

## Импульсно-периодический СВЧ разряд как катализатор химической реакции

© А.И. Бабарицкий, Е.Н. Герасимов, С.А. Демкин, В.К. Животов, А.А. Книжник, Б.В. Потапкин, В.Д. Русанов, Е.И. Рязанцев, Р.В. Смирнов, Г.В. Шолин

Российский научный центр "Курчатовский институт",  
123182 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 17 января 2000 г.)

Приводятся результаты исследования явления плазменного катализа процесса разложения метана на водород и углерод в импульсно-периодическом СВЧ разряде. Получена зависимость скорости распространения плазменного канала от рода газа, позволяющая сделать предварительный вывод о механизме развития разряда и ионном составе газа. Измерение температуры электронов в разряде показало, что скорость наработки активных частиц достаточно велика, чтобы объяснить ускорение химической реакции цепными процессами с их участием.

Использование электрических разрядов для ускорения протекания химических процессов является весьма плодотворным. В случае равновесного разряда его энергия используется, в частности, для эффективного разогрева плазмы, стимулируя химическую реакцию за счет высокой температуры реагентов. В случае неравновесного разряда его энергии может быть использована более селективно, однако в любом случае значительная часть дорогостоящей энергии электромагнитного поля переходит в низкопотенциальное тепло.

Сократить эти, казалось бы, неизбежные потери электроэнергии можно, воздействуя, например, электрическим разрядом малой мощности на предварительно нагретые обычным способом реагенты. Теплосодержание реагентов при этом выбирается достаточным для протекания химического процесса, однако, из-за кинетических ограничений скорость реакции сильно заторможена. Электрический разряд служит при этом только катализатором эндоэргического химического процесса, в то время как энергия для его проведения черпается из теплового резервуара.

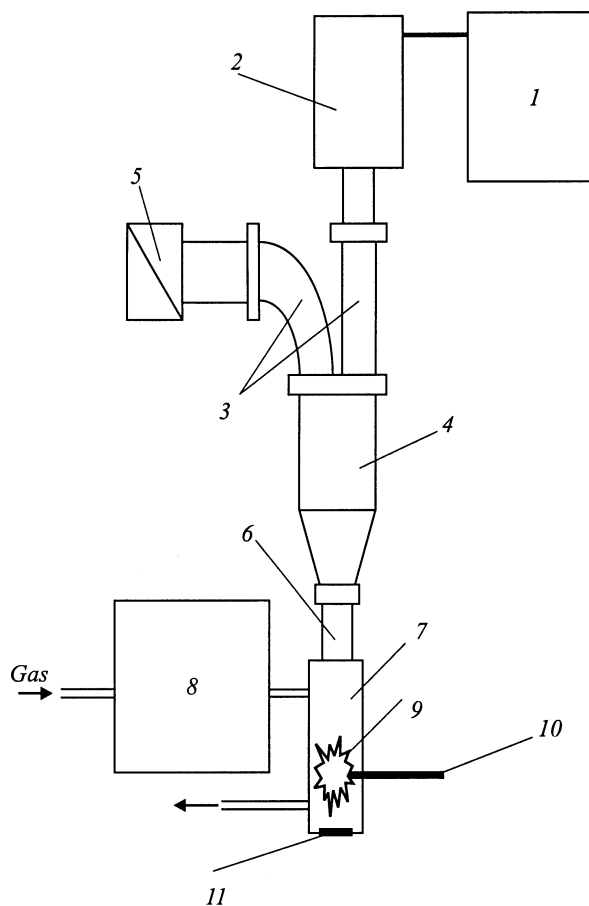
Настоящая работа посвящена исследованию процесса термического разложения метана на водород и углерод



