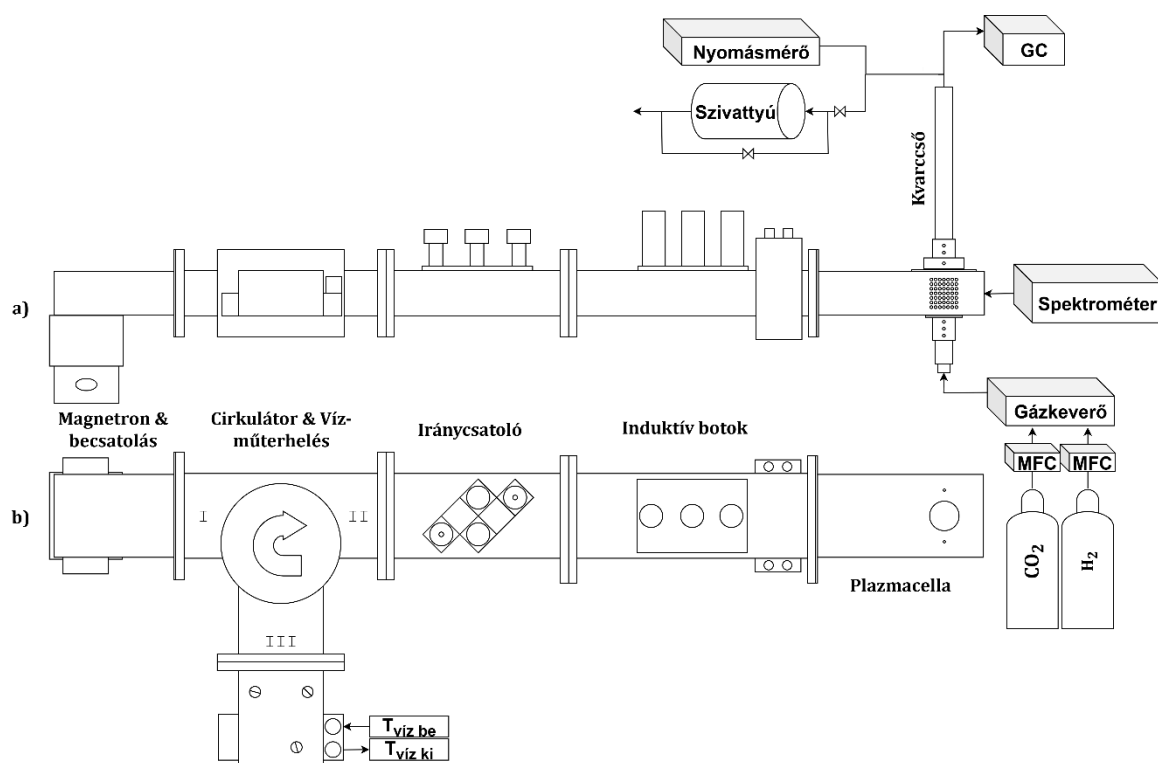
A haladó és visszavert mikrohullámú teljesítmény aránya az iránycsatoló segítségével és saját tervezésű teljesítmény-arány mérő áramkörrel kerül mérésre.

A plazmacella monomódusú (TE_{01}). A lezáró lemeztől $\lambda_g/4$ -re került kialakításra az alján a furat, ahol a gáz bevezetésére alkalmas fúvóka csatlakozik hozzá, valamint ugyanitt a tetején is kialakításra került egy furat, ahol a plazmatérként szolgáló, 19 mm külső, 16 mm belső átmérőjű, 300 mm hosszú kvarccső helyezkedik el, ahol λ_g a tápvonalon mérhető hullámhossz³, mely jelen esetben 174 mm [81]. A kvarccső és a fúvóka helyzete úgy került megválasztásra, hogy a plazmacellában olyan helyre kerüljön, ahol a legnagyobb az elektromos térerősség, mely szimulációs szoftverrel (Quick Wave v2021:2021.09.10, HN [82]) is ellenőrzésre került (2-1. ábra).

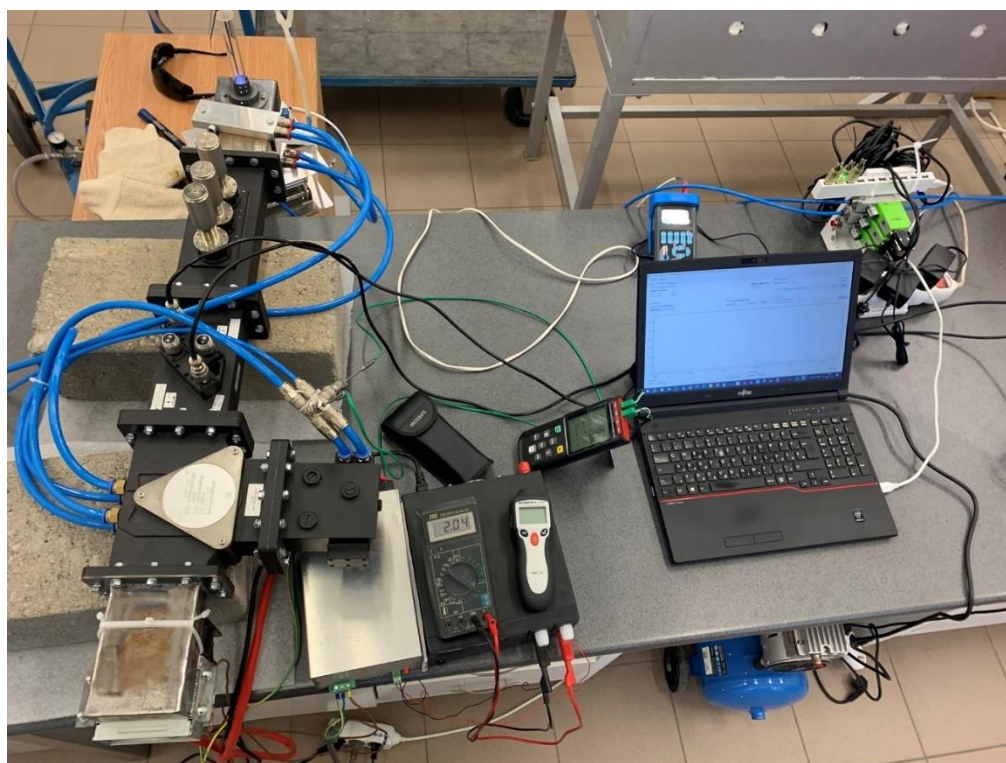


2-1. ábra: A plazmaüreg felülnézeti képe az elektromos tér szimulációjával.

³ A téglalap keresztmetszetű tápvonal esetében a csőben mérhető hullámhossz eltér a szabad térben mérhető hullámhossztól, mely 2,45 GHz frekvencián $\lambda_0=122$ mm [80,127,128]



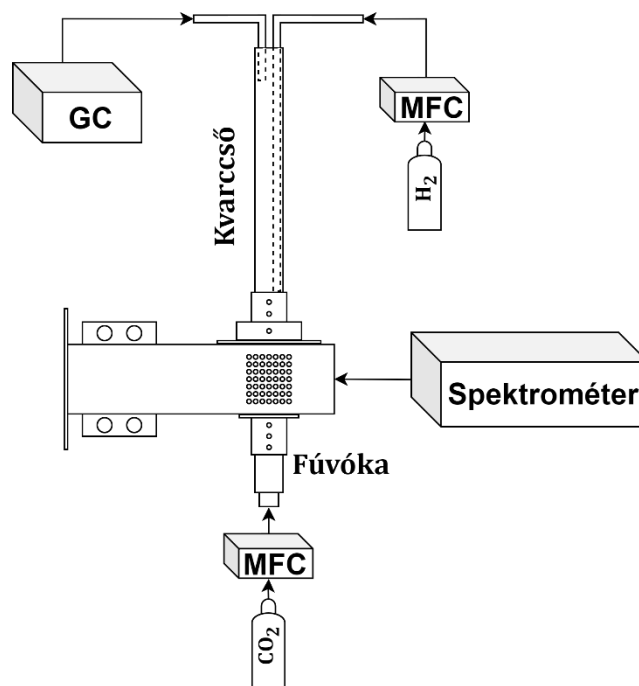
2-2. ábra: A mérési elrendezés.



2-3. ábra: Fotó a mérési elrendezésről.

A mérések során palackos szén-dioxid és hidrogén került alkalmazásra, előbbi tisztasága 4.5, utóbbi 5.0 volt. A hidrogén diagnosztikai céllal került bejuttatásra a szén-

dioxid mellett [83,84], amikor a plazma karakterisztikai görbéjének meghatározása (3.1-es fejezet) zajlott, mely során a $\text{CO}_2\text{:H}_2$ arányok 10 és 3 értékeken kerültek beállításra légköri ($1,01 \pm 0,02$ bar) és $0,43 \pm 0,02$ bar nyomáson⁴, valamint a szintézisgáz létrehozása során került még alkalmazásra változó keverési arányok mellett (3.4 fejezet). A gáz áramlási sebességek tömegáram-szabályozók (MFC) (Sensirion, SFC5500-10SLM [85]) segítségével kerültek beállításra. A szén-dioxid és hidrogén gázok a fúvókába történő bevezetés előtt kerültek összekeverésre, leszámítva a szintézisgáz előállítás esetén (3.4 fejezet), amikor is a kialakult szén-dioxid plazmára felülről került ráfújásra a hidrogén, valamint a hidrogén befúvásra alkalmazott kvarccső belelógott a plazmába (2-4. ábra). A mérés során az alulról történő szén-dioxid térfogatáram fix értéken tartása volt a cél, hogy a plazma közel mindig ugyanolyan magasságban alakuljon ki. Ennél a kísérletnél továbbá Dräger csöves mintavétellel [86] a vízgőz került kvalitatívan kimutatás a kimenő gázban.



2-4. ábra: A mérési elrendezés szintézisgáz előállítás esetén (3.4 fejezet), csak a plazmacella körüli rész kiemelve.

A kísérletekhez, a csökkentett nyomás előállítása vákuumszivattyúval történt, a pontos nyomás pedig szelepek segítségével lett beállítva a 2-2. ábra szerint. A nyomás értéke

⁴ A továbbiakban külön jelzés nélkül nyomás alatt abszolút nyomás értendő.

egy 4-20 mA-es nyomástávadóval került ellenőrzésre, mely egy CALOG-TEMP [87] típusú mérőkészülékhez csatlakozott. A kimeneti gázkoncentráció (beleértve a széndioxid, szén-monoxid, oxigén és hidrogén gázokat) CP-COx oszloppal [88] felszerelt Agilent 490 mikro GC [89] gázkromatográffal (GC) került meghatározásra.

A mérések előtt az induktív botok úgy kerültek beállításra, hogy a plazma a lehető legalacsonyabb csatolt mikrohullámú teljesítmény mellett jöjjön létre, és minden mérés ezzel a rögzített beállítással zajlott le. A CO₂-plazma külön begyűjtő egység nélkül létrejött, amikor a nyomás 100 mbar alá csökkent és a mikrohullámú teljesítmény meghaladta a 0,700 kW-ot, mindez 10,0–20,0 NL/h tartományú gázáramlási sebesség mellett. A plazma létrejöttét követően a rendszer készen állt a kívánt paraméterek beállítására. Az eredmények a stabil állapot elérése után, körülbelül három perccel a mikrohullámú teljesítmény csatolását követően kerültek rögzítésre.

Az optikai emissziós spektrumok (OES) a plazmacella kémlelő furatain keresztül kerültek regisztrálásra (2-2. ábra). Az optikai szál egy HR4PRO-XR-ES [90] típusú spektrométerhez csatlakozott, amely a ~200–1100 nm hullámhossztartományban, 0,25 nm-es felbontással képes rögzíteni. Minden OES felvétel öt mérés átlagát tartalmazza. A spektrométer átlagolási ideje úgy lett beállítva, hogy a keresett spektrális szakasz legnagyobb intenzitású értéke a lehető legközelebb legyen ahhoz az intenzitáshoz, amit a spektrométer telítődés nélkül képes rögzíteni. Az összes OES-ot a spektrométer átlagolási ideje szerint kerültek normálásra az adatok feldolgozása során, valamint az alapvonal is eltávolításra került a kiértékelés előtt.

2.2 Alkalmazott módszerek

2.2.1 A gáz-plazma állapotátmenet eléréséhez szükséges mikrohullámú teljesítmény

A gáz-plazma állapotátmenet eléréséhez szükséges minimális mikrohullám teljesítmény meghatározása rögzített nyomás- és térfogatáram értékek mellett történt úgy, hogy a csatolt mikrohullámú teljesítmény a beállítható legkisebb értéktől fokozatosan (~20 W/s) növelésre került, majd az állapotátmenethez tartozó mikrohullámú teljesítmény érték került rögzítésre.

2.2.2 Rezgési energiaszintek meghatározása

A rezgési energiaszintek (T_{vib} , K) meghatározása a légköri nyomású szén-dioxid-hidrogén plazma OES C₂ Swan-band (420-570 nm) része alapján történt a Specair (version 3.0.2.0) spektrumszimulációs szoftverrel [91]. Iteratív folyamat során a szimulációs program T_{vib} változtatásával spektrumszakaszokat állított elő, majd a mért OES-hoz képesti legkisebb eltérés esetében került rögzítésre T_{vib} értéke.

2.2.3 Elektronsűrűség és hőmérséklet

Az elektronsűrűség számítása a hidrogén alfa (H_{α}) OES vonal Stark-kiszéledésén alapul. A mért H_{α} OES relatív intenzitásaira (I_V , -, normalizált) Voigt-függvény [92]

került illesztésre, az alábbiak szerint:

$$I_V = A \cdot e^{-\left(\frac{x-x_0}{2 \cdot \sigma}\right)^2} + \frac{1-A}{1 + \left(\frac{x-x_0}{\gamma}\right)^2} \quad 2.1$$

ahol A (-), σ (nm) és γ (nm) illesztési konstansok, x (nm) a mért szén-dioxid plazma hullámhossza, $x_0=656,17$ nm pedig a H_{α} karakterisztikus csúcsának hullámhossza. Miután a három illesztési paraméter értékei meghatározásra kerültek, az a (nm) paraméter, amely a FWHM érték fele, a következő egyenlőség alapján becsülhető:

$$\frac{1}{2} = \frac{\int_{x_0-a}^{x_0+a} I_V \cdot dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} I_V \cdot dx} \quad 2.2$$

Ezt követően az elektronsűrűség (n_e , m⁻³) számolható [93]:

$$n_e = 10^{23} \cdot \left(\frac{a}{0,550}\right)^{1,47} \quad 2.3$$

A 2.3 egyenletet⁵ először Gigos és társai [94] közzétették, majd később Konjević munkatársaival [93] javította.

Az elektronok másik fontos paramétere az elektron hőmérséklet (T_e , K). Az atomos oxigén OES-át használva került meghatározásra a gerjesztési hőmérséklet (T_{ex} , K), amely az elektron hőmérsékletre egy közelítő, alsó becslés ($T_{\text{ex}} \leq T_e$) [23,95]. Az elektron hőmérséklet mérésével járó nehézségek miatt a $T_{\text{ex}} \cong T_e$ közelítéssel kerül alkalmazásra, melyet az irodalom alkalmas alternatívának tekint [96]. Boltzmann

⁵ A hivatkozásban található egyenlet paramétereit, attól eltérően, három értékes jeggyel kerül megadásra.

eloszlást feltételezve, az emittálódó foton spektrális intenzitását (I_{ij} , -), miközben az atomos oxigén a gerjesztett i -edik szintről j alap állapotba megy át, a következő egyenlet írja le:

$$I_{ij} = g_i \cdot \frac{A_{ij}}{\lambda_{ij}} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B \cdot T_{ex}}\right) \quad 2.4$$

ahol g_i (-) az i -edik szint degenerációja, A_{ij} (s^{-1}) az i -edik szintről j -edik szintre történő átmenet Einstein-féle együtthatója, λ_{ij} (nm) az atomos oxigén számításához használt hullámhosszak, E_i (J) az i -edik gerjesztett szint energiája, k_B ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K) a Boltzmann-állandó. A spektrométerrel mért I_{ij} értékeket, valamint az irodalomban található és az 2-1. táblázatban összefoglalt λ_{ij} , g_i , A_{ij} és E_i értékeket felhasználva, majd ábrázolva 2.4 egyenlet alapján $\ln[(I_{ij} \cdot \lambda_{ij}) / (g_i \cdot A_{ij})]$ számított értékeket E_i függvényében, a pontokra illesztett egyenes meredeksége $-1/(k_B \cdot T_{ex})$. T_{ex} értéke ebből a meredekségből számítható [23,95,97], amiből $T_{ex} \cong T_e$ [97] közelítéssel T_e előáll.

2-1. táblázat: Az oxigén spektrumvonalakhoz kapcsolódó különböző átmenetek jellemzői [97,98]

λ_{ij} , (nm)	g_i , (-)	E_i , 10^{-18} (J)	A_{ij} , 10^7 (s^{-1})
715,67	5	14,46	5,05
777,34	15	10,74	3,69
844,65	9	10,99	3,22

2.2.4 Plazmagáz hőmérséklet és semleges részecskék száma

Az OH gyök forgási hőmérséklete (T_{rot} , K) szintén a Boltzmann-diagram módszerrel került kiszámításra a OH gyök $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi^v$ elektronátmenetéhez tartozó, 306-316 nm közötti spektrális csúcsok alapján [99–101], mely hőmérséklet nagyjából megegyezik a plazmagáz hőmérsékletével (T_g , K) [32]. A számításhoz a 2.5 egyenlet került használatra [101], amely Hund modell b esetét alkalmazza az OH gyökre, ahol a spektrumvonal intenzitása ($I_{K'K''}$, -) a következőképpen alakul [101]:

$$I_{K'K''} = C \cdot (2K' + 1) \cdot \frac{A_{K'K''}}{\lambda_{K'K''}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{K'}}{k_B \cdot T_{rot}}\right) \quad 2.5$$

ahol C (-) egy konstans, $A_{K'K''}$ (-) a forgási átmenet valószínűsége, $\lambda_{K'K''}$ (nm) az $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi^y$ elektronátmenet hullámhosszai, K' és K'' (-) a felső és alsó forgási szinteket jelölik, $E_{K'}$ (J) pedig a felső forgási szint energiája. Az $A_{K'K''}$ és $E_{K'}$ értékeket Dieke és Crosswhite spektrumszimulációin és precíz mérésein alapulnak [102], amelyeket Chidsey és munkatársai pontosítottak [103]. A számításokhoz felhasznált irodalmi paramétereket a 2-2. táblázat tartalmazza. Kiszámítva és ábrázolva az $\ln[(I_{K'K''} \cdot \lambda_{K'K''}) / ((2 \cdot K' + 1) \cdot A_{K'K''})]$ értékeket $E_{K'}$ függvényében a pontokra illesztett egyenes meredeksége $-1/(k_B \cdot T_{\text{rot}})$ -al egyenlő, ahonnan a $T_{\text{rot}} \cong T_g$ hőmérséklet kiszámítható.

2-2. táblázat: Az OH gyök forgási hőmérsékletének számításához felhasznált irodalmi értékek [101–103]

$\lambda_{K'K''}$ (nm)	Branch	K'	$E_{K'}$ (10^{-19} J)	$A_{K'K''}$
306,3565	R1	10	6,8101	314
306,9177	R2	8	6,6845	316
309,2394	Q1	8	6,6848	739
309,5342	Q1	9	6,7443	734
310,5663	Q2	11	6,8816	722
313,0276	P1	9	6,7443	421
313,4339	P2	9	6,7439	410
314,0731	P2	10	6,8097	401
315,4507	P2	12	6,9597	380
315,8507	P1	13	7,0443	369
316,1892	P2	13	7,0437	368
316,6336	P1	14	7,1343	355

A kiszámított plazma gáz hőmérséklet alapján a semleges részecskék sűrűsége (n_{np} , m^{-3}) az ideális gáztörvény alapján kifejezhető [104]:

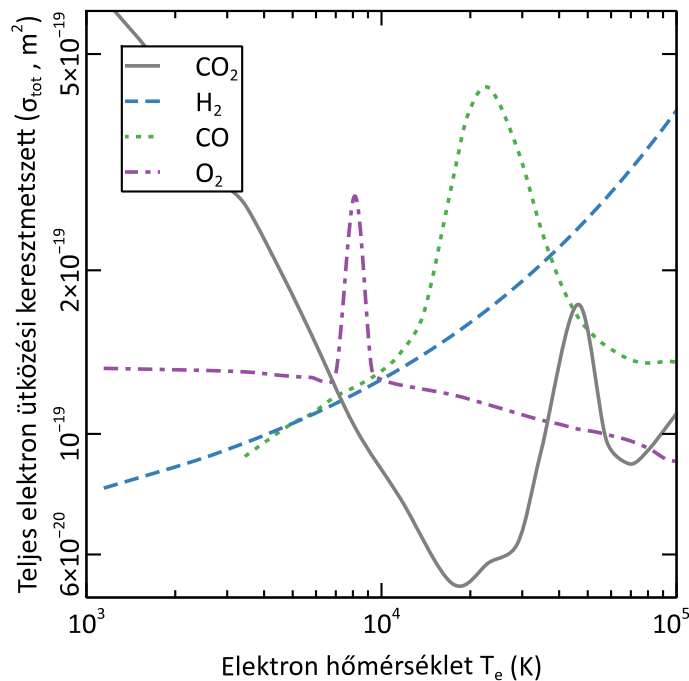
$$n_{\text{np}} \cong \frac{p}{k_B \cdot T_g} \quad 2.6$$

ahol p (Pa) a gáz nyomása. Alacsony hőmérsékletű plazmák esetén az ionok sűrűsége (n_i , m^{-3}) két nagyságrenddel kisebb, mint n_{np} ezért n_i elhanyagolásra került 2.6 egyenletben.