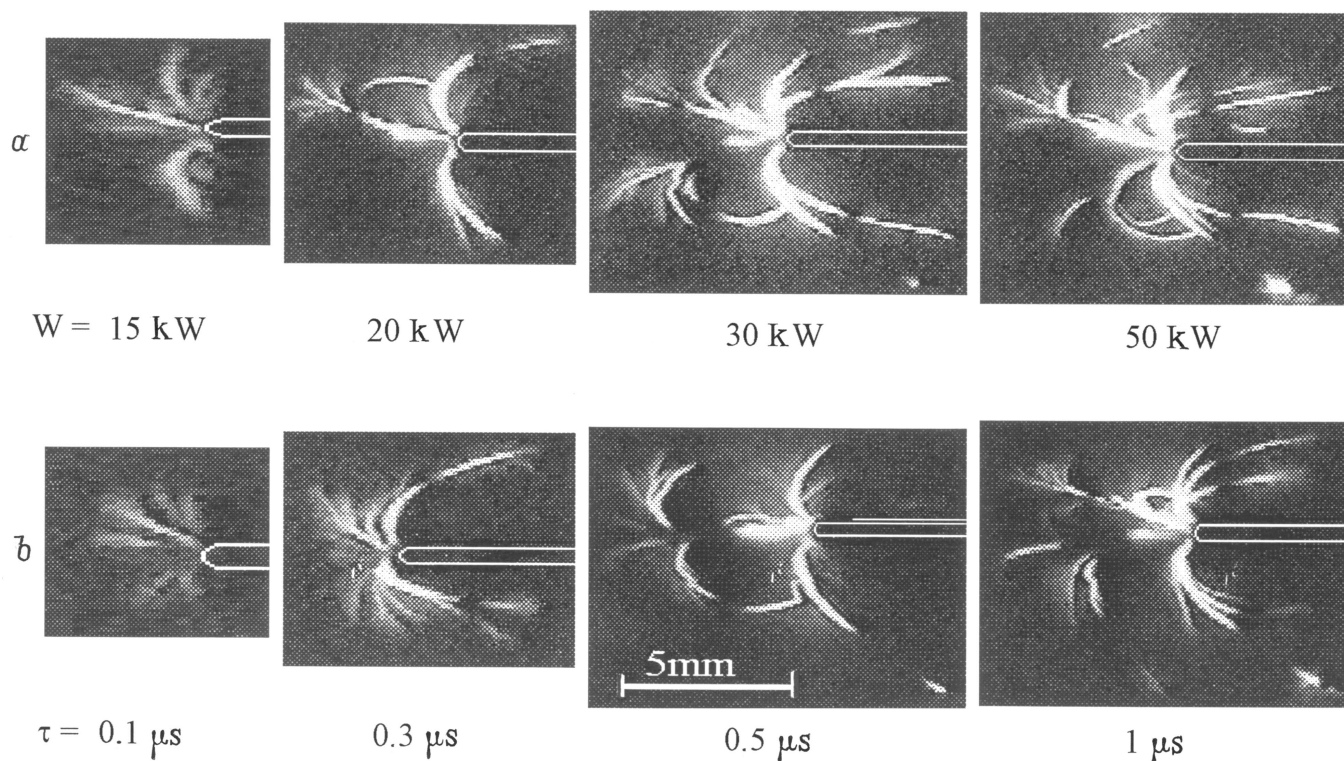
при воздействии плазмы микроволнового импульсно-периодического псевдокоронного разряда атмосферного давления на предварительно нагретый метан.

Схема экспериментальной установки [1,2] приведена на рис. 1. Установка состоит из нагревателя метана и плазмокаталитического реактора. К плазмокаталитическому реактору относятся разрядная камера и схема ввода СВЧ мощности. Длительность импульсов излучения можно регулировать от 0.1 до 1  $\mu\text{s}$  при частоте повторения 1 kHz. Модулятор позволяет устанавливать различные по мощности излучения режимы магнетрона вплоть до 50 kW в импульсе. Импульсы СВЧ излучения с частотой 9.04 GHz подаются в цилиндрическую разрядную камеру диаметром 20 mm через ферритовый

циркулятор и преобразователь типа волны, преобразующий излучение в волну типа  $H_{11}$  в круглом волноводе. Перед торцевым кварцевым окном разрядной камеры установлен короткозамкнутый поршень с отверстиями



**Рис. 1.** Схема установки: 1 — модулятор, 2 — магнетрон, 3 — волноводы, 4 — ферритовый циркулятор, 5 — согласованная нагрузка, 6 — преобразователь типа волны, 7 — разрядная камера, 8 — нагреватель, 9 — разряд, 10 — вольфрамовая игла, 11 — кварцевое окно.



**Рис. 2.** Фотография разряда в воздухе. *a* — при разной импульсной мощности  $W$  и постоянной длительности импульса  $\tau = 1 \mu\text{s}$ , *b* — при разной длительности импульса  $\tau$  и постоянной импульсной мощности  $W = 50 \text{ kW}$ . Пространственный масштаб показан на рис. *b* для длительности  $0.5 \mu\text{s}$ . Схематично показано положение острия иглы.

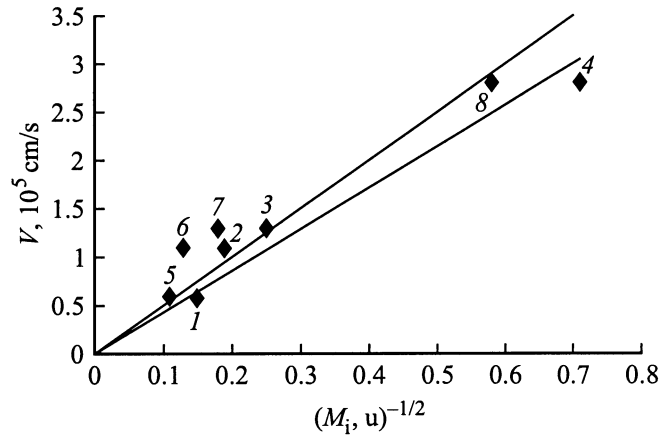
малого диаметра, что позволяет наблюдать излучение разряда в видимом диапазоне и препятствует выходу СВЧ излучения наружу. На расстоянии  $1/4$  длины волны излучения от поршня в камеру вводится вольфрамовая игла. Игла вызывает усиление электрического поля в окрестности острия до значений выше пробойного. При выдвигании иглы из камеры пробой не возникает и вся СВЧ мощность отражается от поршня в согласованную нагрузку, калориметрирование которой позволяет определить мощность излучения магнетрона. Разность показаний калориметра с разрядом и без него определяет среднюю СВЧ мощность  $W_{\text{ср}}$ , поглощаемую разрядом.

Измерялись параметры электронной компоненты разряда в водороде по относительным интенсивностям излучения спектральных линий  $\text{H}_{\alpha}$ ,  $\text{H}_{\beta}$ ,  $\text{H}_{\gamma}$ . Спектральные линии разделялись с помощью призмного спектрографа ИСП-51 и регистрировались двумя фотоумножителями. Сигналы фотоумножителей через импульсные усилители подавались на двухканальный быстродействующий аналогово-цифровой преобразователь (8 bit, 50 MHz) и регистрировались на компьютере. Блок диагностики позволял получать одновременно зависимости интенсивностей двух спектральных линий от времени с шагом 20 ns.

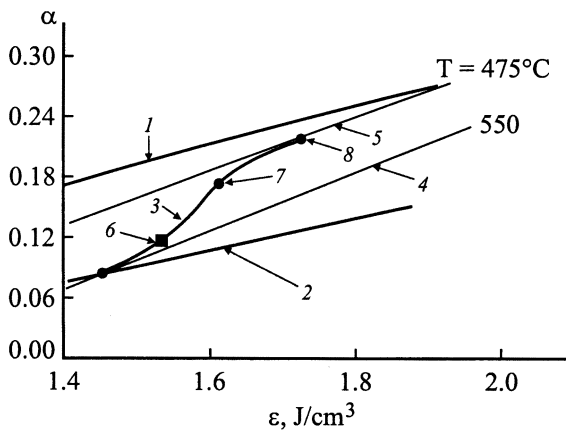
Визуально-импульсный микроволновой псевдокоронный разряд при атмосферном давлении выглядит одинаково для различных газов (воздуха, метана, водорода, углекислого газа, аргона). Разряд представляет собой

пучок тонких плазменных образований, выходящих из острия вольфрамовой иглы. При каждом импульсе таких образований насчитывается до десяти. На рис. 2 приведены одиночные импульсы для различных по мощности и длительности режимов работы магнетрона, которые демонстрируют пространственно-временную динамику развития нестационарного плазменного образования.