2.2.5 Ütközési gyakoriság és plazma által elnyelt teljesítmény

A mikrohullám-indukált plazma egy ütközések által „fűtött” plazma, ahol az elektromágneses tér a szabad elektronokkal lép kölcsönhatásba, melyek ütközés útján adják át az energia egy részét a plazma gáz alkotóinak. Egy-egy ütközés során relatíve

kis energia kerül átadásra a nagy tömegkülönbség miatt. Az elektronok és a plazma gáz semleges részecskéinek ütközése során a hatáskeresztmetszet a semleges részecske keresztmetszetével közelíthető, az elektron pontszerűnek tekinthető. Az elektron-semleges ütközési keresztmetszet azonban nem egy szám, hanem egy eloszlás, mely az elektron energiájától, illetve a kölcsönhatás módjától is függ, azaz, hogy rugalmas vagy rugalmatlan az ütközés, vagy hogy mely gerjesztési energiaszintet (rezgési, forgási) érinti [105]. Számításaimhoz a totális keresztmetszet lett figyelembe véve és az irodalomban fellelt adatokat a 2-5. ábra foglalja össze. A gáz térfogatáram arányának megfelelően minden esetben az átlagos keresztmetszet értékek kerültek felhasználásra a számításhoz.



2-5. ábra: Az elektronok teljes ütközési keresztmetszete az elektronhőmérséklet függvényében CO_2 [106], CO [107], H_2 [108], és O_2 [109] molekulák esetében.

Az elektron-semleges részecskék ütközési gyakoriságának számításához a keresztmetszeten kívül még a relatív sebesség kiszámítására van szükség, mely az elektron termikus sebességével (v , m/s) kerül közelítésre. A semleges részecskék sebességét elhanyagolom, mert jellemzően két nagyságrenddel kisebb, mint az elektron sebessége. Az elektron termikus sebessége [22]:

$$v = \sqrt{\frac{8 \cdot T_e \cdot k_B}{\pi \cdot m_e}} \quad 2.7$$

ahol $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg az elektron tömege. Az elektron-semleges ütközési gyakoriság (v_{e-np} , s^{-1}) a korábban meghatározott paraméterek ismeretében a következő egyenlettel számolható [110]:

$$v_{e-np} = n_{np} \cdot v \cdot \sigma_{tot} \quad 2.8$$

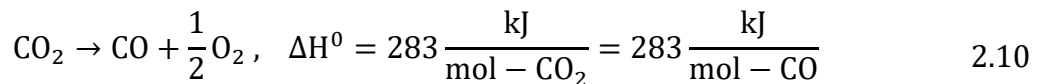
Az ütközések által uralt mikrohullám-indukált nem termikus plazmában elektron-semleges részecskék ütközése során elnyelt fajlagos teljesítmény ($\mathcal{P}_{coll}$, $W/(m^3 \cdot (V/m)^2)$) megadható [25,110,111]:

$$\mathcal{P}_{coll} \equiv \frac{P_\omega}{V \cdot E^2} = \frac{e^2}{m_e} \cdot n_e \cdot \frac{v_{e-np}/\omega}{1 + (v_{e-np}/\omega)^2} \quad 2.9$$

ahol P_ω (W) a plazma által elnyelt teljesítmény, ω (s^{-1}) a mikrohullámú gerjesztés körfrekvenciája, mely a magnetron névleges frekvenciájából ($f_{MW} = 2,45$ GHz) meghatározható ($\omega = 2 \cdot \pi \cdot f_{MW} = 1,54 \cdot 10^{10}$), $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C az elektron töltése, V (m^3) a plazma gáz térfogata, E (V/m) az elektromos térerősség a plazmacellában.

2.2.6 CO₂ konverzió és energiahatékonyság

A következőkben a tiszta, CO₂ plazmával-segített konverziójához alkalmazott módszerek kerülnek bemutatásra. A CO₂ konverzió szempontjából hasznos reakció a következő szerint zajlik le [53,112], illetve a reakció standard moláris entalpiája:



A szén-dioxid konverziója (χ_{CO_2} , %) definíció szerint:

$$\chi_{CO_2} \equiv 100 \cdot \frac{n_{CO_2}^0 - n_{CO_2}}{n_{CO_2}^0} \quad 2.11$$

ahol $n_{CO_2}^0$ (mol) a rendszerbe bejuttatott szén-dioxid mennyisége és n_{CO_2} (mol) a szén-dioxid mennyisége plazmán való áthaladás után a kimeneti gázban. A szén-monoxid térfogataránya (y_{CO} , m^3/m^3) a kimeneti gázban GC segítségével került mérésre. Ennek mért értékéből a szén-dioxid konverzió az alábbiak szerint számolható [53]:

$$\chi_{CO_2} = 100 \cdot \frac{y_{CO}}{1 - 0,5 \cdot y_{CO}} \quad 2.12$$

A rendszerbe bevitt moláris energia, MEI (E_m , J/mol- CO_2) egységnyi bevitt szén-dioxid gázra vonatkoztatott csatolt mikrohullámú teljesítményt jelent, mely a következő képlet szerint számolható [53]:

$$E_m = 80640 \cdot \frac{P_{MW}}{Q_{gas}} \quad 2.13$$

ahol P_{MW} (W) a csatolt mikrohullámú teljesítmény, Q_{gas} (NL/h) a szén-dioxid standard térfogatárama, míg $80640 = 3,600 \text{ s/h} \cdot 22,4 \text{ NL/mol}$ átváltási konstans. Ezt követően a szén-dioxid konverzióra vonatkozó energiahatékonyság (η_{CO_2} , %) a 2.10 egyenletet felhasználva megadható [53]:

$$\eta_{\text{CO}_2} \equiv \frac{\chi_{\text{CO}_2} \cdot \Delta H^0}{E_m} \quad 2.14$$

3 Eredmények

Ez a fejezet elsősorban a szén-dioxid plazma karakterizálásával foglalkozik, ennek részeként először a plazma létrehozásához szükséges mikrohullámú teljesítmény kerül meghatározásra. Később a szén-dioxid plazma karakterisztikus görbéjének előállításával foglalkozik a fejezet, különböző nyomásértékek mellett végzett primer kísérleti eredmények alapján. Ilyen görbét az irodalomban nitrogén-oxigén (levegő) plazma esetén írtak le, mely esetben több, a görbe előállításához szükséges információ becslésként állt elő [95]. A primer kísérleti eredmények az optikai emissziós spektroszkópia (OES) segítségével került meghatározásra, valamint az eredmények összehasonlításra kerültek az irodalomban szereplő adatokkal, kimutatva a mért értékek konzisztenciáját és a nyomás hatását a plazma paramétereire. Az optimális mikrohullámú frekvencia és nyomás is meghatározásra kerül a karakterisztikus görbe alapján. A fejezet tárgyalja továbbá a plazmával segített szén-dioxid konverzió és energiahatékonyság nyomásfüggését és további optimalizációra világít rá a mérési eredmények alapján. A fejezet következtetéseket von le a plazma optimális működési körülményeire vonatkozóan, ipari alkalmazásokat figyelembe véve.

Végül kísérleti eredmények és modell kerül bemutatásra a mikrohullám-indukált plazmával-segített fordított víz-gáz reakcióra, mely ígéretes megújuló alternatívát jelenthet a szén-dioxid hasznosításra.

3.1 CO₂ plazma létrehozásához szükséges mikrohullámú teljesítmény

A CO₂ plazma létrehozásához szükséges mikrohullámú teljesítmény különböző nyomás- és térfogatáram értékek függvényében került meghatározásra és a 3-1. táblázat foglalja össze a mérési eredményeket. Az elérhető legalacsonyabb nyomásértéknél (0,092 bar) egyetlen mérési pont került rögzítésre, ugyanis a térfogatáram további növelését a vákuumszivattyú teljesítményének korlátai akadályozták meg. A nyomás további emelése esetén (0,160 bar) a magnetron teljesítménykorlátai miatt már nem volt megvalósítható a plazmaállapot elérése. A 3-1. táblázat alapján egyértelműen megfigyelhető, hogy a nyomás csökkentése elősegíti a plazmaállapot kialakulását, mivel alacsonyabb mikrohullámú teljesítmény

alkalmazása mellett is bekövetkezik az állapot átmenet. E jelenség háttere részletesebben a 3.2.2-es fejezetben kerül kifejtésre.

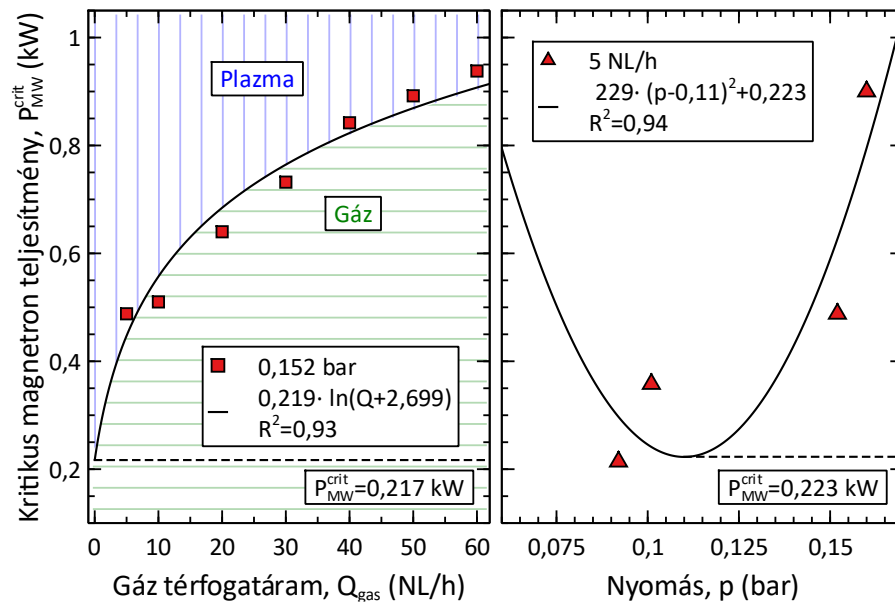
A 3-1. ábra bal oldala a CO₂ plazma állapotdiagramja, ahol a két állapotváltozó (térfogatáram és magnetron teljesítmény) függvényében látjuk azt, hogy a CO₂ melyik állapotot preferálja 0,152 bar átlagos nyomás esetében és az adott kísérleti összeállításban. A mérési tapasztalatok azt mutatják, hogy a gázáramlást megállítással, álló gázban is létrehozható, illetve fenntartható a plazmaállapot, de korrekt kimérésre jelen mérési elrendezés nem ad lehetőséget. Megfigyelhető, hogy a mérési pontokra illesztett görbe az y-tengelyt pozitív értéknél metszi, amely az előbb leírtak szerinti peremfeltételnek eleget tesz, épp annak ismeretében került kiválasztásra az illesztett görbe.

A 3-1. ábra jobb oldalán a nyomás függvényében kerültek ábrázolásra a kritikus csatolt mikrohullámú teljesítmény értékek 5 NL/h CO₂ térfogatáram esetén. A mérési pontokra egy minimumos görbe⁶ került illesztésre. Ennek oka, hogy a mérések azt sejtetik, hogy létezik optimális nyomás (melynek értéke az 3-1. ábra alapján 0,11 bar) CO₂ plazma esetében, a mérési elrendezésben alkalmazott gerjesztő frekvencián. 3.2.2-es fejezetben bemutatott eredmények is azt támasztják alá, hogy létezik optimális nyomás és így az itt bemutatott eredményekkel egymást erősítik.

3-1. táblázat: Primer kísérleti eredmények a CO₂ plazma létrehozásához szükséges kritikus csatolt mikrohullámú teljesítmény meghatározása kapcsán

CO ₂ térfogatáram (NL/h)	Kritikus magnetron teljesítmény (kW)	Nyomás (bar)
5	0,488	0,150
10	0,510	0,151
20	0,640	0,151
30	0,732	0,151
40	0,842	0,152
50	0,892	0,152
60	0,938	0,152
5	0,214	0,092
5	0,358	0,101
10	0,478	0,100
20	0,598	0,102
5	0,900	0,160
10	1,00	0,160

⁶ 3.2.2-es fejezet eredményeire is támaszkodva.



3-1. ábra: CO_2 plazma létrehozásához szükséges mikrohullámú teljesítmény és 0,152 bar gáznyomás mellett, azaz a CO_2 állapotdiagramja (bal), és 5 NL/h térfogatáram mellett mért kritikus magnetron teljesítmény függése a gáz nyomásától (jobb).

3.2 CO_2 plazma karakterisztikus görbéjének előállítása

3.2.1 Primer mérési eredmények

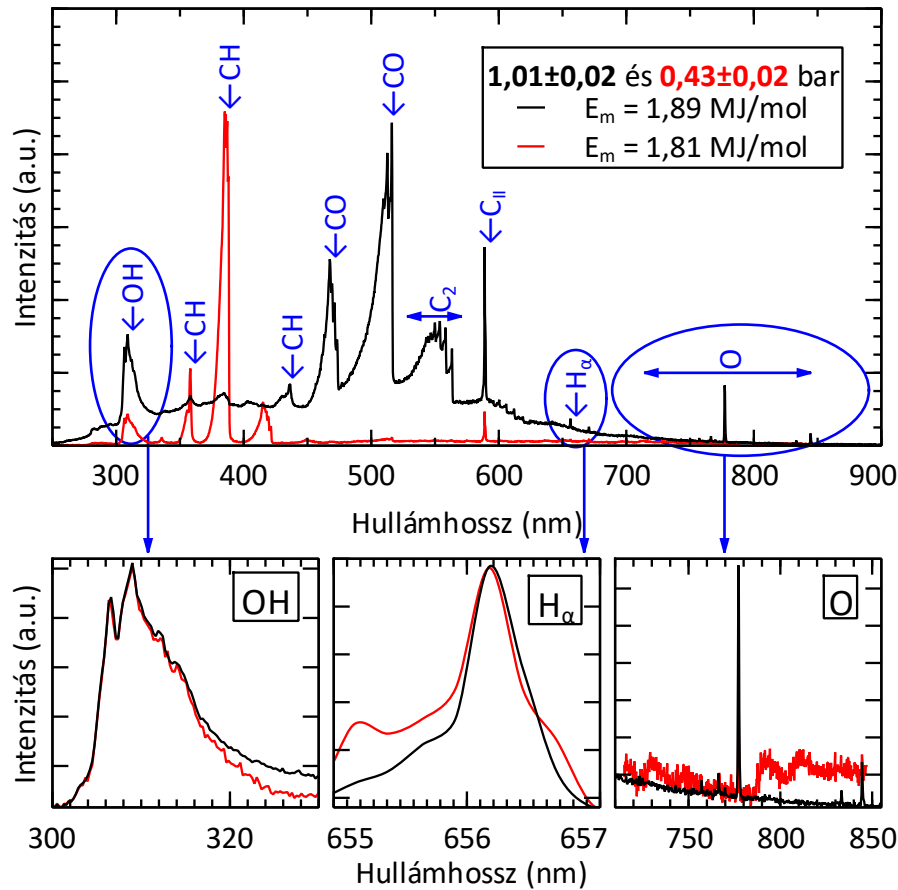
A karakterisztikus görbe előállításához felhasznált, az OES specifikus részeit (3-2. ábra alsó három ábrája) elemezve számított, primer kísérleti eredmények a 3-2. táblázatban kerültek összefoglalásra. Ugyanitt a beállított kísérleti paraméterek megtalálhatók a 15 kísérlet tekintetében. A 3-2. ábra tipikus OES felvételeket mutat, csökkentett- és légköri nyomáson létrehozott mikrohullám-indukált szén-dioxid plazmáról a jellemző gyököket is megjelölve.

A 3-3. ábra példaként mutatja be a 3-2. táblázatban található 1-es sorszámú kísérlet OES elemzését n_e , T_e és T_g meghatározása céljából. A 3-3. ábra a) alábráján a mért OES pontokra Voigt függvény (2.1 egyenlet) került illesztésre. A vonatkozó esetben az illesztési paraméterek következők voltak: $A=0,268$, $\sigma=0,279$ nm, és $\gamma=0,169$ nm. Innen $a=0,177$ nm érték adódott a 2.2 egyenlet alapján, melyből n_e a 2.3 egyenlettel került kiszámításra. T_e és T_g értékek a 3-3. ábra b) és c) alábráján látható (és ahhoz hasonló) Boltzmann-ábrák segítségével számolhatók. A Boltzmann-ábrákon látható pontokra

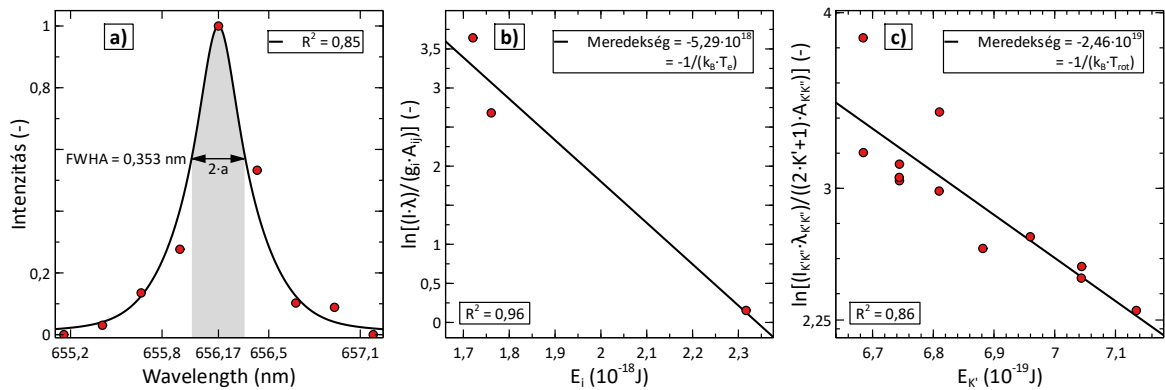
illesztett egyenes meredekségét felhasználva T_e és T_g a Boltzmann állandó ismeretében számolható. A 3-2. táblázat további értékei hasonló módon álltak elő.

3-2. táblázat: A karakterisztikus görbe előállításához használt primer mérési eredmények

Ssz.	$p \pm 0.02$, bar	CO_2 , NL/h	H_2 , NL/h	P_{MW} , kW	$n_e \pm 0.1$, $10^{22}/m^3$	$T_e \pm 2 \%$, kK	$T_g \pm 0.09$, kK	T_{vib} kK
1	1,01	15,0	1,50	0,800	1,88	13,7	2,94	2,79
2	1,01	20,0	2,00	0,900	2,01	16,6	2,97	3,23
3	1,01	25,0	2,50	0,900	1,80	14,7	2,91	3,71
4	1,01	30,0	3,00	0,900	1,97	14,4	2,92	3,57
5	1,01	35,0	3,50	0,900	2,06	16,1	2,84	3,95
6	1,01	40,0	4,00	0,900	1,97	14,0	2,85	4,08
7	1,01	45,0	4,50	1,00	1,94	14,6	2,87	4,08
8	0,430	15,0	5,00	0,800	2,19	11,0	3,00	-
9	0,430	15,0	5,00	1,00	1,80	13,3	3,10	-
10	0,430	20,0	6,67	0,800	2,08	13,2	2,93	-
11	0,430	20,0	6,67	1,00	2,20	15,0	2,84	-
12	0,430	25,0	8,33	0,900	2,47	9,90	2,95	-
13	0,430	25,0	8,33	1,00	2,38	8,40	2,96	-
14	0,430	30,0	10,0	0,800	2,43	6,60	3,04	-
15	0,430	30,0	10,0	0,900	2,44	6,30	3,18	-



3-2. ábra: OES felvételei légköri és csökkentett nyomáson, közel azonos MEI (2.13 egyenlet) értékek mellett.



3-3. ábra: Példa az OES specifikus részeinek plazmadiagnosztikai használatára a 3-2. táblázat 1. sorszámú kísérletére. a) a H_α csúcs Stark kiszélesedés n_e becslésére, b) és c) Boltzmann-diagramok az elektronsűrűség, illetve a plazmagáz-hőmérséklet becslésére.

3.2.1.1 Primer kísérleti eredmények illeszkedése az irodalomhoz

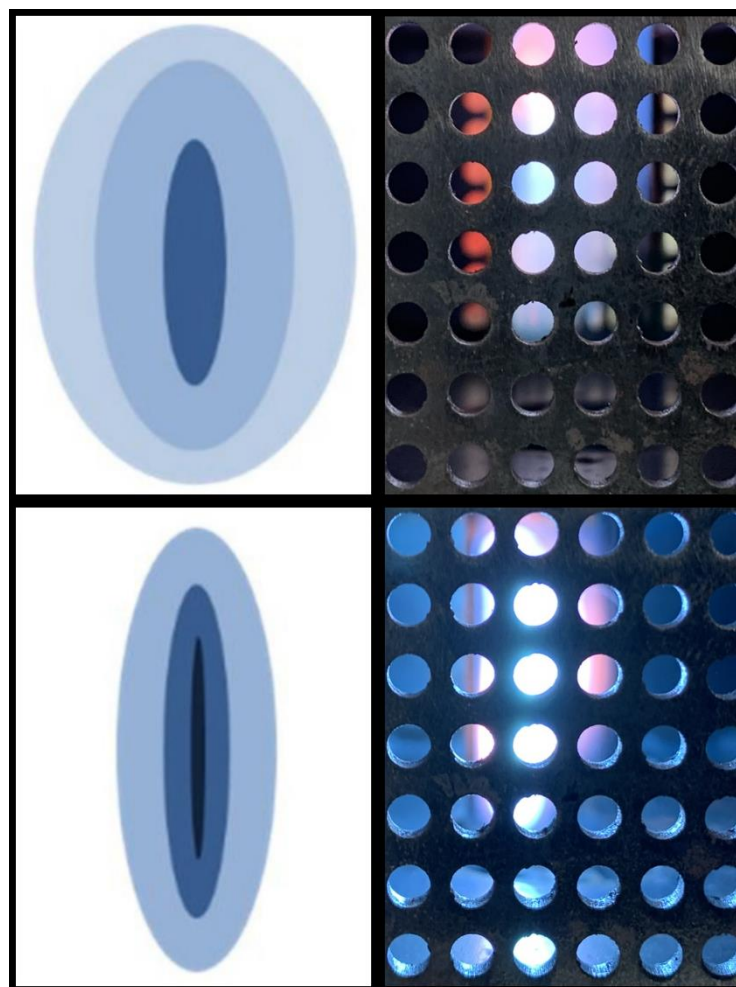
A számított elektronsűrűség atmoszférikus nyomás esetén $1,80 \dots 2,06 (10^{22} \text{ m}^{-3})$ között, míg csökkentett nyomásnál $1,80 \dots 2,47 (10^{22} \text{ m}^{-3})$ között változik. Látható,

hogy az eredmények átfedik egymást, és nincs egyértelmű hatása a nyomásnak az elektronsűrűsége a plazmában. A legtöbb esetben az elektronsűrűség 10^{16} és 10^{21} m^{-3} tartományban van [60]. Yubero és munkatársai [113] $4\text{-}5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ eredményt közöltek. Fuente és társai [66,84] $0,53\text{-}2,3 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ közötti értékeket mértek Gigosos módszerével [94], illetve $1,9\text{-}7,3 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ közötti értékeket Laux módszerével [114], mindkét esetben Voigt profilt illesztve a H_{β} spektrumra. Zhang és munkatársai [115] Mach-Zehnder interferométer segítségével $3,3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ eredményt értek el, miközben 1 kW mikrohullámú teljesítményt alkalmaztak, és arra a következtetésre jutottak, hogy ez egy nagyságrenddel magasabb, mint a spektrális vonalak Stark-kiszélesedéséből származó érték. A fenti cikkek alapján megállapítható, hogy a 3-2. táblázatban bemutatott értékek magasabb elektronsűrűséget mutatnak, de ez az irodalomban nem példa nélküli.