В то же время скорость распространения головки плазменного канала различна для газов с различным молекулярным весом. Эта скорость была измерена в прямом эксперименте путем регистрации фронта импульса излучения из малой (диаметром около 0.1 mm) области разряда, выделяемой с помощью диафрагмы. Излучение разряда регистрировалось с помощью фотоумножителя и цифрового осциллографа с разрешением 20 ns, синхронизованного импульсами модулятора. Сначала область наблюдения выбиралась на острие вольфрамовой иглы, фиксировался момент появления фронта импульса излучения, затем область наблюдения смещалась вдоль направления распространения плазменных каналов на известное расстояние. При этом фронт импульса излучения, соответствующий моменту попадания головки канала в область наблюдения, появлялся с запаздыванием. Скорость определялась как отношение смещения области наблюдения от острия к времени запаздывания. Результаты измерения скорости для разряда в водороде, воздухе, углекислом газе, метане приведены на рис. 3.



**Рис. 3.** Зависимость скорости распространения плазменных каналов  $V$  от молекулярного веса иона  $M_i$ . Для каждого экспериментально измеренного значения скорости приведены две точки, соответствующие различным вариантам ионного состава: 1 и 5 — разряд на  $\text{CO}_2$ , 1 —  $\text{CO}_2^+$ , 5 —  $\text{C}_2\text{O}_4^+$ ; 2 и 6 — разряд на воздухе, 2 —  $\text{N}_2^+$ , 6 —  $\text{N}_4^+$ ; 3 и 7 — разряд на  $\text{CH}_4$ , 3 —  $\text{CH}_4^+$ , 7 —  $\text{C}_2\text{H}_6^+$ ; 4 и 8 — разряд на  $\text{H}_2$ , 4 —  $\text{H}_2^+$ , 8 —  $\text{H}_3^+$ .



**Рис. 4.** Результат эксперимента и расчета в координатах степень конверсии–энерговклад: 1 — термодинамический расчет; 2 — эксперимент с тепловым вводом энергии; 3 — эксперимент с комбинированным вводом энергии; 6–8 —  $W_{\text{ав}}$  соответственно 10, 20 и 30 W; 4, 5 — расчетные прямые параметрического семейства  $\alpha(\varepsilon_T)$  для  $T = 550$  и  $475^\circ\text{C}$ .

Анализ зависимости скорости распространения плазменного канала от рода газа позволяет сделать предварительный вывод о механизме развития разряда и его ионном составе.

Вблизи поверхности острия, где электрические СВЧ поля могут достигать напряженности  $E \approx 10^5$  В/см, образуются зародыши плазмы, в которых энергия поля эффективно поглощается электронами, так что средняя кинетическая энергия электронов  $T_e$  достигает значений порядка потенциала ионизации  $I_0$  (см. ниже рис. 5 и его обсуждение). Поскольку из-за большой частоты СВЧ по-

ля формирование стримера невозможно, то в направлении силовых линий ионизационный фронт движется под действием поля разделения зарядов  $E_p$ , поддерживаемого градиентом давления электронов  $\nabla p_e$ , нагретых СВЧ волной до температуры  $T_e \approx I_0$ , соотношения основных параметров могут быть представлены в виде

$$en_e E \approx \nabla p_e \approx I_0 \nabla n_e \quad (2)$$

Под действием поля  $E_p$  ионы плазмы приобретают на границе дрейфовую скорость, которая и контролирует продвижение фронта ионизации. Существенно, однако, что величина электрического поля, создаваемого градиентом давления электронов, достаточно велика и для описания дрейфового движения ионов можно пользоваться соотношением [3]

$$M_i V_{\text{ion}}^2 = \frac{eE}{N_0 \sigma_{\text{ia}}} \quad (3)$$

где  $M_i$  — масса ионов,  $V_{\text{ion}}$  — скорость фронта ионизации,  $N_0$  — концентрация нейтрального газа,  $\sigma_{\text{ia}}$  — сечение ион-нейтральных столкновений.

Подставляя в это выражение напряженность поля  $E_p$  (2) и учитывая, что рост концентрации плазмы происходит на длине пробега до ионизации  $l_i \approx (N_0 \sigma_{\text{ion}})^{-1}$  ( $\sigma_{\text{ion}}$  — сечение ионизации), получим для скорости фронта

$$V_{\text{ion}} = \sqrt{\frac{I_0}{M_i}} \sqrt{\frac{\sigma_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{ia}}} \ln \frac{n_e}{n_{e0}}} \quad (4)$$

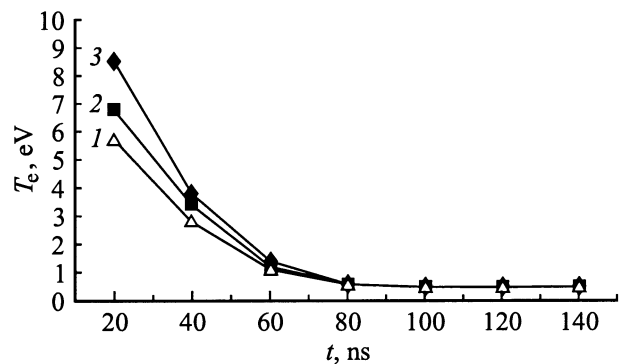
$n_{e0}$  — концентрация электронов вне области ионизации.

Отношение сечений  $\sigma_{\text{ion}}/\sigma_{\text{ia}}$  в области  $T_e \approx I_0$  составляет  $\sim 10^{-1}-10^{-2}$ , а  $\ln(n_e/n_{e0}) \approx 20-40$ , таким образом, с хорошей степенью точности разряд будет распространяться со скоростью

$$V_{\text{ion}} \approx \sqrt{\frac{I_{\text{ion}}}{M_i}} \quad (5)$$

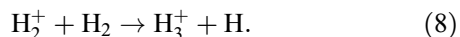
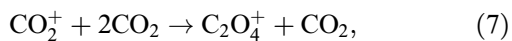
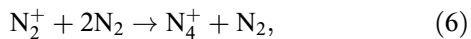
совпадающей с критической скоростью Альвена.

Анализ динамики нагрева и ионизационных процессов в СВЧ поле указывает на превалирование однократно



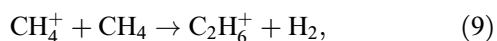
**Рис. 5.** Зависимости средней энергии электронов  $T_e$  от времени  $t$ . Мощность СВЧ излучения  $W$ : 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30.

заряженных ионов на "острие" плазменного канала. Что касается массового состава положительных ионов на "острие" плазменного канала, то рассмотрение кинетики ион-молекулярных реакций при атмосферном давлении указывает на устойчивую тенденцию к формированию тяжелых ионных комплексов как в бимолекулярных, так и в тримолекулярных процессах [4]

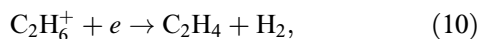


Можно ожидать поэтому, что при атмосферном давлении и длительности импульса СВЧ поля  $\sim 1\mu\text{s}$  среди положительных ионов будет преобладать в воздухе  $\text{N}_4^+$ , в углекислом газе —  $\text{C}_2\text{O}_4^+$ , а в водороде —  $\text{H}_3^+$ .

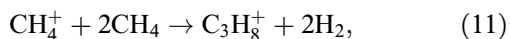
При анализе процессов распространения плазменных каналов в метане следует учитывать процессы образования сложных углеводородов типа ионов этана



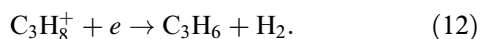
которые при рекомбинации могут формировать молекулы этилена



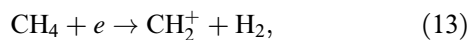
а также ионов пропана в тримолекулярных процессах



формирующих при рекомбинации циклопропан



Однако скорости этих реакций из-за сложности преобразования в них молекулярных орбиталей могут быть недостаточны, а количество тяжелых ионов  $\text{C}_2\text{H}_6^+$  и  $\text{C}_3\text{H}_8^+$  незначительно. В то же время при энергиях электронов  $T_e \geq 15\text{eV}$  заметную роль в метане начинает играть диссоциативная ионизация



которая обеспечивает наработку более легких ионов.

Присутствие на фронте ионизации заметного количества ионов  $\text{N}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$  могло бы свидетельствовать о значительном вкладе колебательной кинетики в химические процессы в области фронта ионизации, характерном для стационарных условий.