Az elektron hőmérséklet légköri nyomáson 13,7 kK és 16,6 kK között, csökkentett nyomáson pedig 6,30 kK és 15,0 kK között változik, ami összhangban van más tanulmányok által megadott értékekkel [51,60,66,84,116]. Bár az értékek átfedésben vannak, megállapítható, hogy a nyomás csökkentése az elektron hőmérséklet csökkenésével jár együtt, melynek oka a mikrohullám-indukált szén-dioxid plazma csatolásának javulásával függ össze. Ez az összefüggés a 3.2.2 fejezetben részletesen bemutatásra kerül.

A plazmagáz hőmérséklet légköri nyomáson 2,84 kK és 2,97 kK között, csökkentett nyomáson pedig 2,84 kK és 3,18 kK között változik. Bár ezek az értékek többnyire átfedik egymást, megállapítható, hogy a nyomás csökkentése enyhe hőmérsékletnövekedést eredményez. Négy áttekintő irodalom [43,51,60,117] alapján kijelenthető, hogy a meghatározott plazmagáz hőmérsékletek összhangban vannak a korábbi kutatásokkal. Snoeckx és Bogaerts [35] egy részletes szén-dioxid plazmára vonatkozó összefoglaló cikket közöltek, amelyben kissé alacsonyabb, körülbelül 2 kK nagyságrendű plazmagáz hőmérsékleteket mutatnak be. A kurrens irodalomban a plazmagáz hőmérséklet meghatározása leginkább az OH gyök [32,118,119] és a C_2 Swan-band [32,120] forgási hőmérséklet számításán alapszik. Ezek a módszerek hatékonyak bizonyultak a mikrohullám-indukált plazmák plazmagáz hőmérsékletének meghatározására, ugyanakkor kijelenthető, hogy a C_2 Swan-band esetében a hőmérséklet kevésbé érzékeny a plazma külső paraméter beállításaira, mint

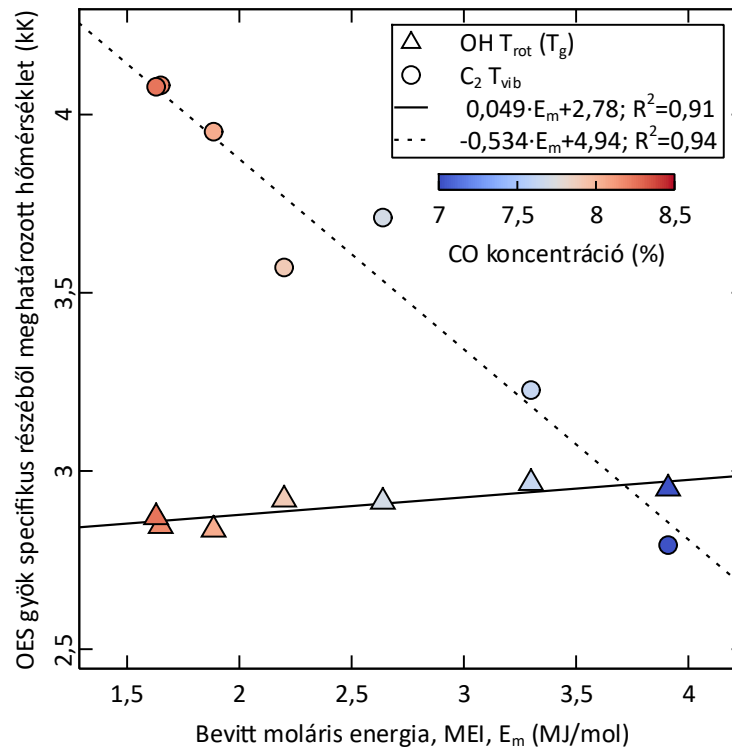
például a csatolt mikrohullámú teljesítmény és az áramlási sebesség [120], továbbá a C₂ Swan-band spektrális elemzése magasabb hőmérsékletet mutat. Léggöri nyomáson a plazma központi forró magot alkot, míg csökkentett nyomáson diffúzabbá válik [50,51,121]. Lehetséges, hogy a központi magban 3-7 kK hőmérséklet is elérhető anélkül, hogy a körülbelül 1,88 kK lágyuláspontú [122] kvarccsövet megolvasztaná. Ugyanakkor csökkentett nyomáson, ahol a plazma érintkezik a kvarccső falával, inkább a 2-3 kK közötti gáz-hőmérséklet valószínű. Az irodalmi adatok azt is jelzik, hogy nincs jelentős különbség a gáz hőmérséklete között léggöri és csökkentett nyomású körülmények között [43,51,60,117].



3-4. ábra: Sematikus ábra és mérés közbeni fotó a csökkentett nyomáson kialakuló diffúz (felső ábrák) és a léggöri nyomáson tapasztalható „összenyomott” (alsó ábrák) plazmáról [50,51,121].

Ugyancsak az irodalomhoz való illeszkedés miatt került kiszámításra léggöri nyomású szén-dioxid plazma esetében a C₂ gyök alapján a rezgési hőmérséklet. A 3-5. ábra T_g és T_{vib} értékeket alakulását együtt mutatja. Megfigyelhető, hogy MEI növelésével a két

hőmérséklet érték egymáshoz közelít (T_g nő, T_{vib} csökken), kiegyenlítődik. A túlzott energiabevitel tehát termikus egyensúly felé viszi a plazmát, ami jelentős energiaveszteséghez vezet (1.3 fejezet), és ez szén-dioxid kihozatal csökkenését eredményezi. Ez a jelenség később (3.3 fejezet), tiszta szén-dioxid plazma esetében ugyancsak megfigyelhető.



3-5. ábra: T_g és T_{vib} értékek függése MEI-től, légköri nyomású esetben a 3-2. táblázat értékei szerint. A mérési pontok a mért kimenő gáz CO koncentrációja⁷ szerinti színskálával.

Ha eltekintünk a konkrét számoktól, az eredmények mind adott nyomáson belül, mind pedig azok összehasonlításakor konzisztensnek mutatkoznak, jelentős eltérések nem tapasztalhatók. Ezek a primer eredmények később a szén-dioxid karakterisztikus görbéjének előállításához kerültek felhasználásra, amely alapján adott mikrohullámú frekvenciához tartozó optimális nyomásra, valamint légköri nyomáson az optimális mikrohullámú frekvenciára vonatkozóan becslések adhatók. A bemutatott előzetes

⁷ Ennél a mérésnél hidrogén is jelen volt, mint diagnosztikai gáz, a szén-dioxid konverziót pedig tiszta szén-dioxid plazma esetén használjuk a későbbiekben, így ebben az esetben a félreértés elkerülése végett csak a szén-monoxid koncentrációja kerül feltüntetésre.

eredmények alapján meghatározott karakterisztikus görbe és az abból származtatott becslések nagyságrendileg helyesek.

3.2.2 CO₂ plazma karakterisztikus görbéje

Az elektron-semleges részecskék között ütközés révén történő fajlagosan elnyelt teljesítmény ($\mathcal{P}_{\text{coll}}$) a 2.6-2.9 egyenletek és a 2-5. ábra alapján került kiszámításra és a számítás eredményeit a 3-3. táblázat foglalja össze. Megfigyelhető, hogy a $\mathcal{P}_{\text{coll}}$ értékei jelentősen növekedtek a nyomás csökkenésével. A 2.9 egyenletből következik, hogy ez elsősorban az elektron-semleges részecskék közötti ütközési gyakoriság növekedésének tulajdonítható.

3-3. táblázat: A szén-dioxid plazma karakterisztikus görbe előállításához szükséges további paraméterek, mely a 3-2. táblázat és 2-5. ábra adatai valamint a 1.1, 2.6-2.9 egyenletek alapján áll elő.

Ssz.	$p \pm 0.02$, bar	σ_{tot} , 10^{-20} m^2	$n_{\text{np}} \pm 2\%$, 10^{24} m^{-3}	$v \pm 2\%$, 10^5 m/s	$v_{\text{e-np}} \pm 5\%$, 10^{10} s^{-1}	$\mathcal{P}_{\text{coll}} \pm 5\%$, $\text{kW}/(\text{V}^2\text{m})$	η_{coupling} , %	$\chi_i \pm 5\%$, 10^{-2}
1	1,01	7,20	2,45	7,27	12,8	4,10	21,0	0,760
2	1,01	6,41	2,44	7,99	12,5	4,50	23,1	0,816
3	1,01	6,84	2,49	7,54	12,8	3,94	20,2	0,719
4	1,01	6,96	2,48	7,45	12,9	4,30	22,1	0,788
5	1,01	6,50	2,55	7,87	13,1	4,42	22,7	0,800
6	1,01	7,09	2,55	7,35	13,3	4,17	21,4	0,768
7	1,01	6,88	2,52	7,51	13,0	4,18	21,4	0,763
8	0,430	9,82	1,01	6,51	6,42	9,16	47,0	2,12
9	0,430	9,22	0,97	7,15	6,39	7,57	38,8	1,82
10	0,430	9,23	1,06	7,15	6,98	8,09	41,5	1,93
11	0,430	8,76	1,09	7,62	7,30	8,19	42,0	1,97
12	0,430	10,2	1,09	6,20	6,88	9,70	49,8	2,21
13	0,430	11,4	1,09	5,69	7,06	9,14	46,9	2,13
14	0,430	12,8	1,08	5,05	6,96	9,48	48,6	2,20
15	0,430	13,0	1,04	4,95	6,65	9,93	50,9	2,30

Az 3-6. ábra, azaz a szén-dioxid karakterisztikus görbéje a 2.9 egyenlet és a 3-3. táblázat átlagos n_e értékeit felhasználva készült. Az 3-6. ábra láthatóan maximum ponton ($\mathcal{P}_{\text{coll}}^{\text{max}}$, $\text{kW}/(\text{V}^2\text{m})$) halad át a $v_{\text{e-np}}/\omega=1$ értéknél. Ennek oka, hogy az elektronok két ütközés között a $v_{\text{e-np}}/\omega=1$ esetén tudnak a legtöbb energiát felvenni az elektromágneses térből. Ez a maximum pont $\mathcal{P}_{\text{coll}}^{\text{max}}=19,5 \text{ kW}/(\text{V}^2\text{m})$ értéket vesz fel szén-dioxid plazma esetében. Ez alapján új, az irodalomban eddig nem definiált

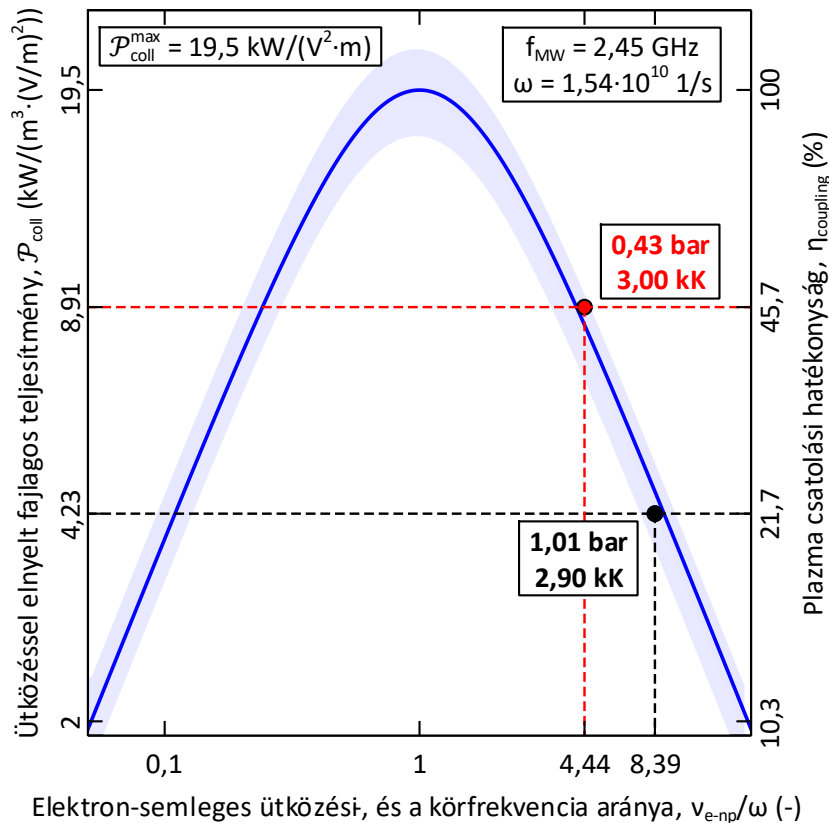
mennyiség került bevezetésre, a plazma gáz és a csatolt mikrohullámú teljesítmény közötti csatolási hatékonyság (η_{coupling} , %), mely a következőképpen kerül definiálásra:

$$\eta_{\text{coupling}} \equiv 100 \cdot \frac{\mathcal{P}_{\text{coll}}}{\mathcal{P}_{\text{coll}}^{\text{max}}} \quad 3.1$$

A 3-6. ábra és a 3.1 egyenlet alapján kijelenthető, hogy a mikrohullám-indukált szén-dioxid plazma légköri nyomáson gyengén csatolt ($\eta_{\text{coupling}}=21.7\%$ átlagosan), míg csökkentett nyomáson a csatolás jelentősen javul ($\eta_{\text{coupling}}=45.7\%$ átlagosan), melynek oka, hogy a nyomás csökkenésével csökken n_{np} , valamint ezzel együtt $v_{\text{e-np}}$ is, mellyel $v_{\text{e-np}}/\omega$ arány értéke az optimális 1 felé tolódik (lásd 3-6. ábra).

Szintén a 3-6. ábra és a 3.1 egyenlet alapján a következő két optimális eset becsülhető a 3-3. táblázatban található, a két nyomásértéken mért $v_{\text{e-np}}/\omega$ arány átlaga értéke alapján:

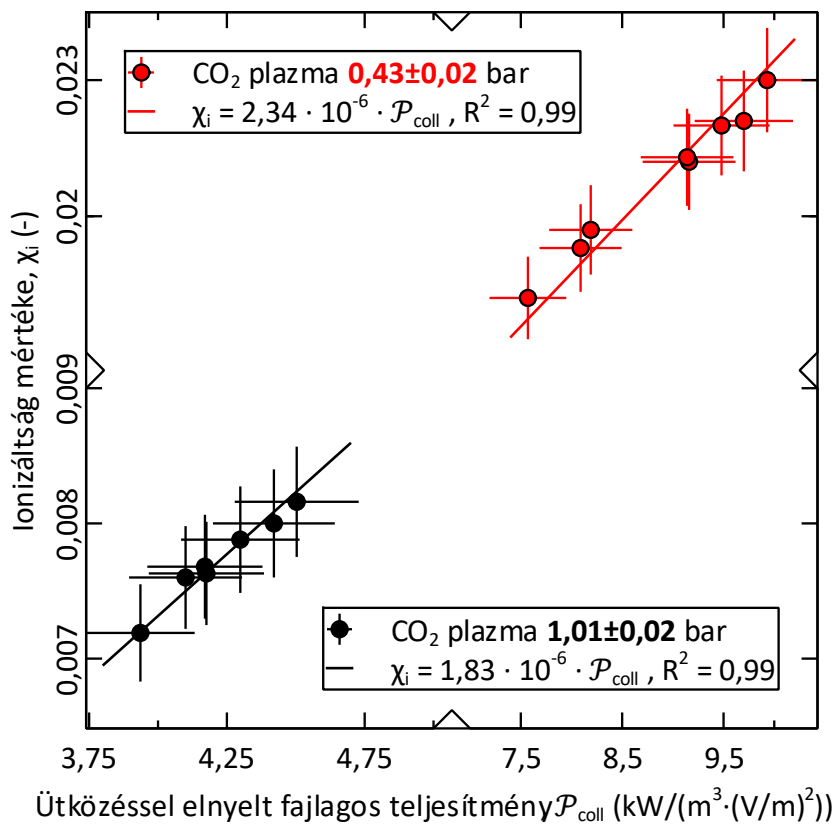
- Az optimális mikrohullámú gerjesztő frekvencia várhatóan 20 GHz nagyságrendű légköri nyomású szén-dioxid plazma esetében. Ebben az esetben ugyanis az átlagos ütközési gyakoriság, $\langle v_{\text{e-np}} \rangle = 12,9 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, ami a ω -hoz viszonyítva 8,4-szer nagyobb, tehát a jelenlegi a 2,45 GHz frekvenciánál ennnyiszer nagyobb értéken lesz optimális a csatolás.
- A mikrohullámú gerjesztő frekvenciát 2,45 GHz értéken tartva, a szén-dioxid plazma optimális csatolása várhatóan 0,1 bar nagyságrendű nyomáson valósul meg. Itt $\langle v_{\text{e-np}} \rangle = 6,83 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ értéket $\omega = 1,54 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ értékhez viszonyítva 4,4-szer nagyobb érték adódik. A 0,43 bar értéket 4,4-el elosztva adódik a fenti nyomásra vonatkozó nagyságrend. Ez a becslés összhangban van 3.1 fejezetben bemutatott optimális nyomás becsléssel (3-1. ábra jobb oldala).



3-6. ábra: Az elektronok-semleges ütközések által elnyelt fajlagos teljesítmény függése az elektron-semleges ütközési gyakoriság és a mikrohullámú gerjesztés körfrekvencia arányának függvényében, azaz a CO_2 plazma karakterisztikus görbéje két nyomásra vonatkoztatva, mely a 2.9 egyenlet alapján lett kiszámítva, felhasználva a 3-3. táblázat 15 mért-számított n_e érték átlagát. A két jelölt pont a 3-2. táblázatban található, mért-számított értékek átlagát jelöli légköri és csökkentett nyomáson.

A 3-7. ábra az ionizáció mértékének alakulását mutatja a plazmában ütközéssel elnyelt fajlagos teljesítmény függvényében, mely értékek a 3-3. táblázatban is szerepelnek. Jól látható, hogy mindkét nyomásérték esetében erős lineáris korreláció figyelhető meg. Ez azt jelenti, hogy az elektron-semleges részecskék közötti ütközések hatékonyan hozzájárulnak új szabad elektronok képződéséhez, vagyis a plazmagáz ionizációjához. Más szavakkal, a bevitt mikrohullámú teljesítmény azon része, amely az elektron-semleges részecskék ütközései által elnyelődik, jelentős részben az ionizációs folyamatra fordítódik. Az is egyértelműen látható, hogy a plazmagáz nyomásának csökkentésével mind a fajlagos teljesítmény elnyelés, mind az ionizáció mértéke arányosan növekszik. Az ábrán feltüntetett fél-empirikus egyenletekből következően a fél-empirikus együttható mintegy 28%-kal tér el, miközben a nyomás több mint felére csökken. A 3-6. ábra alapján a plazma gáz hőmérséklete nem emelkedett jelentősen. A

3.3 fejezetben bemutatásra kerül, hogy az elnyelt többlet energia az ionizáción kívül mire fordíthatott még.

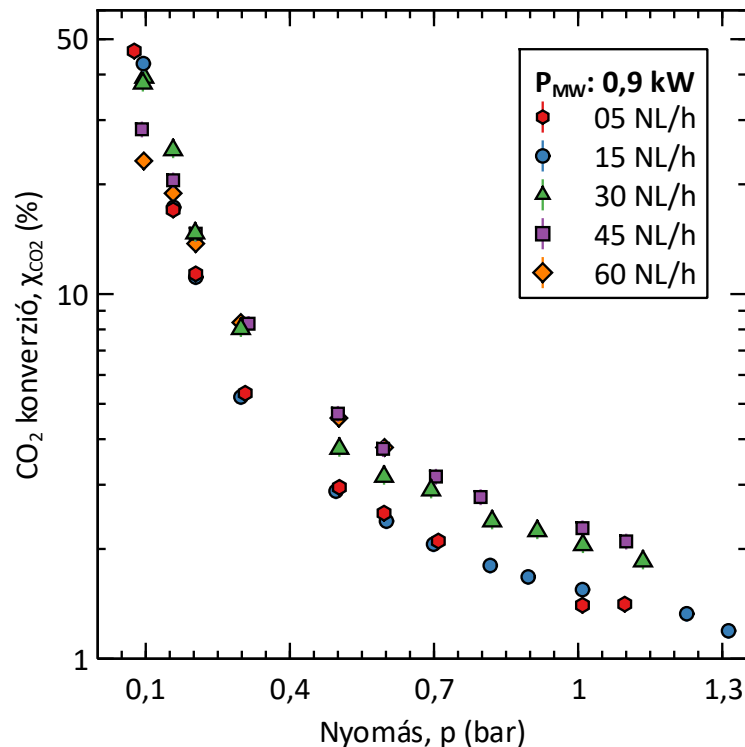


3-7. ábra: A CO₂ plazma ionizáltság mértékének alakulása az elektron-semleges ütközés által okozott fajlagos teljesítményelnyelés függvényében légköri (bal alsó fekete adatok) és csökkentett nyomás (jobb felső piros adatok) esetében.