Измеренные зависимости скорости распространения плазменных каналов свидетельствуют в пользу преобладания тяжелых ионов для водорода и углекислого газа (точки 2, 3, 5, 8 на рис. 3 лучше аппроксимируются прямой, чем точки 1–4), что согласуется с данными о скоростях и направлениях ион-молекулярных реакций при изучаемых давлениях и степенях ионизации газов. Для воздуха и метана, по-видимому, вклад колебательной кинетики в химические процессы обеспечивает наличие

значительно большего разнообразия ионов, существующих в области фронта ионизации.

Развитие разряда во времени (рис. 2, b) позволяет выделить две его характерные стадии. При  $t < 100\text{ns}$  разряд представляет собой слабоосветляющуюся веерообразную структуру квазикоронного вида. При  $t > 100\text{ns}$  из первоначального образования развивается и распространяется система ярких плазменных каналов. Как будет показано ниже (рис. 5), параметры электронной компоненты в этих двух различных пространственно-временных фазах разряда также различны.

Прежде чем перейти к экспериментам по определению электронной температуры  $T_e$ , приведем один из результатов по исследованию эффекта плазменного катализа [1,2] для последующего сравнения с результатами измерений  $T_e$ .

Эксперименты по разложению предварительно нагретого метана при воздействии на него микроволнового импульсного разряда проводились следующим образом. В нагревателе (рис. 1) метан подогревался до  $400\text{--}600^\circ\text{C}$  и поступал при атмосферном давлении в разрядную камеру с расходом  $Q$  от 30 до  $250\text{cm}^3/\text{s}$ . Температура метана  $T$  измерялась в разрядной камере с помощью вдвигающейся термопары. Разряд сообщал газу дополнительный энерговыход  $\varepsilon_P$ , отношение которого к тепловому энерговыходу  $\varepsilon_T$ , полученному в нагревателе, не превышало 15%.

С помощью хроматографа анализировались составы газовой фракции на выходе установки с разрядом и без него и определялось увеличение степени конверсии метана  $\alpha$ , вызванное воздействием разряда. На рис. 4 представлены экспериментальные и расчетные данные. По вертикальной оси отложена степень конверсии метана  $\alpha$  в водород и углерод согласно (1). По горизонтальной оси отложен удельный энерговыход  $\varepsilon$  в метан. Он состоит из теплового энерговыхода  $\varepsilon_T$ , который получает газ в нагревателе, плюс энерговыход от разряда  $\varepsilon_P$ , если разряд имеет место,

$$\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_P, \quad (14)$$

где  $\varepsilon_P = W_{av}/Q$ ,  $W_{av}$  — средняя мощность микроволнового излучения, а энерговыход  $\varepsilon_T$  является функцией температуры  $T$  и степени конверсии метана  $\alpha$  [1,2]

$$\varepsilon_T = (1 - \alpha)\varepsilon_m(T) + \alpha\Sigma\varepsilon_r(T) + \alpha H(T_0). \quad (15)$$

Первый член в (15) — теплоемкостный энерговыход, необходимый для нагрева непрореагировавшей части метана от комнатной температуры  $T_0$  до температуры  $T$ , второй член — энерговыход, необходимый для нагрева продуктов процесса от  $T_0$  до  $T$ , третий — тепловой эффект преобразования метана в продукты при данной степени конверсии  $\alpha$ .

Кривая 1 на рис. 4 представляет собой результат равновесного термодинамического расчета в координатах  $\alpha$ ,  $\varepsilon_T$ , кривая 2 — результаты эксперимента без разряда, только при тепловом вводе энергии в систему.

Точка 0 соответствует температуре нагрева  $550^\circ\text{C}$  и мощности нагрева  $190\text{ W}$ . Кривая 3 — эксперимент с предварительным тепловым нагревом метана до  $550^\circ\text{C}$  и включением разряда с различной мощностью  $W$  (энерговклад  $\varepsilon$  определялся согласно (14)). Сравнение кривых 1–3 на рис. 4 наглядно демонстрирует эффект плазменного катализа, выраженный в приближении степени конверсии метана к равновесному значению (к кривой 1).

Отметим, что кривая 4 на рис. 4 соответствует случаю традиционного термокаталитического эндоэргического процесса, проводимого при постоянной температуре ( $T = 550^\circ\text{C}$  в данном случае). Эта кривая получена преобразованием зависимости (15) относительно величины  $\alpha$ :  $\alpha = F(\varepsilon_T, T)$ , где степень конверсии  $\alpha$  зависит от энерговклада  $\varepsilon_T$ , а температура  $T$  играет роль фиксированного параметра. Та же зависимость, но для температуры  $T = 475^\circ\text{C}$  представлена кривой 5 на рис. 4. Анализ данных на рис. 4 показывает, что процесс плазменного катализа приводит к уменьшению температуры газа (от  $550$  до  $475^\circ\text{C}$  в рассматриваемом эксперименте) из-за потребления энергии в эндоэргической реакции (1). Принципиально важно, что уменьшение температуры системы вследствие процесса плазменного катализа никак не сказывается на его эффективности, так как последняя обусловлена не газовой температурой, а в конечном итоге температурой электронов плазмы.

Причины ускорения процесса конверсии метана (1) при воздействии разряда могут быть следующие. Либо разряд производит неравномерный нагрев газа до высоких температур и в этих горячих областях происходит быстрое разложение метана, либо плазма генерирует активные частицы, способствующие разложению метана в цепных реакциях [1,2]. Первую причину следует отбросить, поскольку при термическом ускорении экспериментальная кривая 3 не могла бы идти выше кривой 4. Действительно, изотерма 4 — это предельный случай для термического механизма, когда вся вводимая в систему дополнительная энергия разряда используется исключительно на диссоциацию (без дополнительного нагрева газа). Активными частицами могут быть радикалы, ионы, углеродные кластеры или возбужденные частицы. В [2] показано, что эффект плазменного катализа с высокой степенью достоверности может быть объяснен на основе ион-молекулярного винчестерного механизма. В этом механизме роль активных частиц играют положительные ионы, при помощи которых осуществляются разложение молекул метана и образование при этом кластеров углерода.

Чтобы объяснить эксперимент с помощью процессов с участием активных частиц, скорость наработки таких частиц должна быть достаточно велика. Скорость наработки химически активных частиц в значительной степени зависит от распределения электронов плазмы по энергиям. Поэтому были выполнены измерения средней энергии электронов в разряде. Измерения осуществлялись по относительной интенсивности спектральных линий водорода. Излучение выводилось из области

размером приблизительно  $1 \times 1\text{ mm}$  вблизи острия иглы. Калибровка спектральной чувствительности фотоумножителей проводилась по ленточной лампе накаливания, излучающей как черное тело с известной температурой. Температура лампы измерялась пирометром. По отношению интенсивностей пары линий определялась температура возбуждения атомов водорода  $T_B$  из следующего соотношения:

$$\frac{1}{T_B} = \frac{1}{T} - \frac{1}{E_i - E_j} \ln(C_{ij}n), \quad (16)$$

где  $T$  — температура лампы;  $E_i, E_j$  — энергии излучающих уровней;  $C_{ij}$  — константа, получаемая калибровкой, учитывающая зависимость дисперсии спектрографа и чувствительности фотоумножителей от длины волны;  $n$  — измеряемое отношение интенсивностей линий.

Была построена модель излучения разряда. Целью построения такой модели являлось определение связи между средней энергией свободных электронов плазмы разряда и температурой возбуждения атомов водорода, определяемой в эксперименте. Для этого при различных значениях средней энергии электронов решалась система уравнений, описывающих заселение возбужденных состояний,

$$\frac{dn_n}{dt} = \Sigma S_{in} + \Sigma I_{in} + \Sigma T_{in} + R_n - \Sigma S_{ni} - \Sigma I_{ni} - \Sigma T_{ni} = 0, \quad (17)$$

где слагаемые  $S_{in} = n_i n_e \langle \sigma_{in} V \rangle$ ,  $i < n$  отвечают за возбуждение электронным ударом;  $I_{in} = g_{in} n_i A_{in}$ ,  $i > n$  — за спонтанное излучение;  $T_{in} = n_i n_e \langle \sigma_{in}^* V \rangle$ ,  $i > n$  — за тушение ударом второго рода;  $R_n = \delta n_e^2 \langle \sigma_n V \rangle$  — за захват электрона при рекомбинационном излучении;  $g_{in}$  — фактор ускользания [5], вводимый в  $I_{in}$  для учета поглощения излучения плазменным каналом;  $A_{in}$  — коэффициент Эйнштейна;  $\delta$  — доля атомов H в разряде; одно из уравнений (17) является зависимым, и система дополнялась уравнением  $\Sigma n_n = \text{const}$ .