3.3 Szén-dioxid konverzió és energia hatékonyság

Ebben a fejezetben tiszta szén-dioxid felhasználásával végzett kísérleti eredmények kerülnek bemutatásra (a fent diagnosztikai célokra használt hidrogén hozzáadása nélkül). A kísérleti paraméterek a F-1. táblázatban kerültek összefoglalásra, ahol a fő mért mennyiség a kimenő gáz szén-monoxid koncentrációja volt. A szén-dioxid konverzió értékei a szén-monoxid koncentráció mennyiség felhasználásával és a 2.12 egyenlet alapján kerültek kiszámításra. A konverzió közben bevitt, a szén-dioxid térfogatáram és a csatolt mikrohullámú teljesítmény értékeiből kiszámított moláris energiabevitel (MEI) a 2.13 egyenlettel került kiszámításra, míg a szén-dioxid konverzió energiahatékonysága az utóbbi két mennyiség felhasználásával és a 2.14 egyenletet felhasználva állt elő.

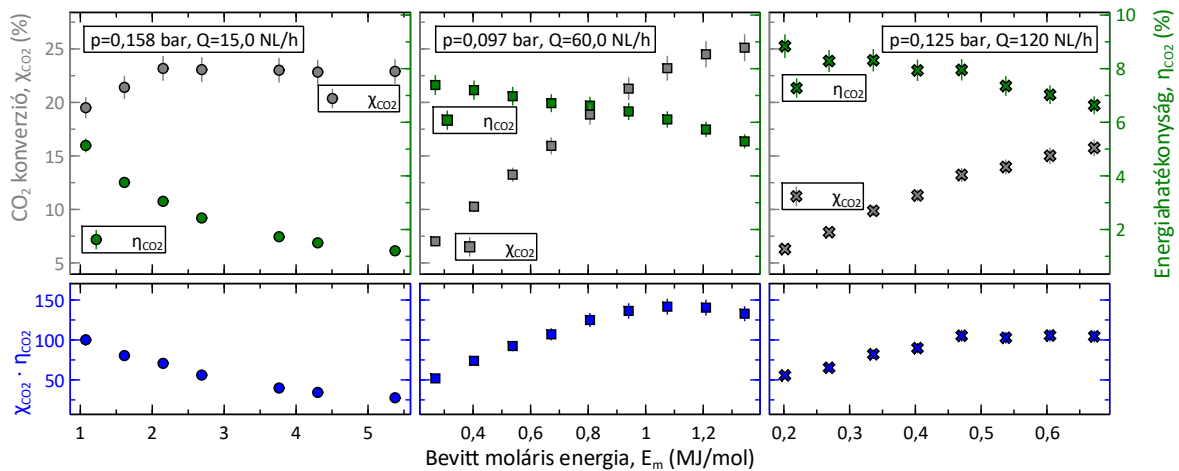
A 3-8. ábra jól szemlélteti, hogy a nyomás csökkentése jótékony hatással van a szén-dioxid konverzió növekedésére. Az is megfigyelhető, hogy a szén-dioxid konverzió, légköri nyomású körülmények között, nagyobb bemenő szén-dioxid térfogatáram mellett magasabb értékeket vesz fel. Ezzel szemben alacsony nyomáson ($\sim 0,1$ bar) ellenkező trend figyelhető meg, ahol az alacsonyabb bemenő szén-dioxid térfogatáramnál nagyobb konverziót mutatnak a mérések.



3-8. ábra: CO_2 konverzió függése a nyomástól, rögzített csatolt mikrohullámú teljesítmény mellett, valamint különböző rögzített bemenő CO_2 térfogatáramok esetén.

A 3-9. ábra felső grafikonjain a szén-dioxid konverzió és energiahatékonysága látható a moláris energia bevitel függvényében, különböző áramlási sebességeknél és csökkentett nyomáson. Megfigyelhető, hogy a MEI függvényében a két paraméter között ellentétes trendek alakulnak ki. A szén-dioxid konverzió némi növekedést, telítődést mutat a MEI növekedésével. Ezzel szemben a szén-dioxid konverziós energiahatékonyság monoton módon csökken a MEI növekedésével. Úgy tűnik, hogy mindkét paraméter egyidejű növelése nem lehetséges rögzített nyomás mellett. Ipari alkalmazásban célunk a hatékonyságok összetett optimumának megtalálása, a 3-9. ábra alsó grafikonjain ezen két hatékonysági tényező szorzata ($\chi_{\text{CO}_2} \cdot \eta_{\text{CO}_2}$) látható MEI függvényében. Az alsó középső ábrán maximális érték figyelhető meg körülbelül $\text{MEI} \cong 1.10 \text{ MJ/mol}$ -nál, 60,0 NL/h szén-dioxid áramlási sebesség és 0,097 bar nyomás

mellett végzett kísérleteknél, amelyet a működés optimális pontjaként lehet értelmezni. A másik két ábrán azonban nem található maximum a stabil szén-dioxid plazma működési tartományán belül, bár a $\chi_{\text{CO}_2} \cdot \eta_{\text{CO}_2}$ értékek növekvő trendje megfigyelhető.



3-9. ábra: A CO_2 konverzió és az energiahatékonyság (felső ábrák), valamint ezek szorzata (alsó ábrák) a moláris energia bevitel (MEI) függvényében, különböző áramlási sebességek és csökkentett nyomás mellett.

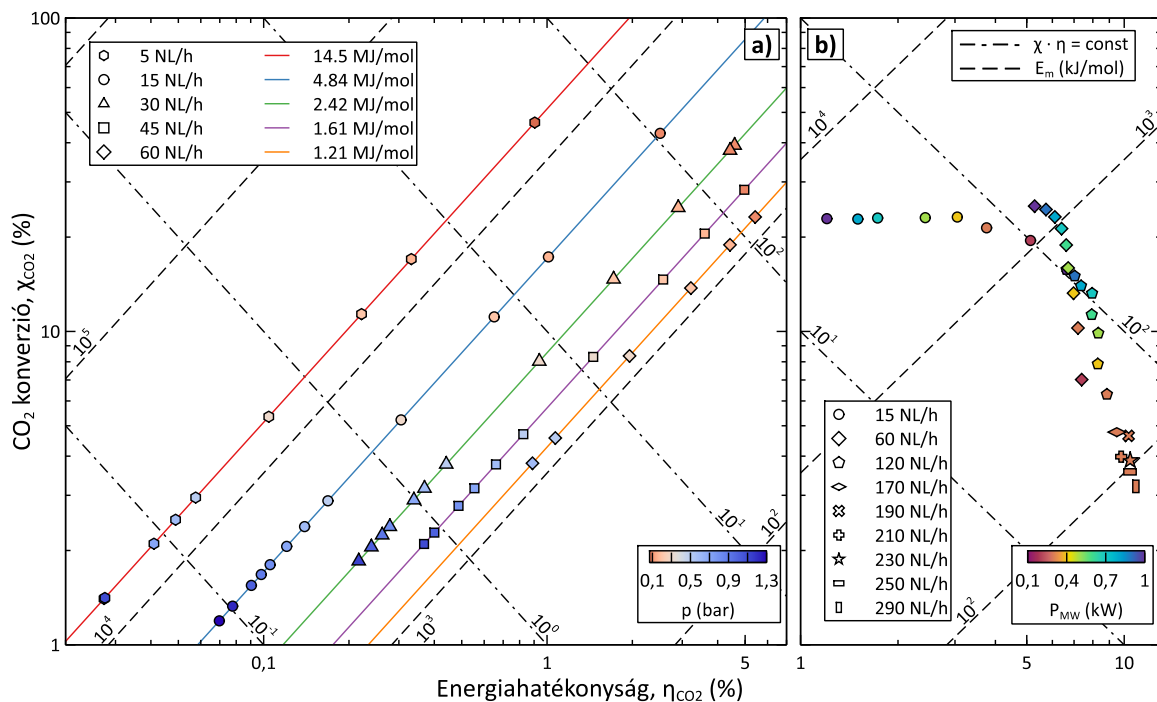
A 3-10. ábra a) része a szén-dioxid konverziót mutatja az energiahatékonyság függvényében, különböző szén-dioxid térfogatáram- és nyomásértékek esetén, de rögzített mikrohullámú teljesítmény mellett. Az eredmények azt mutatják, hogy a szén-dioxid konverzió, valamint az energiahatékonyság értékek növekednek⁸ a nyomás csökkenésével, amely összhangban áll az irodalomban található adatokkal [57,58]. Általánosságban elmondható, hogy az energiahatékonyság növekedést mutat a szén-dioxid térfogatáram növekedésével, mivel ez növeli a plazmaüregbe belépő szén-dioxid molekulák számát. A 3-10. ábra b) része másik aspektusból igyekszik összefoglalni a szén-dioxid konverziót az energiahatékonyság függvényében, különböző mikrohullámú teljesítmények és szén-dioxid térfogatáramok mellett, közel állandó nyomás értéken. Az energiahatékonyság növekszik a szén-dioxid térfogatáram

⁸ Látszólagos ellentmondás van a 3-9. ábra és a 3-10. ábra a) része és az azokból levont következtetések között. Az előbbi esetben kijelentésre került, hogy a szén-dioxid konverzió és az energiahatékonyság nem nőhet egyszerre, a másik ábra szerint pedig egyszerre nőnek. Ennek oka, hogy 3-10. ábra a) értékek esetében a nyomás csökkenése jótékony hatással van mindkét említett paraméter növekedésére, míg a 3-9. ábra esetében a nyomás közel azonos értékű.

növelésével, azonban ezzel egyidejűleg a konverzió jelentősen csökken, rögzített nyomás és a mikrohullámú teljesítmény mellett. 170 NL/h vagy magasabb térfogatáramú mérések esetében csak egy mérési pont kerül ábrázolásra, mivel a mikrohullámú teljesítmény további csökkentése a plazma megszűnését eredményezte, tehát a mérési rendszer korlátjaiba ütközött a mérés. A 3-10. ábra b) része alapján megállapítható, hogy viszonylag állandó szén-dioxid konverziós értékek érhetők el 6-7% energiahatékonyságig, és legfeljebb 120 NL/h térfogatáram értékig. A szén-dioxid konverzió viszonylag állandó értéken marad, különösen 15 NL/h esetében, melynél egy telítődés figyelhető meg, azaz a csatolt mikrohullámú teljesítmény növelése nem eredményez további konverziót, miközben az energiahatékonyság drasztikusan esik. Erre magyarázat lehet a korábban bemutatott jelenség (3-5. ábra), mely szerint a plazma termikus egyensúly felé mozdul, ami jelentős energiavesztéshez vezet. Az energiahatékonyság növelése (6-7% felett) lehetséges, de a szén-dioxid konverzió jelentős csökkenését okozza. Jó példa erre a 60.0 NL/h térfogatáram értékű eset, ahol a szén-dioxid konverzió jelentősen csökken a csatolt mikrohullámú teljesítmény csökkenésével.

A legnagyobb mért energiahatékonyság érték $10,9 \pm 0,5\%$ volt, amely 0,834 MJ/mol MEI és 290 NL/h tiszta szén-dioxid térfogatáram érték mellett került rögzítésre, folyamatos üzemmel, katalizátor nélkül, egy robosztus, egyenes tápvonalrendszerben normál áramlású gázbevezetéssel, valamint mindössze 3,2%-os szén-dioxid konverzió érhető el (3-10. ábra b) része). Ezzel ellentétben a legnagyobb mért szén-dioxid konverzió értéke $46,4 \pm 2,3\%$ volt, 80,0 mbar nyomás és 5,00 NL/h térfogatáram értéken, 14,5 MJ/mol MEI mellett (3-10. ábra a) része). Ez a konverziós érték viszonylag magas az egyéb forrásokban közölt értékekhez képest [58,59,62], illetve a feltárt irodalom alapján, ipari alkalmazási szempontokat is figyelembe véve, jól skálázható (méretnövelhető) rendszerben a legmagasabb érték. A 3-10. ábra a) része azt sugallja, hogy a szén-dioxid konverzió tovább növelhető a nyomás további csökkentésével, ami pozitív hatással lehet az energiahatékonyságra is. Ugyanakkor ez nem mond ellent a 3.2.2 fejezetben leírtaknak, illetve pont az optimális csatolást figyelembe véve nem csökkenthető a nyomás korlátok nélkül. Ami mégis a szén-dioxid konverzió további növekedését okozhatja a nyomás további csökkentésével, az a vissza irányú reakciók hatásának csökkenése, ugyanis a 2.10 reakció mindkét irányban játszódhat.

Ahogy az a 3.1 fejezetben tárgyalásra került, a szén-dioxid plazma által ütközéssel elnyelt fajlagos teljesítmény ($\mathcal{P}_{\text{coll}}$) 2,1-szeresére nő 0,43 bar nyomáson a légköri nyomáshoz képest (3-6. ábra), miközben a plazmagáz hőmérséklete csupán 3,4%-kal nő (2,84-2,97 kK 1,01 bar-on, és 2,84-3,18 kK 0,43 bar-on). A bemutatott mérések tanulsága szerint a megnövekedett $\mathcal{P}_{\text{coll}}$ (azaz többlet energia elnyelés) jelentős mértékben a 2.10 endoterm reakcióra fordítódik, amely a szén-dioxid konverzió növekedésével jár együtt, és nem a plazmagáz hőmérsékletét növeli.



3-10. ábra: Összefoglaló ábra: CO_2 konverzió az energiahatékonyság függvényében. a): Az adatpontok változó nyomáson, különböző, rögzített CO_2 áramlási esetében kerültek ábrázolásra. A csatolt mikrohullámú teljesítmény fix értéke 0,900 kW, a színskála a változó nyomás értékét jelöli. b): Az adatpontokat különböző csatolt mikrohullámú teljesítményértékeknél és CO_2 áramlási térfogatáramok esetében kerültek rögzítésre. A nyomás rögzített értéke 131 ± 25 mbar, a színskála a csatolt mikrohullámú teljesítmény értékét jelöli.

3.4 Szintézisgáz előállítása hidrogén jelenlétében

3.4.1 Primer mérési eredmények

A 2.1 fejezetben leírtak szerint ebben a fejezetben bemutatott eredmények esetében a hidrogén gáz nem előkeverve került bejuttatásra, hanem a plazmaállapotú szén-dioxidra került felülről ráfújásra. Ennek oka, hogy korábbi mérések tapasztalatai azt mutatták, hogy előkeveréssel bejuttatott hidrogén nagyon könnyen megolvasztja,

illetve redukálja a kvarccsövet, hiszen a hidrogén is plazmaállapotba kerül. A mérési sorhoz tartozó mért értékeket a 3-6. táblázat tartalmazza, ahol a bemenő hidrogén koncentráció:

$$H_{2(in)} = 100 \cdot \frac{Q_{H_2}}{Q_{in}} \quad 3.2$$

$$Q_{in} = Q_{H_2} + Q_{CO_2} \quad 3.3$$

ahol Q_{H_2} (NL/h) a bemenő gáz hidrogén térfogatáramát jelöli, $Q_{CO_2}=20$ NL/h a bemenő gáz szén-dioxid-térfogatáramának állandó értéke, Q_{in} (NL/h) pedig a bemenő gáz teljes térfogatárama. A mért koncentráció értékek térfogat %= mol %-ban értendők.

3-4. táblázat: Primer mérési eredmények 20 NL/h CO₂ térfogatáram és 0,82 kW csatolt mikrohullámú teljesítmény alkalmazása mellett (a kimenő gázkoncentrációk száraz gázra vonatkoznak)

Q_{in} (NL/h)	H_2 in (NL/h)	H_2 in (%)	H_2 out (%)	O_2 out (%)	CO out (%)	CO ₂ out (%)	Teljes kimenő gázmennyiség (%)
20,0	0	0	0	2,29	2,21	91,7	96,2
24,0	4,00	16,7	1,69	0,233	19,4	77,1	98,4
28,0	8,00	28,6	6,35	0,156	32,3	58,1	96,9
32,0	12,0	37,5	13,8	0,140	38,9	43,5	96,3
36,0	16,0	44,4	20,6	0,370	41,9	32,5	95,4
40,0	20,0	50,0	31,2	0,131	35,6	28,9	95,8
60,0	40,0	66,7	52,8	0,136	33,1	9,58	95,6
70,0	50,0	71,4	60,7	0,167	26,1	8,23	95,2
90,0	70,0	77,8	69,6	0,368	18,1	6,49	94,6
120	100	83,3	78,7	0,224	15,2	1,80	95,9

A mérés során tapasztalható volt, hogy jóval tovább ellenállt a kvarccső, sokkal magasabb hidrogén bemenő térfogatáram mellett sikerült elvégezni a mérést. A kvarccső kevésbé deformálódott.

A 2.1 fejezetben leírtak szerint a vízgőz jelenléte csupán Dräger-cső segítségével, kvalitatív módon került kimutatásra. Érdekes összehasonlítani a keletkező CO-mennyiséget a bemenő gáz H₂-tartalmának függvényében (3-4. táblázat). Bár nulla bemenő H₂-tartalom esetén is képződik némi CO a CO₂ disszociációja révén, a hidrogén hozzáadásával körülbelül húszszorosára nő a keletkező CO mennyisége. Ez igazolja, hogy légköri nyomáson a CO₂+H₂ plazma alkalmazása ésszerűbb, mint a tiszta CO₂ plazmáé, amennyiben a cél a CO₂ minél nagyobb mértékű átalakítása CO-dá.

3.4.2 Primer mérési eredmények átalakítása

A 3-4. táblázatban szereplő adatok két alapvető hiányossággal bírnak: a kiáramló komponensek koncentrációinak összege nem éri el a 100 %-ot, valamint az egyik várható reakciótermék (vízgőz) koncentrációjának pontos mérése nem volt megvalósítható, ezért az nem szerepel a 3-4. táblázatban, noha jelenlétét igazoltuk. Továbbá az oxigén koncentrációja csak a hidrogénmentes kísérlet esetén jelentős (meghaladja az 1 mol%-ot), míg minden CO₂-H₂ kísérlet során a mért O₂-tartalom 0,4 mol% alatt marad, és az adatok jelentős szórást mutatnak. Ezért a mért adatok átalakítása során (3-5. táblázat) a következő fő kémiai reakciót vesszük figyelembe:



A 3.4 reakció a fordított vízgáz-reakciónak (RWGS) felel meg, amelyet standard moláris entalpiaváltozás $\Delta_r H^\circ_{298} = 41,2 \text{ kJ/mol-CO}_2$ kísér [77]. Ennek megfelelően ez az endoterm reakció magasabb hőmérsékleten a jobb oldali irányba tolható el.

A 3.4 reakció alapján a keletkező H₂O mol%-ának azonosnak kell lennie a keletkező CO mol%-ával. Ettől az összefüggéstől csupán egy kisebb mértékű eltérés engedhető meg, hiszen nulla bemeneti H₂-tartalom esetén a termékgázban a H₂O koncentrációját nullának tekintettük, mivel tiszta CO₂-ből víz nem képződhet. Ezen megfontolás alapján készült el a 3-5. táblázat, ügyelve arra is, hogy a 3.4 reakció négy fő komponensének mol%-os összege 100 mol% legyen. A 3-5. táblázatban szereplő értékeket az alábbiakban hasonlítjuk majd össze a modell eredményeivel.

3-5. táblázat: Az átalakított mérési eredmények a 3-4. táblázat alapján

Q _{in} (NL/h)	H ₂ in (%)	H ₂ out (%)	CO out (%)	CO ₂ out (%)	H ₂ O out (%)	K (-)	T (K)
20,0	0	0	2,2	97,8	0	--	--
24,0	16,7	1,5	16,4	65,7	16,4	2,73	1513
28,0	28,6	4,9	25,0	45,1	25,0	2,83	1535
32,0	37,5	10,2	28,8	32,2	28,8	2,53	1464
36,0	44,4	15,0	30,6	23,8	30,6	2,62	1484
40,0	50,0	23,8	27,1	22,0	27,1	1,40	1195
60,0	66,7	41,1	25,7	7,5	25,7	2,14	1372
70,0	71,4	50,0	21,6	6,8	21,6	1,37	1186
90,0	77,8	62,0	16,1	5,8	16,1	0,72	1003
120	83,3	71,0	13,7	1,6	13,7	1,65	1256

3.4.3 Termodinamikai modell

3.4.3.1 A modell keretrendszere

A termodinamikai modell kizárólag a 3.4 reakciót veszi figyelembe, és mivel ez a reakció szimmetrikus, mindkét oldalon két-két mól komponens szerepel, ezért az eredmény független a gázkeverék teljes nyomásától. Ideális gázkeverékre feltételezve a 3.4 reakció szerinti egyensúlyt, az egyensúlyi állandó az alábbi formában írható fel [123]:

$$K = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}} \quad 3.5$$

ahol K (-) egyensúlyi állandó, ami csak pozitív értéket vehet fel. C_{CO} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol%) a termékgázban lévő CO és H₂O, míg C_{CO_2} , C_{H_2} (mol%) a bemenő gázban lévő CO₂ és H₂ koncentráció értékeket jelöli.

A 3.4 egyenlet sztöchiometriájából felírhatóak az anyagmérleg egyenletek:

$$C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2}^0 - y \quad 3.6$$

$$C_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2}^0 - y \quad 3.7$$

$$C_{\text{CO}} = C_{\text{H}_2\text{O}} = y \quad 3.8$$

ahol y (mol %) a reakció során elfogyott szén-dioxid anyagmennyisége. A 3.8 egyenlet érvényes, mivel a bemeneti gázhoz sem CO, sem H₂O nem kerül hozzáadásra, ezért $C_{\text{CO}}^0 = C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0$. Legyen $x \equiv C_{\text{H}_2}$ (mol %). A kiindulási gázelegy tehát kétkomponensű: $C_{\text{CO}_2}^0 = 100 - x$. Ezt követően az egyensúlyi állandó a következő alakban írható fel:

$$K = \frac{y^2}{(100 - x - y) \cdot (x - y)} \quad 3.9$$

Az y értéke az x és K függvényében a 3.9 egyenlet alapján egy másodfokú egyenlet formájában fejezhető ki. Az egyenlet két gyöke közül csak az tekinthető érvényesnek, amely biztosítja, hogy az y értékét visszahelyettesítve a 3.6-3.8 egyenletekbe minden C_i komponens értéke pozitív.

3.4.3.2 A hőmérsékletfüggő egyensúlyi állandó

A K paraméter elméleti értéke termodinamikai adatokból megbecsülhető a hőmérséklet függvényében. Ennek képlete:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^0}{R \cdot T}\right) \quad 3.10$$

$$\Delta_r G_2^0 = G_{\text{H}_2\text{O}}^0 + G_{\text{CO}}^0 - G_{\text{CO}_2}^0 - G_{\text{H}_2}^0 \quad 3.11$$

ahol $R=8,3145$ (J/(mol K)) az egyetemes gázállandó, T (K) a gázközeg abszolút hőmérséklete, $\Delta_r G_2^0$ (J/mol) az 3.4 reakciót kísérő standard moláris Gibbs energiaváltozás, G_i^0 (J/mol) az i gázkomponens standard képződési Gibbs energiája. Ez utóbbiakat Barin [112] kézikönyvéből véve a 3-6. táblázatban kerülnek összefoglalásra az adatok. Az 3-6. táblázatban megadott T függvényében ábrázolt $\Delta_r G_2^0$ pontokon keresztül a másodfokú polinom illeszthető jó közelítéssel, melyet behelyettesítve 3.11 egyenletbe a következő összefüggés adódik:

$$K \cong \exp\left(5,09 - \frac{4850}{T} - 5,80 \cdot 10^{-4} \cdot T\right) \quad 3.12$$

3-6. táblázat: K értékének számítása a 3.10, 3.11 egyenletek felhasználásával

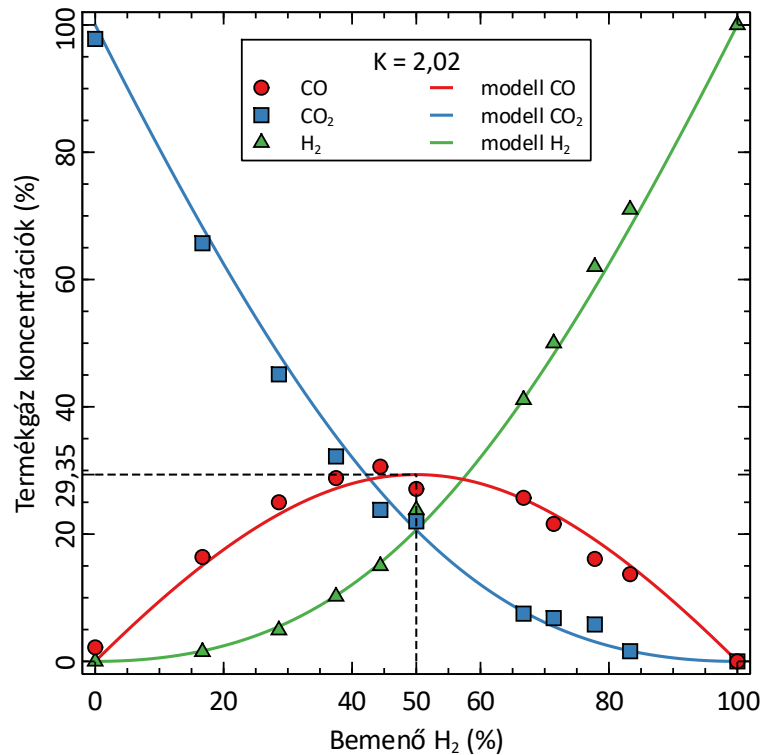
T (K)	$G^0_{\text{H}_2\text{O}}$ (kJ/mol)	G^0_{CO} (kJ/mol)	$G^0_{\text{CO}_2}$ (kJ/mol)	$G^0_{\text{H}_2^9}$ (kJ/mol)	$\Delta_r G_2^0$ (kJ/mol)	K (-)
300	-228,5	-137,3	-394,4	0	+28,2	$1,05 \cdot 10^{-5}$
600	-214,1	-164,5	-495,1	0	+16,5	0,0366
900	-198,2	-191,4	-395,7	0	+6,1	0,443
1200	-181,6	-217,8	-396,0	0	-3,4	1,41
1500	-161,6	-243,7	-396,2	0	-12,1	2,64
1800	-147,3	-269,2	-396,2	0	-20,3	3,88

3.4.3.3 A modell eredményei azonos hőmérséklet feltételezése esetén

Amennyiben 3-5. táblázatban felsorolt valamennyi kísérlet során állandó K (mely csak a hőmérséklettől függ) értéket feltételezünk, a modell a $K=2,02$ egyensúlyi állandóval adja a legjobb illeszkedést a kísérleti eredményekhez (3-11. ábra). A 3.12 egyenlet alapján az optimális $K=2,02$ érték $T=1345$ K hőmérsékleten adódik. Ebből következik, hogy ha a gázkeverék termikus és kémiai egyensúlyban volt, akkor jellemző hőmérséklete megközelítőleg 1345 K körül alakult, feltételezve, hogy a gáz összetétele

⁹ A hidrogén standard moláris képződési Gibbs-energiája nulla. Ez azért van, mert a hidrogén elemi állapotban van, és a standard képződési Gibbs-energia definíció szerint nulla minden elemre, standard körülmények között.

nem változott meg a mintavétel és a mérés közötti időszakban. Nyilvánvaló, hogy a 3.4 reakció részben visszafelé tolódott el, miközben a gáz a plazma forró pontjából a szobahőmérsékleten tartott mérőberendezéshez áramlott, ezért kijelenthető, hogy a plazma forró pontjában a molekulák hőmérséklete biztosan meghaladta az 1345 K értéket (~ 3 kK).



3-11. ábra: A 3.6-3.9 egyenletek alapján, $K=2,02$ értéket felhasználva számított egyensúlyi komponens-koncentrációk összehasonlítása a 3-5. táblázatban, az átalakított kísérleti pontokkal.

3.4.3.4 A modell eredményei eltérő hőmérséklet feltételezése esetén

A 3.4.3.3 fejezetben bemutatott modellel kapcsolatos probléma abban áll, hogy a CO-tartalomra vonatkozó modellgörbe szimmetrikus, amely a 3.4 reakció szimmetriájából, valamint a feltételezett azonos hőmérsékletből, azaz azonos K értékből adódik minden kísérlet esetében. Ezzel szemben a kísérleti adatok bizonyos mértékű aszimmetriát mutatnak (3-11. ábra). Továbbá megfigyelhető, hogy alacsony H_2 -bemeneti koncentráció mellett a kísérleti CO-kihozatal értékei a modellgörbe fölé helyezkednek el, míg magas H_2 -koncentráció esetén alatta. Mivel a mellékreakció, azaz a $CO_2 \rightarrow CO + 0,5 \cdot O_2$ csak elhanyagolható mértékben járul hozzá a CO képződéséhez, ez nem lehet felelős a megfigyelt aszimmetria kialakulásáért.

Feltételezhető, hogy a megfigyelt aszimmetria (3-11. ábra) oka a gáz térfogatáram növekedése állandó mikrohullámú teljesítmény mellett, tehát csökken az egy mól gázra bevitt moláris energia, ami a reaktorban alacsonyabb hőmérséklethez vezet. Ennek következtében a növekvő Q_{in} értékek a reaktorgáz hőmérsékletének csökkenését és ezáltal a CO kihozatal mérséklődését eredményezik.

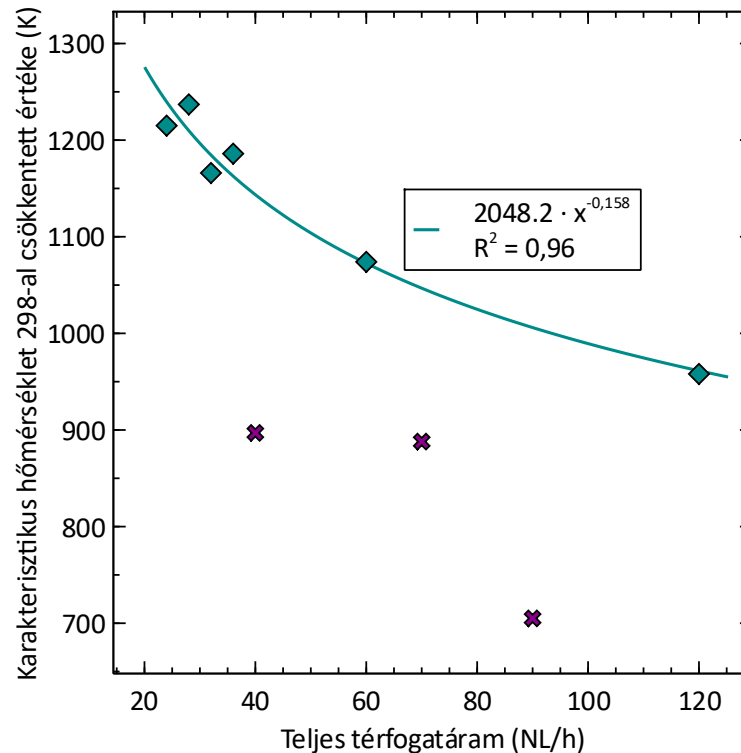
A feltételezés ellenőrzésére az egyes kísérletekre vonatkozóan külön-külön kiszámításra kerültek a K értékek a 3.5 egyenlet alapján (3-5. táblázat). Ezeket a K értékeket összevetve a 3.12 egyenlettel, meghatározhatók az adott kísérletekhez tartozó jellemző hőmérsékletek is (3-5. táblázat). A bemenő gáz teljes térfogatáramához tartozó jellemző hőmérsékletek alakulását a 3-12. ábra szemlélteti. Az adatok jelentős szórást mutatnak, ezért a legmegfelelőbb görbeillesztés meghatározása érdekében az alábbi algoritmus került alkalmazásra az illesztéshez használt adatpontok szűkítésére:

- A $T-298=a \cdot Q^b$ alakú görbe illesztése történt az adatokra. Az eltérések a következőképpen kerültek meghatározásra: $RES_i = |(T-298)_i - (T_{modell})_i|$, majd az adatpont, amelyhez a legnagyobb eltérés tartozott, kizárásra került az adatállományból.
- Ezután ismételt illesztés került elvégzésre a megmaradó pontokra.
- A reziduálisok újbóli kiértékelése után ismételten kizárásra került a legnagyobb eltérést mutató pont, továbbá ellenőrzésre került, hogy a korábban kizárt pontok reziduális értékei javultak-e és amennyiben igen, visszakerültek az adathalmazba.

Ez az iteratív eljárás addig folytatódott, amíg az illeszkedés determinációs együtthatója (R^2) el nem érte az előre meghatározott küszöbértéket, vagy amíg a kizárt pontok aránya el nem érte a megengedett határt. Az R^2 küszöbértéke utólagosan módosítható. Például, ha csak egy adatpont kizárása engedélyezett, akkor $R^2=0,72$; két pont kizárásával $R^2=0,8$; míg három pont kizárásával az $R^2=0,96$ értéket éri el. Ez utóbbi esetben az alábbi közelítő félempirikus összefüggés adódik (3-12. ábra):

$$T \cong \frac{2048}{Q_{in}^{0,158}} + 298 \quad 3.13$$

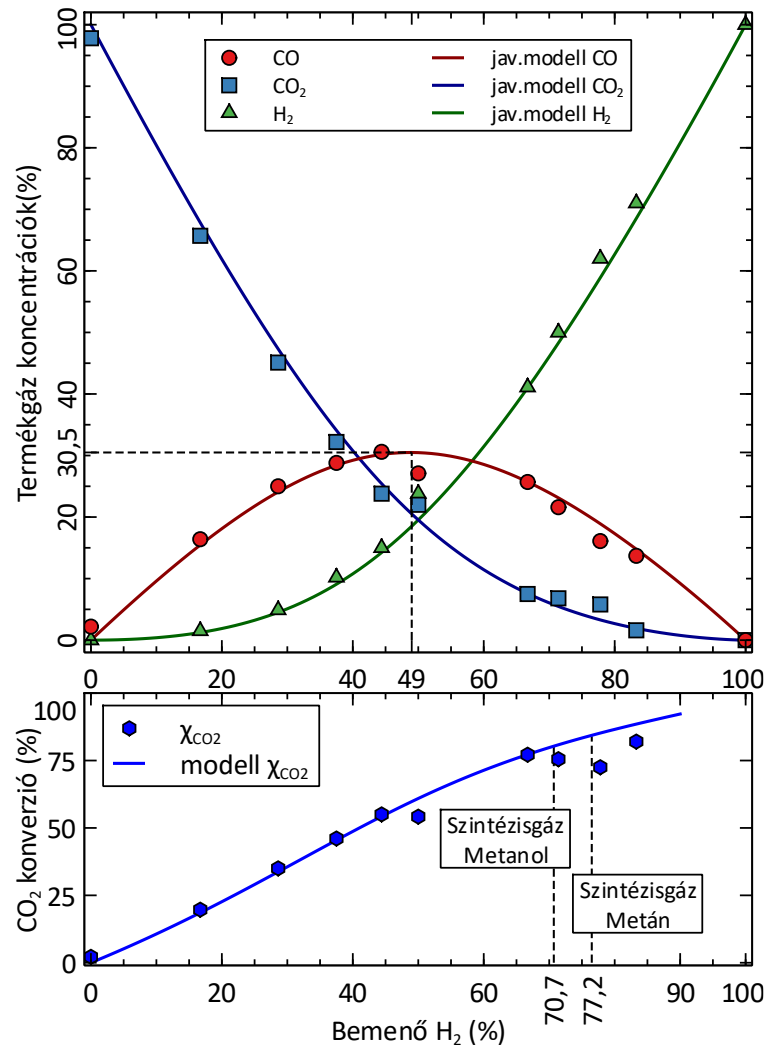
A 3.13 egyenletben szereplő 298 K-os additív konstans a határfeltétel teljesítését szolgálja arra az esetre, amikor $Q_{in} \rightarrow \infty$. Ilyen körülmények között az egyenlet által előrejelzett hőmérséklet 298 K-hez konvergál, nem pedig 0 K-hez.



3-12. ábra: A karakterisztikus hőmérséklet (298 K-nel csökkentett értéke) függése a bemeneti gáz teljes térfogatáramától. Az illesztésből kihagyott adatpontok kereszt jelöléssel vannak feltüntetve.

A 3.13 egyenlet 3.12 egyenletbe történő behelyettesítésével meghatározhatók a Q_{in} -függő K értékek. Ezen K értékek 3.9 egyenletbe való behelyettesítésével meghatározhatók a megfelelő y értékek. Az így kapott y értékek 3.6-3.8 egyenletekbe történő behelyettesítésével számítható ki a kiáramló gáz összetétele. A 3-13. ábra felső része a javított számított értékeket és a kísérleti adatok viszonyát mutatja. Megfigyelhető, hogy ez a továbbfejlesztett modell jobb egyezést mutat a kísérleti eredményekkel a korábban bemutatott modellhez képest (3-11. ábra). Továbbá a 3-13. ábra szerint modellgörbék aszimmetrikus lefutást mutatnak, hasonlóan a kísérleti eredményekhez, melynek oka a növekvő térfogatáram és konstans csatolt mikrohullámú teljesítmény miatt bekövetkező bevitt moláris energiacsökkenés. A CO kihozatal maximuma körülbelül 49% H_2 -bemeneti értéknél jelentkezik, amelyhez mintegy 30,5% CO kihozatal tartozik. Ezen kiáramló gáz ebben az esetben hasonló

menyiségű vízgőzt is tartalmaz. Amennyiben a vízgőz kondenzációval eltávolításra kerül a termékgázból, úgy a CO kihozatal maximuma körülbelül 43,6%-ra növekszik.



3-13. ábra: A felső ábrán a 3.6-3.9 egyenletek alapján számított egyensúlyi koncentrációk, a hőmérséklet és a K -értékek 3.13 és 3.12 egyenletek szerinti számolva és összevetve a 3-5. táblázatban, az átalakított kísérleti pontokkal. Az alsó ábrán a CO_2 -konverzió látható a 3.16 egyenlet alapján számítva. Az adatpontok a 3-5. táblázatból származnak, a folytonos vonal a 3.6-3.13 egyenletekből felépített modell alapján került meghatározásra. A függőleges szaggatott vonalak a 3.14 és 3.15 reakciókhoz tartozó eseteket jelölik.

3.4.3.5 A termékgáz vizsgálata szintézisgázként való alkalmazhatóság szempontjából

A 3.4 fejezetben bemutatott kísérleti célja annak megállapítása, hogy a termékgázban elérhető-e metán, vagy metanol szintéziséhez alkalmas gázkoncentráció. A metanol szintézise szintézisgázból 2:1 arányú $H_2:CO$ moláris arány mellett megy végbe az alábbi reakció szerint [52]:



A fent bemutatott kísérleti körülmények mellett a metanol-szintézishez szükséges optimális kiindulási komponens arány (2:1 H₂:CO) úgy érhető el, hogy a bemeneti gáz 70,7 mol% H₂-t és 29,3 mol% CO₂-ot tartalmaz (3-13. ábra). Ez a keverék, a vízgőz kondenzációját követően, a következő összetételű gázelegyet eredményezi: 60,0 mol% H₂+30,0 mol% CO+10,0 mol% CO₂. Ez a végső gázelegy átalakítható metanollá a 3.15 reakció szerint.

A metán szintézise szintézisgázból 3:1 moláris arányú H₂:CO mellett megy végbe az alábbi reakció szerint [52]:



A fent ismertetett kísérleti körülmények mellett a metánszintézishez szükséges optimális kiindulási komponens arány (3:1 H₂:CO) úgy érhető el, hogy a bemeneti gázelegy 77,2 mol% H₂ és 22,8 mol% CO₂ tartalmaz (3-13. ábra). Ez a keverék, a vízgőz kondenzációját követően, a következő összetételű gázelegyet eredményezi: 71,1 mol% H₂+23,7 mol% CO+5,2 mol% CO₂. Ez a végső gázelegy átalakítható metánná a 3.15 reakciónak megfelelően.

A fent bemutatott két szén-dioxid hasznosítás alternatív, karbon semleges (hidrogén, elektromos áram) módszer [124], illetve a hozzájuk kapcsolódó szén-dioxid konverzió is meghatározható. A szén-dioxid konverziót a 2.11 egyenlet definiálja. Mivel a bemeneti gáz kétkomponensű CO₂-H₂ keverék, az alábbi összefüggés érvényes: C_{CO2in}=100-C_{H2in}. Továbbá, a 3.4 reakció sztöchiometriája alapján fennáll a következő: C_{CO2in}-C_{CO2out}=C_{COout}. E két egyenletet a 2.11 egyenletbe behelyettesítve a következő végső alak nyerhető, amely közvetlenül alkalmas a számítások elvégzésére:

$$x_{\text{CO}_2} = 100 \cdot \frac{C_{\text{CO}(\text{out})}}{100 - C_{\text{H}_2(\text{in})}} \quad 3.16$$

ahol C_{COout} (mol%) a CO koncentrációja a kiáramló gázban, míg C_{H2in} (mol%) a H₂ koncentrációja a bemeneti gázban (3-5. táblázat). A szintézisgáz előállítását kísérő CO₂ konverzió a 3.14 és 3.15 reakciók esetében rendre 80,3%, illetve 84,8% (3-13. ábra).

3.4.4 Kontrollkísérlet, mikrohullám-indukált plazma nélkül

A fenti eredményeket tekintve kontrollkísérlet került elvégzésre, amelyben ugyanazok a gázok kerültek bejuttatásra egy csőkemencébe helyezett kvarccsőbe, $T=1273$ K (az alkalmazott estközön a maximális elérhető érték) hőmérsékletre felfűtve. A kísérlet paraméterei megegyeztek az 3-4. táblázatban szereplő beállításokkal, azonban sem mikrohullám-indukált plazma, sem katalizátor nem került alkalmazásra. Ennek eredményeként nem volt kimutatható változás a kiindulási gázösszetételben, vagyis a kiáramló gáz összetétele gyakorlatilag megegyezett a bemeneti gázéval. Ez alapján megállapítható, hogy a szintézisgáz képződése az előzőekben bemutatott kísérletek során kizárólag a mikrohullám-indukált plazmának volt köszönhető. Az, hogy mikrohullámú gerjesztés hiányában gyakorlatilag nem történik kölcsönhatás a CO_2 és H_2 molekulák között, azzal magyarázható, hogy ezen a viszonylag alacsony hőmérsékleten (kb. 1273 K) egyik komponens sem disszociál hő hatására, így a 3.4 reakció lejátszódásához nagy aktiválási energia szükséges. Ezzel szemben a mikrohullám-indukált plazmákban ezek a molekulák a nagy energiájú elektron ütközések során gerjesztett, ionizált állapotba kerülnek, és a részecskék kémiaiilag lényegesen aktívabbak, mint a semleges molekulák. Ennek következtében ugyanazon 3.4 reakció aktiválási energiája a plazmában jelentősen csökken, ami a reakciósebesség jelentős növekedéséhez vezet a kizárólag hővel aktivált rendszerhez képest.

3.5 Konklúziók

A disszertációban bemutatásra került a szén-dioxid plazma karakterisztikus görbéje. Az ehhez kapcsolódó számításokat (OES) mérések támasztották alá, amelyek alapján a plazmagáz hőmérséklete, az elektronok sűrűsége és hőmérséklete került kiszámításra. Ez a karakterisztikus görbe különösen hasznos a rendszertervezésben, mivel segítségével becsülhető a csatolás minősége, illetve a plazma által, a szokásos mikrohullámú frekvenciákon (0,915, 2,45, 5,8 GHz), elektron-semleges ütközések útján elnyelt fajlagos teljesítmény. A görbe elemzésével megállapítható, hogy az adott mikrohullámú frekvencia alkalmazásával szükséges-e a nyomás változtatása, figyelembe véve az ehhez kapcsolódó beruházási és működési költségeket. A CO_2 plazma esetében a nyomás csökkentése fokozza a mikrohullámú térből, egy 2,45 GHz-es magnetron által generált mezőből származó teljesítményelnyelés képességét az elektronütközéseken keresztül, ezáltal növelve a CO_2 átalakulását a plazmagáz hőmérséklete helyett.

A mikrohullám-indukált plazmával-segített $\text{CO}_2\text{-H}_2$ keverék plazma konverziója, mint magasabb hozzáadott értékű vegyület előállítására alkalmas módszer került ismertetésre. A bemutatott mérési eredmények és modell kapcsán a fordított víz-gáz reakció (RWGS) mikrohullám-indukált plazmával segített esete zajlik le. A CO_2 hasznosítás kapcsán az RWGS egy ígéretes lehetőség a gyakorlati alkalmazásra, a bemutatott speciális eset pedig aktívan kutatott [125].

4 Összefoglalás

Az emberiség egyik legnagyobb kihívása a következő évtizedekre a növekvő energiafelhasználás és károsanyag kibocsátás okozta globális klímaválság megoldása, melyben a légkörbe eddig került és jelenleg is növekvő szén-dioxid koncentráció kezelése kulcskérdés. A szén-dioxid menedzselésének nehézsége annak komplexitásában rejlik, hiszen a megoldás során gazdasági, társadalmi és technológiai tényezőket is figyelembe kell venni.

A disszertációban bemutatott kutatás célja a mikrohullám-indukált plazmával-segített szén-dioxid konverzió és a magasabb hozzáadott értékű vegyületek előállításának vizsgálata és optimalizálása, mint fenntartható megközelítés a szén-dioxid által jelentett globális kihívás kezelésére.

A plazma jellemzése főként optikai emissziós spektrométerrel történt, amely lehetővé tette a plazma állapotának és tulajdonságainak mélyreható vizsgálatát. Az elektronhőmérséklet és az elektronsűrűség mellett a plazmagáz hőmérséklet is mérésre és számításra került. Ezek a primer mérési eredmények alapozták meg a bemutatott plazmadiagnosztikát és optimalizációt.

Az értekezésben leírt egyik legjelentősebb eredmény a szén-dioxid plazma karakterisztikus görbéjének megalkotása. A görbe megmutatja, hogy milyen kapcsolat áll fenn az elektron-semleges részecskék ütközési gyakorisága és a plazmában ütközés útján elnyelt fajlagos teljesítmény között adott mikrohullámú gerjesztőfrekvencián. A bemutatott optimalizáció során a plazma több energiát képes felvenni a mikrohullámú térből, a csatolás javul, mely többlet energia szén-dioxid konverzióra fordítódik, ahelyett, hogy hővé alakulna, mely jelentősen növeli az energiahatékonyságot. Bemutatásra került, hogy a szén-dioxid plazma optimális nyomása 2,45 GHz mikrohullámú gerjesztőfrekvencián nagyságrendileg 0,1 bar, míg az optimális mikrohullámú frekvencia légköri nyomáson közelítőleg 20 GHz.

A szén-dioxid jelentette probléma megoldásában az egyik legnagyobb kihívást annak hatékony konverziója jelenti a magas energiaigénye miatt. A legmagasabb mért, tiszta szén-dioxid konverzió $46,4 \pm 2,3\%$ volt folyamatos, katalizátor nélküli üzemeltetés során egy egyenes tápvonalrendszerben, míg a legmagasabb energiahatékonyság érték

10,9±0,5% volt. Ezen eredmények rámutatnak arra, hogy a mikrohullám-indukált szén-dioxid plazma ígéretes a szén-dioxid konverzió esetében.

A kutatás során ismertetésre került a szén-dioxid hidrogénezésének plazmával-segített esete, amely célja szintézisgáz előállítása volt. Ez a gáz alapanyag lehet metán és metanol szintéziséhez, ami igazolja, hogy mikrohullám-indukált plazmával megvalósítható a szén-dioxid hasznosítás megújuló módon. A kísérleti eredményekre jól illeszkedő termodinamikai modell készült. A mérések alapján kijelenthető, hogy a katalizátor alkalmazása nélkül, pusztán a plazma hatékonyan csökkenti az aktivációs energia szükségletet a kémiai folyamathoz.

Az elvégzett kísérletek és az elemzések alapján ismertetésre került a mikrohullám-indukált plazma technológia alkalmazási lehetősége a dekarbonizációs stratégiákban. A technológia elektródanélküli jellege és az egyszerű hullámvezető kialakítás jelentős előnyt biztosít a skálázhatóság és a költséghatékonyság szempontjából. A disszertációban bemutatott eredmények azt igazolják, hogy a mikrohullám-indukált nem-termikus plazmatechnológia hatékony eszköz lehet a szén-dioxid konverzióra, különösen alacsony nyomáson, hiszen 2,45 GHz-nél nagyobb frekvenciájú, nagy teljesítményű mikrohullámú forrás korlátozottan érhető el. Az elemzések rávilágítottak arra, hogy a csökkentett nyomás elősegíti az plazma ütközés általi energiafelvételét, amely fokozza a konverzió hatékonyságát. Ezen felül a technológia katalizátor nélküli alkalmazása lehetővé teszi a folyamatos üzemeltetést, ami különösen ígéretes a fenntartható ipari alkalmazások szempontjából.

5 Új tudományos eredmények

A következőkben ismertetett mérési elrendezés (T-1. ábra) az 5.1. fejezetben tárgyalt tézisek elválaszthatatlan része; a tézisek érvényessége e feltételrendszer mellett áll fenn. Az elrendezés általános leírása a következő:

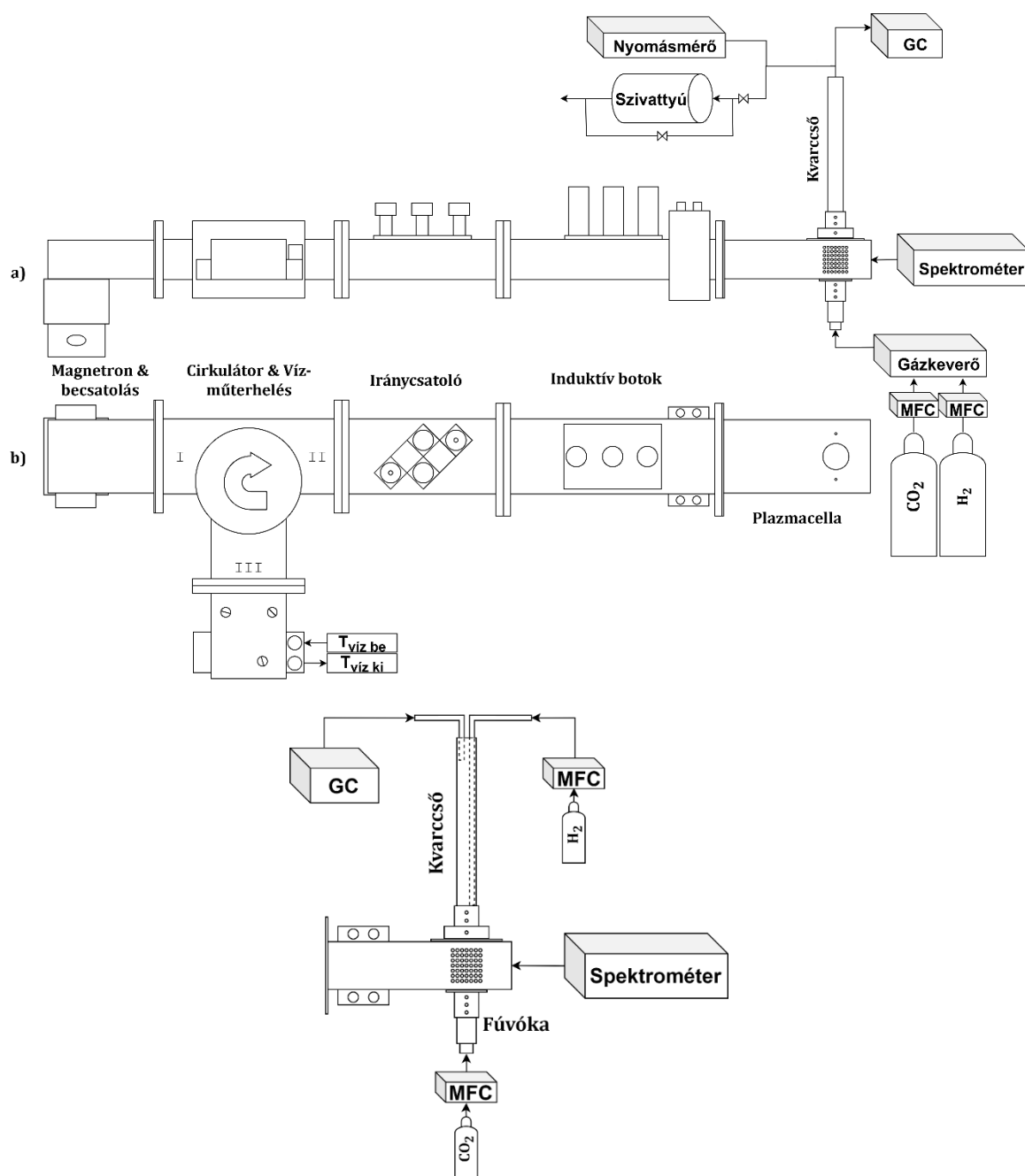
A mikrohullámú tápvonalrendszer a EIA standard szerinti WR340-es méret kismértékben módosított változata, mely téglalap keresztmetszetű, 86·43 mm-es belső méretekkel rendelkezik. A mérési elrendezés elemei közül a magnetron becsatoló tápvonalelem és a plazmacella saját tervezésű és gyártású, 2 mm-es vaslemezről készült, míg a cirkulátor, a víz műterhelés, az induktív botokból álló tápvonalelem, valamint az iránycsatoló alumíniumból készült.

A mikrohullám keltése egy 1,00 kW mikrohullámú teljesítmény leadására képes, 2,45 GHz névleges frekvenciájú, levegő hűtéses magnetronnal történt, mely folyamatos 75 m³/h légáramú ventilátorral került hűtésre. A magnetron fokozatmentes teljesítménybeállítása egy magnetron tápegységgel történt, mely 20-100% közötti teljesítményleadásra készíti a magnetront.

A plazmacella monomódusú (TE₀₁). A lezáró lemeztől $\lambda_g/4$ távolságra került kialakításra az alján és tetején egy-egy furat, ahol a fúvóka, valamint az ahhoz csatlakozó kvarccső (16 és 19 mm belső, illetve külső átmérő, 300 mm hossz), található, ahol λ_g a tápvonalon mérhető hullámhossz, mely jelen esetben 174 mm.

A kísérlethez használt gáz, vagy gázkeverék szabályozott formában egy gázkeverőn áthaladva egy több portos fúvókán keresztül került bejuttatásra a kvarccsőbe.

A kimenő gázkomponensek a kvarccső tetején kerültek mintavételezésre, a minták kiértékelése CP-CO_x kolonnával szerelt Agilent 490 micro GC gázkromatográfal történt. A spektrométer (HR4PRO-XR-ES) fényvezető szála a plazmacella hátlapján kialakított kémlelőnyílásokon keresztül tekintett be a mérőtérbe.



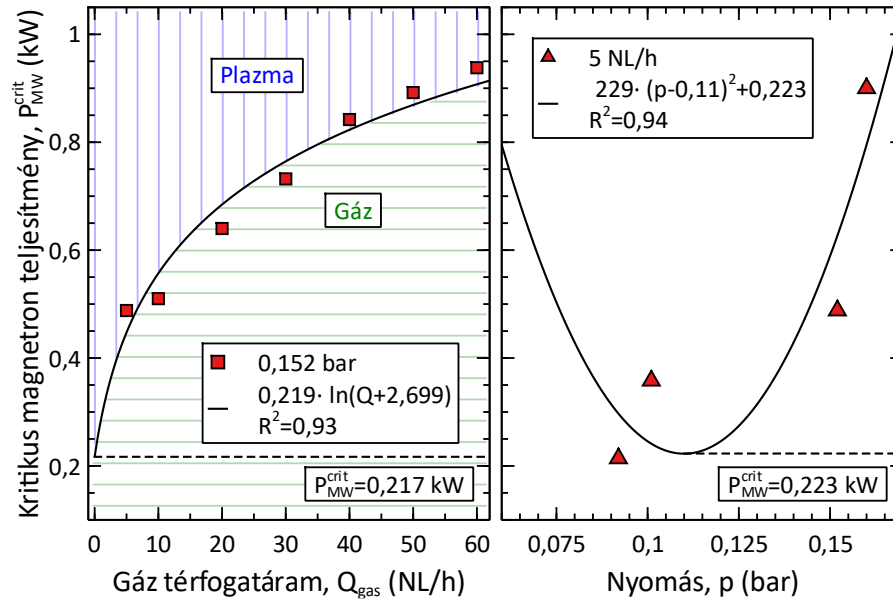
T-1. ábra: Mérési elrendezés, amin a 5.1 tézisek készültek

5.1 Tézisek megfogalmazása

1. Meghatároztam mikrohullám-indukált CO₂ plazma esetében a gáz-plazma állapotátmenethez szükséges minimális csatolt mikrohullámú teljesítményt 0,1, 0,152, 0,16 bar nyomások és 5-60 NL/h CO₂ térfogatáramtartomány esetében, valamint becslést adtam az optimális nyomásra (T-2. ábra) ami 0,11 bar-ra adódott 5 NL/h térfogatáram esetén. Rögzített gáznyomás esetén a plazmaállapot eléréséhez szükséges minimális magnetron teljesítmény nő a CO₂ gáz

térfogatáramával, melyet méréssel igazoltam és 0,152 bar nyomáson az összefüggés T.1 képlet szerint alakul.

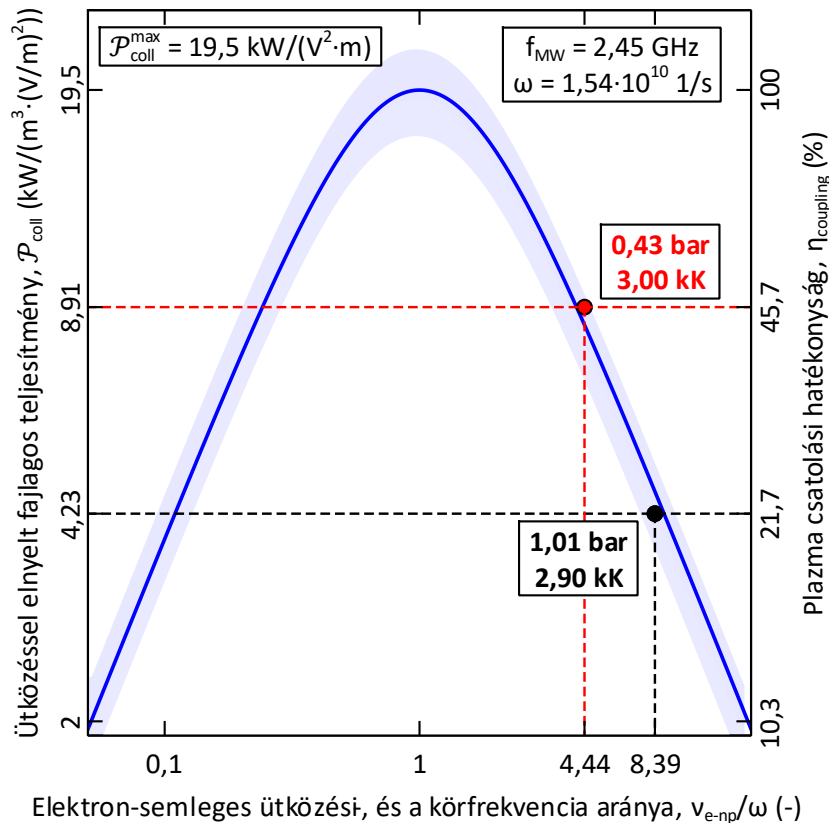
$$P_{MW}^{crit} = 0,219 \cdot \ln(Q_{gas} + 2,699) \quad T.1$$



T-2. ábra: CO₂ plazma létrehozásához szükséges mikrohullámú teljesítmény és 0,152 bar gáznyomás mellett, azaz a CO₂ állapotdiagramja (bal), és 5 NL/h térfogatáram mellett mért kritikus magnetron teljesítmény függése a gáz nyomásától (jobb).

2. Meghatároztam a CO₂ plazma karakterisztikus görbét (T-3. ábra), mely görbe nyomásfüggetlen, és alkalmas a mikrohullám-indukált CO₂ plazma csatolási hatékonyságának meghatározására adott mikrohullámú gerjesztőfrekvencián, valamint méréssel, légköri (1,01 bar) és csökkentett (0,43 bar) nyomáson meghatároztam a csatolási hatékonyságot (21,7 és 45,7 %).

- A CO₂ plazma karakterisztikus görbéje alapján becslést adtam az optimális mikrohullámú gerjesztő frekvenciára (20 GHz) légköri nyomású CO₂ plazma esetében.
- A CO₂ plazma karakterisztikus görbéje alapján becslést adtam az optimális nyomásra (0,1 bar) 2,45 GHz mikrohullámú gerjesztőfrekvencia mellett. Ez az érték egy nagyságrendbe esik az 1. tételben adott becsléssel, mely 0,11 bar-ra adódott (T-2. ábra).



T-3. ábra: Az elektron–semleges ütközések által elnyelt fajlagos teljesítmény függése az elektron-semleges ütközési gyakoriság és a mikrohullámú gerjesztés körfrekvencia arányától, azaz a CO_2 plazma karakterisztikus görbéje

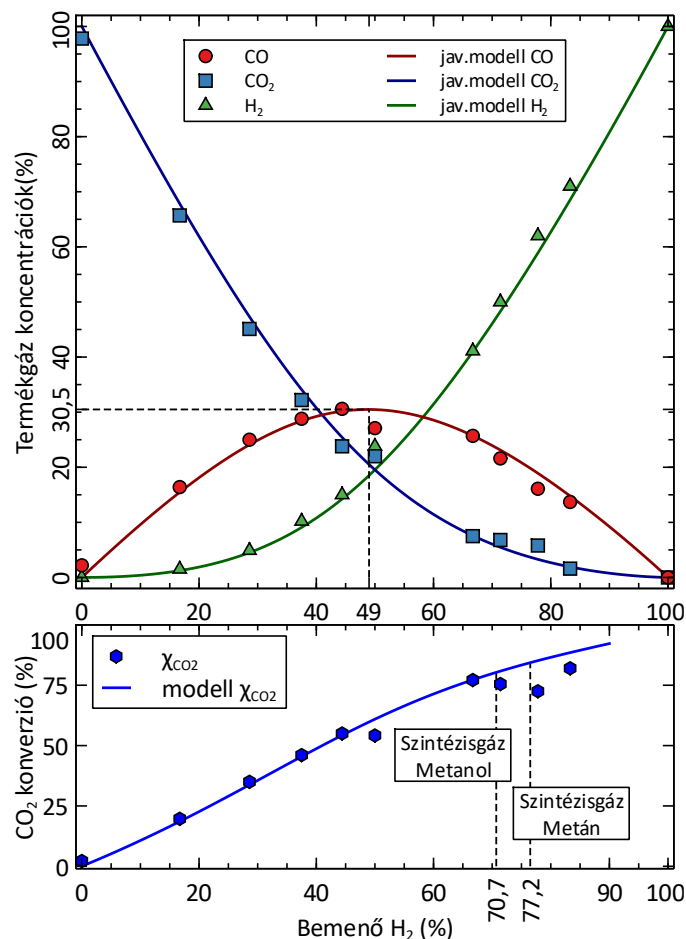
3. Méréssel igazoltam, hogy mikrohullám-indukált CO_2 -plazmában a CO_2 konverzió a nyomás csökkentésével nő.

- a. Méréseim során maximálisan 46,4% CO_2 konverziót mértem, 5,00 NL/h bemenő CO_2 térfogatáram és 14,5 MJ/mol mikrohullámú energiabevitel mellett, 80,0 mbar gáz nyomáson, mely ismereteim szerint a legmagasabb mért érték az irodalomban egyenes tápvonalrendszeren, axiális gázbevezetés mellett.
- b. Méréssel bizonyítottam, hogy miközben a CO_2 -plazma a nyomás csökkentésével több energiát képes felvenni az elektromágneses térből, tehát amíg a szén-dioxid plazma által ütközéssel elnyelt fajlagos teljesítmény ($\mathcal{P}_{\text{coll}}$) 2,1-szeresére nő 0,43 bar nyomáson a légköri nyomáshoz képest, addig a plazmagáz hőmérséklete csupán 3,4%-kal nő, de a CO_2 -konverzió 3-4-szeresére nő, tehát a többletenergia a konverzióra fordítódik (T-3. ábra).

4. Mikrohullám-indukált, állandó térfogatáramú CO₂ plazmára fűjt növekvő térfogatáramú H₂ gáz segítségével, katalizátor nélkül állítottam elő metán- és metanol-szintézisre alkalmas szintézisgázt. Kontrollkísérletek igazolták, hogy mikrohullámú gerjesztés hiányában nem megy végbe kémiai átalakulás; a plazma aktiválja a folyamatot. A mért összetételekre jól illeszkedő termodinamikai modellt dolgoztam ki (T-4. ábra), amely a fordított víz-gáz reakció (RWGS) egyensúlyára épül (T.2):

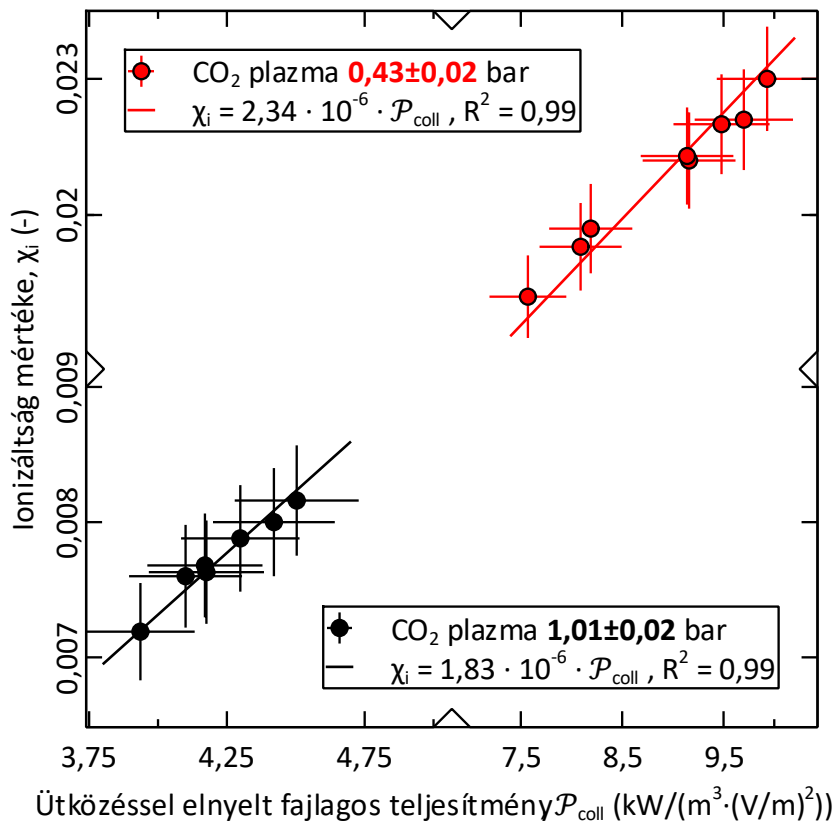


A modell figyelembe veszi, hogy növekvő térfogatáram és állandó csatolt mikrohullámú teljesítmény mellett csökken a karakterisztikus hőmérséklet, ami természetes módon magyarázza a kísérleti pontok aszimmetriáját.



T-4. ábra: A felső ábrán a kísérleti pontokra jól illeszkedő termodinamikai modell látható. Az alsó ábrán a CO₂-konverzió látható, illetve azokat az eseteket, ahol termékgáz koncentráció metán- és metanol-szintézisre alkalmas szintézisgáz.

5. Pontosítottam az irodalomban azt az állítást, mely szerint CO_2 plazma esetén a nyomás csökkenésével nő az ionizáltság mértéke [126], úgy, hogy CO_2 plazma esetében a nyomás csökkenésével azért nő az ionizáltság mértéke, mert a plazma többlet energiát képes az elektron-semleges részecskék ütközése útján felvenni az elektromágneses térből, vagyis javul a CO_2 plazma csatolása. A CO_2 plazma esetében az ionizáltság mértéke lineárisan nő az ütközés útján elnyelt fajlagos teljesítmény növekedésével (P_{coll}). Az állításomat méréssel támasztottam alá 0,43 bar, és légköri nyomáson (T-5. ábra).



T-5. ábra: A CO_2 plazma ionizáltság mértékének alakulása az elektron-semleges ütközés által okozott fajlagos teljesítményelnyelés függvényében légköri (bal alsó fekete adatok) és csökkentett nyomás (jobb felső piros adatok) esetében.

Summary

One of the greatest challenges humanity will face in the coming decades is addressing the global climate crisis caused by increasing energy consumption and greenhouse gas emissions, with the critical issue of managing rising concentration of carbon dioxide in the atmosphere. The difficulty of this challenge lies in its complexity, as economic, social, and technological factors must be considered in finding a solution.

The research presented in this dissertation aims to explore and optimize microwave-induced plasma-assisted carbon dioxide conversion and the production of higher value compounds as a sustainable approach to deal with the global challenge caused by carbon dioxide emissions. The characterization of the plasma was primarily conducted using optical emission spectroscopy, allowing in-depth examination of the plasma state and its properties. Measurements and calculations were carried out for electron temperature, electron number density, and plasma gas temperature. These primary measurement results formed the foundation for the presented plasma diagnostics and optimization.

One of the most significant outcomes described in the dissertation is the introduction of the characteristic curve for carbon dioxide plasma. This curve illustrates the relationship between the collision frequency of electron-neutral particles and the specific power absorbed by collisions in the plasma at a given microwave excitation frequency. During the optimization, it was demonstrated that the plasma can absorb more energy from the microwave field, improving coupling, and this additional energy is directed toward carbon dioxide conversion rather than heat dissipation, significantly enhancing energy efficiency. It was shown that the optimal pressure at a 2.45 GHz microwave excitation frequency is approximately 0.1 bar, while the optimal microwave frequency at atmospheric pressure is around 20 GHz.

One of the greatest challenges in carbon dioxide conversion is its high energy demand. The highest measured pure carbon dioxide conversion was $46.4 \pm 2.3\%$ under continuous, catalyst-free operation in a straight waveguide system, while the highest recorded energy efficiency was $10.9 \pm 0.5\%$. These findings highlight that microwave-induced carbon dioxide plasma is a promising approach for carbon dioxide conversion.

The research also examined plasma-assisted carbon dioxide hydrogenation aimed at producing synthesis gas. This generated syngas may serve as a precursor for the synthesis of methane and methanol, thereby demonstrating that the utilization of carbon dioxide can be sustainably achieved via microwave-induced plasma. Furthermore, a thermodynamic model closely matching the experimental results was developed. Based on the experimental data (including control experiment), it can be concluded that the plasma itself effectively reduce the activation energy of the chemical process without the need for an external catalyst.

The conducted experiments and analyses presented the potential applications of microwave-induced plasma technology in decarbonization strategies. The electrode-free nature of the technology and the simple waveguide design provide significant advantages in terms of scalability and cost-effectiveness. The results demonstrated in the dissertation validate that microwave-induced non-thermal plasma technology can be an effective tool for carbon dioxide conversion, particularly at low pressure, given that high-power microwave sources with frequencies above 2.45 GHz are limited. The analyses revealed that reduced pressure promotes energy absorption through collisions in the plasma, enhancing conversion efficiency. Furthermore, the technology's catalyst-free application allows for continuous operation, making it particularly promising for sustainable industrial applications.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném kifejezni legmélyebb hálámat mindazoknak, akik támogattak és segítettek abban, hogy a jelen disszertáció megszülethessen.

Különösen szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Dobó Zsoltnak és Prof. Dr. Kaptay Györgynek, akik folyamatos iránymutatásukkal és önzetlen segítségükkel végig kísérték ezen az úton. Hálás vagyok mentoromnak, Dr. Slezsák Istvánnak, aki szakmai fejlődésemet elindította, és hozzájárult ahhoz, hogy az a szakember lehessen, aki ma vagyok.

Köszönettel tartozom az Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet kollégáinak a mérések során nyújtott segítségért, továbbá kifejezem hálámat Dr. Kovács Helga intézetigazgatóasszonynak és Prof. Dr. Mertinger Valéria professzorasszonynak, a doktori iskola vezetőjének a folyamatos támogatásért. Kiemelten hálás vagyok Tóth Csenge Emesének, akinek kitartó segítsége és munkája nagyban hozzájárult a mérések sikeréhez.

Köszönöm az Innovációs Laboratórium Kft.-nek, hogy biztosították a mikrohullámú mérőeszközöket és a tápvonal-elemeket. Jelen kutatás az EnergoSAVE c. projekt, pályázati azonosító: 2020-1.1.2-PIACI-KFI-2020-00074 pénzügyi támogatásával valósulhatott meg, amelyért szintén hálás vagyok.

Végül, szívből köszönöm feleségemnek és gyermekeimnek a végtelen türelmet és azt, hogy szerető, támogató otthont teremtettek számomra.

Ezt a disszertációt szüleimnek ajánlom.

Értekezés témájával összefüggő közlemények

Nemzetközi rangos folyóiratcikkek

- (1) B.P. Kiss, C.E. Tóth, I. Slezsák, G. Kaptay, Z. Dobó, Experimental Study on Microwave-Induced Plasma-Assisted Premixed Methane-Air Combustion, IEEE Transactions on Plasma Science 52 (2024) 319–327. (Q2)
- (2) B.P. Kiss, C.E. Toth, I. Slezsak, Z. Dobo, G. Kaptay, Carbon dioxide conversion and characterization of microwave-induced plasma, Front Chem Sci Eng 19 (2025) 58. (Q1)
- (3) B.P. Kiss, G. Kaptay, Z. Dobo, Investigation of microwave-induced nitrogen-oxygen plasma for nitrogen fixation, Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol 19 (2025) 1016–1025. (Q3)
- (4) B. P. Kiss, Z. Dobó, G. Kaptay, Green Reverse Water Gas Shift Reaction Achieved by Microwave-Induced Plasma. *Green Chemistry Letters And Reviews*. (2025). (közlésre elfogadva) (Q1)

Folyóiratcikkek

- (1) Kiss Balázs Péter, Gázláng és a mikrohullámú tér kölcsönhatása: irodalmi áttekintés. *Doktorandusz almanach*. 1, 203–209 (2022).
- (2) B. P. Kiss, Szén-dioxid hasznosítás mikrohullám-indukált plazmával: irodalmi áttekintés. *Doktorandusz almanach*. 1, 198-208 (2023).
- (3) Kiss Balázs Péter, Mikrohullám-indukált nitrogén-oxigén plazma, mint a nitrogén megkötés megújuló alternatívája: irodalmi áttekintés. *Doktorandusz almanach*. 1, 84-90 (2024).

Egyéb konferencia előadások, poszterek

- (1) B. P. Kiss, Zs. Dobó, Gy. Kaptay, Experimental study on microwave induced plasma-assisted methane-air combustion in 8. MÉB Égéstudományi Konferencia 2022, <https://www.combustioninstitute.hu/MEBconferences/8MEBconference.html>
- (2) B. P. Kiss, Zs. Dobó, Gy. Kaptay, Microwave-induced plasma-assisted CO₂ disintegration in 26. Tavaszi Szél Konferencia 2023, https://dosz.hu/rendezveny/tavaszi_szel_konferencia_2023

- (3) B. P. Kiss, Zs. Dobó, Gy. Kaptay, Microwave-induced plasma-assisted disintegration enhancement of CO₂ by premixing it with CH₄ or H₂ in 26. *Tavaszi Szél Konferencia 2023*, https://dosz.hu/rendezveny/tavaszi_szel_konferencia_2023
- (4) Kiss Balázs Péter, Szén-dioxid hasznosítás mikrohullám-indukált plazmával in 9. *MÉB Égéstudományi Konferencia 2023*, <https://www.combustioninstitute.hu/MEBconferences/9MEBconference.html>

Irodalomjegyzék

- [1] UNFCCC, Kyoto Protocol - Targets for the first commitment period, (n.d.). <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-kyoto-protocol/what-is-the-kyoto-protocol/kyoto-protocol-targets-for-the-first-commitment-period> (accessed December 23, 2022).
- [2] Our World in Data, CO₂ and Greenhouse Gas Emissions, (n.d.). <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions> (accessed December 14, 2023).
- [3] NASA, The relentless rise of carbon dioxide, (n.d.). https://climate.nasa.gov/climate_resources/24/graphic-the-relentless-rise-of-carbon-dioxide/ (accessed December 14, 2023).
- [4] Average monthly carbon dioxide (CO₂) levels in the atmosphere worldwide from 1990 to 2024, (n.d.). <https://www.statista.com/statistics/1091999/atmospheric-concentration-of-co2-historic/> (accessed May 25, 2024).
- [5] UNFCCC, The Paris Agreement, (n.d.). <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement> (accessed May 21, 2024).
- [6] W. Steffen, W. Broadgate, L. Deutsch, O. Gaffney, C. Ludwig, The trajectory of the Anthropocene: The Great Acceleration, *The Anthropocene Review* 2 (2015) 81–98. <https://doi.org/10.1177/2053019614564785>.
- [7] J.W. Erisman, M.A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont, W. Winiwarter, How a century of ammonia synthesis changed the world, *Nat Geosci* 1 (2008) 636–639. <https://doi.org/10.1038/ngeo325>.
- [8] V. Smil, *Enriching the Earth*, The MIT Press, 2000. <https://doi.org/10.7551/mitpress/2767.001.0001>.
- [9] Z. Pogátsa, *Fenntartható gazdaság vagy társadalmi összeomlás*, Kossuth Kiadó, 2023.
- [10] Our World in Data, Global primary energy consumption by source, (n.d.). <https://ourworldindata.org/grapher/global-energy-substitution> (accessed December 14, 2023).

- [11] V. Smil, Harvesting the Biosphere: The Human Impact, *Popul Dev Rev* 37 (2011) 613–636. <https://doi.org/10.1111/j.1728-4457.2011.00450.x>.
- [12] Breakdown of carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions by sector - Our World in Data, (n.d.). <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector> (accessed October 10, 2024).
- [13] A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A.A. Rownaghi, F. Rezaei, Carbon Capture and Utilization Update, *Energy Technology* 5 (2017) 834–849. <https://doi.org/10.1002/ente.201600747>.
- [14] F.M. Baena-Moreno, M. Rodríguez-Galán, F. Vega, B. Alonso-Fariñas, L.F. Vilches Arenas, B. Navarrete, Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 41 (2019) 1403–1433. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1548518>.
- [15] Carbon capture, use and storage, (n.d.). https://climate.ec.europa.eu/eu-action/carbon-capture-use-and-storage_en (accessed June 14, 2023).
- [16] E.I. Koytsoumpa, C. Bergins, T. Buddenberg, S. Wu, Ó. Sigurbjörnsson, K.C. Tran, E. Kakaras, The Challenge of Energy Storage in Europe: Focus on Power to Fuel, *J Energy Resour Technol* 138 (2016). <https://doi.org/10.1115/1.4032544>.
- [17] D. Damiani, J. Litynski, H. Mcilvried, D.M. Vikara, R. Srivastava, The US Department of Energy's R&D program to reduce greenhouse gas emissions through beneficial uses, (2011). <https://www.semanticscholar.org/paper/The-US-Department-of-Energy's-R%26D-program-to-reduce-Damiani-Litynski/d28fe7e397d931167f3aaa38cd35a3d65240ba56> (accessed June 16, 2023).
- [18] A. George, B. Shen, M. Craven, Y. Wang, D. Kang, C. Wu, X. Tu, A Review of Non-Thermal Plasma Technology: A novel solution for CO₂ conversion and utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 135 (2021) 109702. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109702>.
- [19] European Court of Auditors., Demonstrating carbon capture and storage and innovative renewables at commercial scale in the EU: intended progress not achieved in the past decade. Special report No 24, 2018., (2018).

- <https://op.europa.eu/webpub/eca/special-reports/climate-action-24-2018/en/> (accessed February 10, 2023).
- [20] W. Crookes, On radiant matter, J Franklin Inst 108 (1879) 305–316. [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(79\)90319-3](https://doi.org/10.1016/0016-0032(79)90319-3).
- [21] I. Langmuir, Oscillations in Ionized Gases, Proceedings of the National Academy of Sciences 14 (1928) 627–637. <https://doi.org/10.1073/pnas.14.8.627>.
- [22] A. Dinklage, T. Klinger, G. Marx, L. Schweikhard, eds., Plasma Physics, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005. <https://doi.org/10.1007/b103882>.
- [23] M. Leins, Development and Spectroscopic Investigation of a Microwave Plasma Source for the Decomposition of Waste Gases, PhD Thesis (2010). <https://doi.org/10.18419/opus-1873>.
- [24] Z. Donkó, ALACSONY HŐMÉRSÉKLETŰ PLAZMAFIZIKA, (2019). http://plasma.szfk.kfki.hu/~zoli/plazmafizika_2019/donko_plazma_2019_8.pdf (accessed December 8, 2021).
- [25] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/0471724254>.
- [26] U.S. Inan, M. Gołkowski, Principles of Plasma Physics for Engineers and Scientists, Cambridge University Press, 2011.
- [27] M.I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, Thermal Plasmas, Springer US, Boston, MA, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1337-1>.
- [28] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, Spectrochim Acta Part B At Spectrosc 61 (2006) 2–30. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.003>.
- [29] N. Bohr, I. *On the constitution of atoms and molecules*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 26 (1913) 1–25. <https://doi.org/10.1080/14786441308634955>.
- [30] H.R. Griem, Principles of Plasma Spectroscopy, Cambridge University Press, 1997. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524578>.

- [31] B. Seesahai, Plasma Temperature Measurements in the Context of Spectral Interference, 2016. <https://stars.library.ucf.edu/honorstheses/140> (accessed July 19, 2022).
- [32] P.J. Bruggeman, N. Sadeghi, D.C. Schram, V. Linss, Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review, *Plasma Sources Sci Technol* 23 (2014) 023001. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/2/023001>.
- [33] A. Macdonald, High-Frequency Breakdown in Air at High Altitudes, *Proceedings of the IRE* 47 (1959) 436–441. <https://doi.org/10.1109/JRPROC.1959.287180>.
- [34] A. Bogaerts, G. Centi, Plasma Technology for CO₂ Conversion: A Personal Perspective on Prospects and Gaps, *Front Energy Res* 8 (2020). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00111>.
- [35] R. Snoeckx, A. Bogaerts, Plasma technology – a novel solution for CO₂ conversion?, *Chem Soc Rev* 46 (2017) 5805–5863. <https://doi.org/10.1039/C6CS00066E>.
- [36] A. Bogaerts, E.C. Neyts, Plasma Technology: An Emerging Technology for Energy Storage, *ACS Energy Lett* 3 (2018) 1013–1027. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00184>.
- [37] M.J. Palys, P. Daoutidis, Power-to-X: A review and perspective, *Comput Chem Eng* 165 (2022) 107948. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107948>.
- [38] J. Sun, Z. Qu, Y. Gao, T. Li, J. Hong, T. Zhang, R. Zhou, D. Liu, X. Tu, G. Chen, V. Brüser, K.-D. Weltmann, D. Mei, Z. Fang, A. Borrás, A. Barranco, S. Xu, C. Ma, L. Dou, S. Zhang, T. Shao, G. Chen, D. Liu, X. Lu, Z. Bo, W.-H. Chiang, K. Vasilev, M. Keidar, A. Nikiforov, A.R. Jalili, P.J. Cullen, L. Dai, V. Hessel, A. Bogaerts, A.B. Murphy, R. Zhou, K. (Ken) Ostrikov, Plasma power-to-X (PP2X): status and opportunities for non-thermal plasma technologies, *J Phys D Appl Phys* 57 (2024) 503002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad7bc4>.
- [39] G. Spazzafumo, ed., *Power to Fuel*, Elsevier, 2021. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-05035-2>.

- [40] K. Ghaib, F.-Z. Ben-Fares, Power-to-Methane: A state-of-the-art review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 433–446. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.004>.
- [41] “Power to methanol” project announced by Inovyn, (n.d.). <https://www.chemengonline.com/new-power-to-methanol-project-announced-by-inovyn/?printmode=1> (accessed April 8, 2023).
- [42] S. Halbrügge, P. Heess, P. Schott, M. Weibelzahl, Negative electricity prices as a signal for lacking flexibility? On the effects of demand flexibility on electricity prices, *International Journal of Energy Sector Management* 18 (2024) 596–616. <https://doi.org/10.1108/IJESM-12-2021-0005>.
- [43] H. Zhu, Y. Huang, S. Yin, W. Zhang, Microwave plasma setups for CO₂ conversion: A mini-review, *Green Energy and Resources* 2 (2024) 100061. <https://doi.org/10.1016/j.gerr.2024.100061>.
- [44] M. Leins, S. Gaiser, A. Schulz, M. Walker, U. Schumacher, T. Hirth, How to Ignite an Atmospheric Pressure Microwave Plasma Torch without Any Additional Igniters., *J Vis Exp* 2015–98 (2015) e52816-(12). <https://doi.org/10.3791/52816>.
- [45] J.F. de la Fuente, A.A. Kiss, M.T. Radoiu, G.D. Stefanidis, Microwave plasma emerging technologies for chemical processes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 92 (2017) 2495–2505. <https://doi.org/10.1002/jctb.5205>.
- [46] H.S. Kwak, H.S. Uhm, Y.C. Hong, E.H. Choi, Disintegration of Carbon Dioxide Molecules in a Microwave Plasma Torch, *Sci Rep* 5 (2015) 18436. <https://doi.org/10.1038/srep18436>.
- [47] A. Bogaerts, T. Kozák, K. van Laer, R. Snoeckx, Plasma-based conversion of CO₂ : current status and future challenges, *Faraday Discuss* 183 (2015) 217–232. <https://doi.org/10.1039/C5FD00053J>.
- [48] A. Fridman, *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, 2008. <https://doi.org/10.1017/CB09780511546075>.

- [49] T. Kozák, A. Bogaerts, Splitting of CO₂ by vibrational excitation in non-equilibrium plasmas: a reaction kinetics model, *Plasma Sources Sci Technol* 23 (2014) 045004. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/4/045004>.
- [50] Y. Qin, G. Niu, X. Wang, D. Luo, Y. Duan, Status of CO₂ conversion using microwave plasma, *Journal of CO₂ Utilization* 28 (2018) 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.10.003>.
- [51] M.Y. Ong, S. Nomanbhay, F. Kusumo, P.L. Show, Application of microwave plasma technology to convert carbon dioxide (CO₂) into high value products: A review, *J Clean Prod* 336 (2022) 130447. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130447>.
- [52] P.M. Maitlis, A. de Klerk, eds., *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*, Wiley, 2013. <https://doi.org/10.1002/9783527656837>.
- [53] B. Wanten, R. Vertongen, R. De Meyer, A. Bogaerts, Plasma-based CO₂ conversion: How to correctly analyze the performance?, *Journal of Energy Chemistry* 86 (2023) 180–196. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.07.005>.
- [54] V.D. Rusanov, A.A. Fridman, G. V Sholin, The physics of a chemically active plasma with nonequilibrium vibrational excitation of molecules, *Soviet Physics Uspekhi* 24 (1981) 447–474. <https://doi.org/10.1070/PU1981v024n06ABEH004884>.
- [55] R.I. Azizov, A.K. Vakar, V.K. Zhivotov, M.F. Krotov, O.A. Zinovev, B. V. Potapkin, A.A. Rusanov, V.D. Rusanov, A.A. Fridman, Nonequilibrium plasmachemical process of CO₂ decomposition in a supersonic microwave discharge, *Akademiia Nauk SSSR Doklady* 271 (1983) 94–98. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1983DoSSR.271...94A> (accessed June 16, 2023).
- [56] K. Wiegers, A. Schulz, M. Walker, G.E.M. Tovar, Determination of the Conversion and Efficiency for CO₂ in an Atmospheric Pressure Microwave Plasma Torch, *Chemie Ingenieur Technik* 94 (2022) 299–308. <https://doi.org/10.1002/cite.202100149>.
- [57] C.M. Mitsingas, R. Rajasegar, S. Hammack, H. Do, T. Lee, High Energy Efficiency Plasma Conversion of CO₂ at Atmospheric Pressure Using a Direct-Coupled

- Microwave Plasma System, IEEE Transactions on Plasma Science 44 (2016) 651–656. <https://doi.org/10.1109/TPS.2016.2531641>.
- [58] G.J. van Rooij, D.C.M. van den Bekerom, N. den Harder, T. Minea, G. Berden, W.A. Bongers, R. Engeln, M.F. Graswinckel, E. Zoethout, M.C.M. van de Sanden, Taming microwave plasma to beat thermodynamics in CO₂ dissociation, Faraday Discuss 183 (2015) 233–248. <https://doi.org/10.1039/C5FD00045A>.
- [59] W. Bongers, H. Bouwmeester, B. Wolf, F. Peeters, S. Welzel, D. van den Bekerom, N. den Harder, A. Goede, M. Graswinckel, P.W. Groen, J. Kopecki, M. Leins, G. van Rooij, A. Schulz, M. Walker, R. van de Sanden, Plasma-driven dissociation of CO₂ for fuel synthesis, Plasma Processes and Polymers 14 (2017) 1600126. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600126>.
- [60] G. Chen, R. Snyders, N. Britun, CO₂ conversion using catalyst-free and catalyst-assisted plasma-processes: Recent progress and understanding, Journal of CO₂ Utilization 49 (2021) 101557. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101557>.
- [61] L.F. Spencer, A.D. Gallimore, CO₂ dissociation in an atmospheric pressure plasma/catalyst system: a study of efficiency, Plasma Sources Sci Technol 22 (2012) 015019. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/22/1/015019>.
- [62] A. Salden, M. Budde, C.A. Garcia-Soto, O. Biondo, J. Barauna, M. Faedda, B. Musig, C. Fromentin, M. Nguyen-Quang, H. Philpott, G. Hasrack, D. Aceto, Y. Cai, F.A. Jury, A. Bogaerts, P. Da Costa, R. Engeln, M.E. Gálvez, T. Gans, T. Garcia, V. Guerra, C. Henriques, M. Motak, M.V. Navarro, V.I. Parvulescu, G. Van Rooij, B. Samojeden, A. Sobota, P. Tosi, X. Tu, O. Guaitella, Meta-analysis of CO₂ conversion, energy efficiency, and other performance data of plasma-catalysis reactors with the open access PIONEER database, Journal of Energy Chemistry 86 (2023) 318–342. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.07.022>.
- [63] A. Hecimovic, C.K. Kiefer, A. Meindl, R. Antunes, U. Fantz, Fast gas quenching of microwave plasma effluent for enhanced CO₂ conversion, Journal of CO₂ Utilization 71 (2023) 102473. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102473>.
- [64] C.K. Kiefer, R. Antunes, A. Hecimovic, A. Meindl, U. Fantz, CO₂ dissociation using a lab-scale microwave plasma torch: An experimental study in view of industrial

- application, Chemical Engineering Journal 481 (2024) 148326. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148326>.
- [65] F.A. D'Isa, E.A.D. Carbone, A. Hecimovic, U. Fantz, Performance analysis of a 2.45 GHz microwave plasma torch for CO₂ decomposition in gas swirl configuration, Plasma Sources Sci Technol 29 (2020) 105009. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abaa84>.
- [66] J.F. de la Fuente, S.H. Moreno, A.I. Stankiewicz, G.D. Stefanidis, Reduction of CO₂ with hydrogen in a non-equilibrium microwave plasma reactor, Int J Hydrogen Energy 41 (2016) 21067–21077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.032>.
- [67] G. Chen, N. Britun, T. Godfroid, V. Georgieva, R. Snyders, M.-P. Delplancke-Ogletree, An overview of CO₂ conversion in a microwave discharge: the role of plasma-catalysis, J Phys D Appl Phys 50 (2017) 084001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5616>.
- [68] T. Silva, N. Britun, T. Godfroid, R. Snyders, Optical characterization of a microwave pulsed discharge used for dissociation of CO₂, Plasma Sources Sci Technol 23 (2014) 025009. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/2/025009>.
- [69] I. Belov, V. Vermeiren, S. Paulussen, A. Bogaerts, Carbon dioxide dissociation in a microwave plasma reactor operating in a wide pressure range and different gas inlet configurations, Journal of CO₂ Utilization 24 (2018) 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.12.009>.
- [70] Nabil Majd Alawi, Gia Hung Pham, Ahmed Barifcani, Microwave Plasma Dry Reforming of Methane at High CO₂/CH₄ Feed Ratio, International Journal of Chemical, Materials and Biomolecular Sciences 12.0 (2019) 10010211. <https://doi.org/10.5281/zenodo.2643838>.
- [71] B. FIDALGO, A. DOMINGUEZ, J. PIS, J. MENENDEZ, Microwave-assisted dry reforming of methane, Int J Hydrogen Energy 33 (2008) 4337–4344. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.056>.
- [72] Y.-F. Wang, C.-H. Tsai, W.-Y. Chang, Y.-M. Kuo, Methane steam reforming for producing hydrogen in an atmospheric-pressure microwave plasma reactor, Int

- J Hydrogen Energy 35 (2010) 135–140.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.088>.
- [73] S. Chun, D. Shin, S. Ma, G. Yang, Y. Hong, CO₂ Microwave Plasma—Catalytic Reactor for Efficient Reforming of Methane to Syngas, *Catalysts* 9 (2019) 292.
<https://doi.org/10.3390/catal9030292>.
- [74] Q. Wang, J. Wang, T. Zhu, X. Zhu, B. Sun, Characteristics of methane wet reforming driven by microwave plasma in liquid phase for hydrogen production, *Int J Hydrogen Energy* 46 (2021) 34105–34115.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.006>.
- [75] G. Centi, S. Perathoner, eds., *Green Carbon Dioxide: Advances in CO₂ Utilization*, Wiley, 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118831922>.
- [76] J.F. de la Fuente, S.H. Moreno, A.I. Stankiewicz, G.D. Stefanidis, On the improvement of chemical conversion in a surface-wave microwave plasma reactor for CO₂ reduction with hydrogen (The Reverse Water-Gas Shift reaction), *Int J Hydrogen Energy* 42 (2017) 12943–12955.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.040>.
- [77] M. González-Castaño, B. Dorneanu, H. Arellano-García, The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective, *React Chem Eng* 6 (2021) 954–976. <https://doi.org/10.1039/D0RE00478B>.
- [78] M. Oziembłowski, A. Nawirska-Olszańska, D. Maksimowski, M. Trenka, A. Break, D. Kulig, A. Miernik, The Effect of Concentrated Microwave Field (CMF) on Selected Physical and Rheological Properties of Liquid Egg Products, *Applied Sciences* 11 (2021) 1832. <https://doi.org/10.3390/app11041832>.
- [79] D.K. Linkhart, *Microwave circulator design*, Second edition, Artech, 2014.
<https://ieeexplore.ieee.org/document/9100022> (accessed September 26, 2024).
- [80] L. Zombory, Elektromágneses terek, n.d. https://www.muszakikiado.hu/wp-content/uploads/2020/02/Dr_Zombory_Laszlo_Elektromagneses_terek.pdf (accessed November 8, 2021).
- [81] D.M. Pozar, *Microwave Engineering*, 2011.

- [82] QWED, EM modelling & research, (n.d.).
<https://www.qwed.com.pl/quickwave.html> (accessed September 23, 2024).
- [83] L. Yang, X. Tan, X. Wan, L. Chen, D. Jin, M. Qian, G. Li, Stark broadening for diagnostics of the electron density in non-equilibrium plasma utilizing isotope hydrogen alpha lines, J Appl Phys 115 (2014).
<https://doi.org/10.1063/1.4873960>.
- [84] J. Fernandez de la Fuente, Application of microwave plasma technology to convert CO₂ into high value products, Doctoral Thesis (2017).
<https://doi.org/10.4233/uuid:bed854a8-e4bc-4d23-b90c-00d68c5f6517> ISBN.
- [85] Sensirion, Datasheet SFC5500 mass flow controller and SFM5500 mass flow meter, (2022). www.sensirion.com/sfc5500 (accessed January 13, 2023).
- [86] Dräger, Short-term Tubes, (n.d.).
https://www.draeger.com/en_neeur/Products/Short-term-Tubes (accessed October 5, 2024).
- [87] Calog, CALOG TEMP, (n.d.). <https://www.calog.co.za/Catalogue/Product-Details/calog-temperature-calibrator> (accessed September 23, 2024).
- [88] Inc. Agilent Technologies, Agilent CP-CO_x Column Application Note, (2011).
<https://www.agilent.com/Library/applications/A00990.pdf> (accessed July 2, 2024).
- [89] Agilent, Agilent 490 Micro GC, (n.d.).
<https://www.agilent.com/cs/library/datasheets/public/5991-6034EN.pdf> (accessed September 23, 2024).
- [90] Ocean Insight, HR4Pro series spectrometer datasheet, (n.d.).
https://wonwoosystem.co.kr/down/HR4Pro_Product%20Sheet.pdf (accessed September 23, 2024).
- [91] Specair, (n.d.). <http://specair-radiation.net/index.php> (accessed October 8, 2024).
- [92] W. Voigt, Über das Gesetz der Intensitätsverteilung innerhalb der Linien eines Gasspektrums, Sitzungsberichte (1912).

- [93] N. Konjević, M. Ivković, N. Sakan, Hydrogen Balmer lines for low electron number density plasma diagnostics, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 76 (2012) 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.026>.
- [94] M.A. Gigoso, M.Á. González, V. Cardeñoso, Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 58 (2003) 1489–1504. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00097-1).
- [95] M. Leins, M. Walker, A. Schulz, U. Schumacher, U. Stroth, Spectroscopic Investigation of a Microwave-Generated Atmospheric Pressure Plasma Torch, *Contributions to Plasma Physics* 52 (2012) 615–628. <https://doi.org/10.1002/ctpp.201210058>.
- [96] H. Park, W. Choe, Parametric study on excitation temperature and electron temperature in low pressure plasmas, *Current Applied Physics* 10 (2010) 1456–1460. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.05.013>.
- [97] J. Thouin, M. Benmouffok, P. Freton, J.-J. Gonzalez, Interpretation of temperature measurements by the Boltzmann plot method on spatially integrated plasma oxygen spectral lines, *The European Physical Journal Applied Physics* 98 (2023) 65. <https://doi.org/10.1051/epjap/2023230072>.
- [98] A. Hibbert, E. Biemont, M. Godefroid, N. Vaeck, E1 transitions of astrophysical interest in neutral oxygen, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 24 (1991) 3943–3958. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/24/18/010>.
- [99] S. Pellerin, J.M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, J. Chapelle, A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum, *J Phys D Appl Phys* 29 (1996) 726–739. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/29/3/034>.
- [100] C. de Izarra, UV OH spectrum used as a molecular pyrometer, *J Phys D Appl Phys* 33 (2000) 1697–1704. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/14/309>.
- [101] T. Krähling, S. Geisler, M. Okruss, S. Florek, J. Franzke, Spectroscopic measurements of the electron number density, electron temperature and OH(A) rotational distribution in a liquid electrode dielectric barrier discharge,

- Spectrochim Acta Part B At Spectrosc 114 (2015) 20–26.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.09.018>.
- [102] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, The ultraviolet bands of OH Fundamental data, J Quant Spectrosc Radiat Transf 2 (1962) 97–199.
[https://doi.org/10.1016/0022-4073\(62\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0022-4073(62)90061-4).
- [103] I.L. Chidsey, D.R. Crosley, Calculated rotational transition probabilities for the A–X system of OH, J Quant Spectrosc Radiat Transf 23 (1980) 187–199.
[https://doi.org/10.1016/0022-4073\(80\)90006-0](https://doi.org/10.1016/0022-4073(80)90006-0).
- [104] P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, Atkins' Physical Chemistry, Oxford University Press, 2022.
- [105] Y. Itikawa, Cross Sections for Electron Collisions With Carbon Dioxide, J Phys Chem Ref Data 31 (2002) 749–767. <https://doi.org/10.1063/1.1481879>.
- [106] A.I. Lozano, A. García-Abenza, F. Blanco Ramos, M. Hasan, D.S. Slaughter, T. Weber, R.P. McEachran, R.D. White, M.J. Brunger, P. Limão-Vieira, G. García Gómez-Tejedor, Electron and Positron Scattering Cross Sections from CO₂: A Comparative Study over a Broad Energy Range (0.1–5000 eV), J Phys Chem A 126 (2022) 6032–6046. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c05005>.
- [107] Y. Itikawa, Cross Sections for Electron Collisions with Carbon Monoxide, J Phys Chem Ref Data 44 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4913926>.
- [108] D.E. Golden, H.W. Bandel, J.A. Salerno, Absolute Total Electron Scattering Cross Sections in H₂ and D₂ for Low Electron Energies, Physical Review 146 (1966) 40–42. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.146.40>.
- [109] R. Naghma, M. Vinodkumar, B. Antony, Total cross sections for O₂ and S₂ by electron impact, Radiation Physics and Chemistry 97 (2014) 6–11.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.10.012>.
- [110] G. Janzen, Plasmatechnik, 1992.
- [111] A. Dinklage, T. Klinger, G. Marx, L. Schweikhard, eds., Plasma Physics, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005. <https://doi.org/10.1007/b103882>.
- [112] I. Barin, G. Platzki, Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.

- [113] C. Yubero, M.C. García, M.D. Calzada, On the use of the H α spectral line to determine the electron density in a microwave (2.45GHz) plasma torch at atmospheric pressure, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 61 (2006) 540–544. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.03.011>.
- [114] C.O. Laux, T.G. Spence, C.H. Kruger, R.N. Zare, Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas, *Plasma Sources Sci Technol* 12 (2003) 125–138. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/12/2/301>.
- [115] Q. Zhang, G. Zhang, L. Wang, X. Wang, S. Wang, Y. Chen, Measurement of the electron density in a microwave plasma torch at atmospheric pressure, *Appl Phys Lett* 95 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3266923>.
- [116] P. Brassem, F.J.M.J. Maessen, Electron temperatures and electron concentrations at low pressure in microwave induced plasmas, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 29 (1974) 203–210. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(74\)80024-8](https://doi.org/10.1016/0584-8547(74)80024-8).
- [117] X. Tao, M. Bai, X. Li, H. Long, S. Shang, Y. Yin, X. Dai, CH₄–CO₂ reforming by plasma – challenges and opportunities, *Prog Energy Combust Sci* 37 (2011) 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.05.001>.
- [118] A. Ricard, L. St-Onge, H. Malvos, A. Gicquel, J. Hubert, M. Moisan, Torche à plasma à excitation micro-onde : deux configurations complémentaires, *Journal de Physique III* 5 (1995) 1269–1285. <https://doi.org/10.1051/jp3:1995185>.
- [119] M.D. Calzada, M. Moisan, A. Gamero, A. Sola, Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure, *J Appl Phys* 80 (1996) 46–55. <https://doi.org/10.1063/1.362748>.
- [120] E. Carbone, F. D’Isa, A. Hecimovic, U. Fantz, Analysis of the C₂ (d 3 Π g – a 3 Π u) Swan bands as a thermometric probe in CO₂ microwave plasmas, *Plasma Sources Sci Technol* 29 (2020) 055003. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab74b4>.
- [121] L. Vialetto, A.W. van de Steeg, P. Viegas, S. Longo, G.J. van Rooij, M.C.M. van de Sanden, J. van Dijk, P. Diomedede, Charged particle kinetics and gas heating in CO₂ microwave plasma contraction: comparisons of simulations and experiments,

- Plasma Sources Sci Technol 31 (2022) 055005. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac56c5>.
- [122] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary for Quartz, (n.d.). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Quartz> (accessed September 28, 2024).
- [123] G. Kaptay, Anyagegyensúlyok, Miskolc, 2011.
- [124] S. Chun, D. Shin, S. Ma, G. Yang, Y. Hong, CO₂ Microwave Plasma—Catalytic Reactor for Efficient Reforming of Methane to Syngas, Catalysts 9 (2019) 292. <https://doi.org/10.3390/catal9030292>.
- [125] C. Kim, C.-J. Yoo, H.-S. Oh, B.K. Min, U. Lee, Review of carbon dioxide utilization technologies and their potential for industrial application, Journal of CO₂ Utilization 65 (2022) 102239. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102239>.
- [126] D. O’Connell, T. Gans, D.L. Crintea, U. Czarnetzki, N. Sadeghi, Plasma dynamics in an inductively coupled magnetic neutral loop discharge, Plasma Sources Sci Technol 17 (2008) 024022. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/17/2/024022>.
- [127] G. Almássy, Mikrohullámú kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó, 1973.
- [128] G. Almássy, Mikrohullámú tápvonalelemek és üregrezonátorok szerkesztése, Műszaki Könyvkiadó, 1967.

Függelék

F-1. táblázat: Szén-dioxid konverzió és energiahatékonyság mérési eredményei

Sorsz.	P _{MW} , kW	p, bar	Q _{gas} , NL/h	y _{CO₂} , -	χ _{CO₂} , %	E _m , kJ/mol	η _{CO₂} , %
1	0,900	0,097	30,0	0,328	39,25	2419,2	4,591
2	0,900	0,157	30,0	0,221	24,83	2419,2	2,904
3	0,900	0,203	30,0	0,137	14,68	2419,2	1,717
4	0,900	0,298	30,0	0,077	8,03	2419,2	0,939
5	0,900	0,503	30,0	0,037	3,77	2419,2	0,441
6	0,900	0,596	30,0	0,031	3,16	2419,2	0,369
7	0,900	0,694	30,0	0,029	2,90	2419,2	0,339
8	0,900	0,821	30,0	0,024	2,38	2419,2	0,279
9	0,900	0,915	30,0	0,022	2,24	2419,2	0,262
10	0,900	1,01	30,0	0,020	2,05	2419,2	0,240
11	0,900	1,135	30,0	0,018	1,85	2419,2	0,216
12	0,900	0,094	30,0	0,318	37,82	2419,2	4,424
13	0,900	0,095	15,0	0,353	42,86	4838,4	2,507
14	0,900	0,298	15,0	0,051	5,22	4838,4	0,305
15	0,900	0,496	15,0	0,028	2,88	4838,4	0,169
16	0,900	0,601	15,0	0,024	2,38	4838,4	0,139
17	0,900	0,699	15,0	0,020	2,06	4838,4	0,121
18	0,900	0,817	15,0	0,018	1,80	4838,4	0,105
19	0,900	0,896	15,0	0,017	1,68	4838,4	0,098
20	0,900	1,009	15,0	0,015	1,55	4838,4	0,091
21	0,900	1,226	15,0	0,013	1,33	4838,4	0,078
22	0,900	1,313	15,0	0,012	1,19	4838,4	0,070
23	0,900	0,204	15,0	0,105	11,13	4838,4	0,651
24	0,900	0,158	15,0	0,159	17,29	4838,4	1,011
25	0,300	0,157	15,0	0,193	21,41	1612,8	3,757
26	0,200	0,157	15,0	0,178	19,51	1075,2	5,135
27	0,400	0,157	15,0	0,208	23,18	2150,4	3,050
28	0,500	0,158	15,0	0,207	23,07	2688,0	2,428
29	0,700	0,158	15,0	0,206	23,01	3763,2	1,730
30	0,800	0,158	15,0	0,205	22,84	4300,8	1,503
31	1,000	0,158	15,0	0,205	22,90	5376,0	1,206
32	0,900	0,092	45,0	0,248	28,31	1612,8	4,968
33	0,900	0,157	45,0	0,186	20,52	1612,8	3,600
34	0,900	0,204	45,0	0,136	14,64	1612,8	2,569
35	0,900	0,314	45,0	0,080	8,29	1612,8	1,455
36	0,900	0,5	45,0	0,046	4,70	1612,8	0,825
37	0,900	0,594	45,0	0,037	3,76	1612,8	0,660
38	0,900	0,704	45,0	0,031	3,16	1612,8	0,554
39	0,900	0,797	45,0	0,027	2,78	1612,8	0,487
40	0,900	1,009	45,0	0,023	2,28	1612,8	0,400

Sorsz.	P _{MW} , kW	p, bar	Q _{gas} , NL/h	y _{CO₂} , -	χ _{CO₂} , %	E _m , kJ/mol	η _{CO₂} , %
41	0,900	1,1	45,0	0,021	2,10	1612,8	0,368
42	0,900	0,076	5,0	0,377	46,42	14515,2	0,905
43	0,900	0,157	5,0	0,157	17,02	14515,2	0,332
44	0,900	0,204	5,0	0,108	11,36	14515,2	0,222
45	0,900	0,307	5,0	0,052	5,35	14515,2	0,104
46	0,900	0,503	5,0	0,029	2,95	14515,2	0,058
47	0,900	0,596	5,0	0,025	2,51	14515,2	0,049
48	0,900	0,709	5,0	0,021	2,10	14515,2	0,041
49	0,900	1,009	5,0	0,014	1,40	14515,2	0,027
50	0,900	1,097	5,0	0,014	1,41	14515,2	0,028
51	0,900	0,096	60,0	0,208	23,19	1209,6	5,425
52	0,900	0,157	60,0	0,173	18,90	1209,6	4,421
53	0,900	0,204	60,0	0,129	13,75	1209,6	3,218
54	0,900	0,298	60,0	0,080	8,36	1209,6	1,955
55	0,900	0,502	60,0	0,045	4,57	1209,6	1,069
56	0,900	0,597	60,0	0,037	3,80	1209,6	0,888
57	0,300	0,121	170	0,047	4,77	142,3	9,489
58	0,300	0,125	190	0,045	4,64	127,3	10,321
59	0,300	0,131	210	0,039	3,98	115,2	9,789
60	0,300	0,136	230	0,038	3,88	105,2	10,434
61	0,300	0,141	250	0,035	3,56	96,8	10,424
62	0,300	0,153	290	0,032	3,20	83,4	10,868
63	1,000	0,128	120	0,146	15,75	672,0	6,634
64	0,900	0,126	120	0,140	15,02	604,8	7,028
65	0,800	0,126	120	0,131	13,97	537,6	7,356
66	0,700	0,125	120	0,124	13,23	470,4	7,958
67	0,600	0,125	120	0,107	11,31	403,2	7,938
68	0,500	0,124	120	0,094	9,87	336,0	8,314
69	0,400	0,124	120	0,076	7,87	268,8	8,287
70	0,300	0,123	120	0,061	6,30	201,6	8,841
71	1,000	0,096	60,0	0,223	25,11	1344,0	5,288
72	0,900	0,097	60,0	0,218	24,50	1209,6	5,732
73	0,800	0,098	60,0	0,208	23,20	1075,2	6,106
74	0,700	0,098	60,0	0,192	21,29	940,8	6,403
75	0,600	0,098	60,0	0,172	18,87	806,4	6,621
76	0,500	0,097	60,0	0,148	15,94	672,0	6,713
77	0,400	0,097	60,0	0,124	13,25	537,6	6,972
78	0,300	0,097	60,0	0,098	10,26	403,2	7,198
79	0,200	0,096	60,0	0,068	7,02	268,8	7,390