Функция распределения электронов по энергии в начальной стадии разряда ( $t < 100\text{ ns}$ ) находилась при помощи решения кинетического уравнения Больцмана в рамках двухчленного разложения. При этом использовалось приближение постояннотоковой аналогии, поскольку отношение частоты релаксации энергии электронов к частоте поля существенно больше 1 в широком интервале энергий электронов для данных условий. Необходимые сечения элементарных процессов в метане (колебательного и электронного возбуждения, ионизации и диссоциации) были взяты из работ [6,7], а для водорода были использованы сечения из сборника [8]. В поздней стадии разряда, в которой, по-видимому, происходит полная термализация плазмы в канале, функции распределения электронов по энергии предполагалась равновесной максвелловской.

Кроме заселенностей уровней  $n_n$ , в систему (17) входят еще два параметра: концентрация электронов  $n_e$

и концентрация атомов водорода  $n_H$  (через  $\delta$  и  $g_{in}$ ). Зависимость  $n_e$  от средней энергии электронов  $\varepsilon$ , а точнее, от стадий разряда с различными  $\varepsilon$  подбиралась такой, чтобы удовлетворить экспериментальным данным об интенсивности излучения  $I \sim n_e^2 \exp(-\Delta E/\varepsilon)$ , коэффициент пропорциональности находился из условия равенства максимальной  $n_e$  критической концентрации электронов  $n_{e\max} = n_{cr} = 6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . При заданной  $n_e$  концентрацию  $n_H$  можно определить из уравнения, описывающего диссоциацию молекул  $H_2$  электронным ударом. При не слишком высоких энергиях электронов ( $\varepsilon \leq 10 \text{ eV}$ ) хорошим приближением является  $n_H = \text{const} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\delta \approx 0.04$ .

Путем решения (17) определялись заселенности  $n_n$ , с их помощью вычислялись интенсивности спектральных линий и температура возбуждения, соответствующая данной средней энергии электронов. Это позволяет решить и обратную задачу — найти среднюю энергию электронов по экспериментально измеренной температуре возбуждения.

Результаты расчета временных зависимостей электронной температуры показаны на рис. 5. Измерения были проведены для трех значений поглощаемой разрядом СВЧ мощности: 10, 20 и 30 W, соответствующих экспериментальным точкам 6–8 на рис. 4. Для всех режимов значение температуры, характеризующее вторую стадию разряда ( $t > 100 \text{ ns}$ ; рис. 2) с развитой системой ярких плазменных каналов, практически одинаково и составляет 0.6 eV. В первой, псевдокоронной, стадии развития разряда достаточная для регистрации интенсивность излучения разряда появляется к моменту окончания нарастания фронта импульса микроволнового излучения, который на рис. 5 принят за начало отсчета времени. Величина температуры на этой стадии разряда значительно выше, она достигает порядка 10 eV при  $t = 20 \text{ ns}$ . В точке  $t = 0$  температура возбуждения  $T_B$  была определена с высокой погрешностью из-за малой интенсивности излучения, что не позволило определить с приемлемой точностью температуру электронов при решении (17). Можно лишь предположить, что в промежутке времени 0–20 ns достигается температура электронов, бóльшая 10 eV. Отметим, что во всех трех режимах значения температуры, полученные из отношений  $N_\beta$  к  $N_\alpha$  и  $N_\gamma$  к  $N_\alpha$ , совпадали.

Предварительный анализ показал, что отмеченная высокая температура электронов в начальной стадии разряда ( $t < 50 \text{ ns}$ ) может обеспечить высокую эффективность генерации положительных ионов (с ценой около 100 eV). На ранней стадии разряда (до термализации канала за время порядка 100 ns), пока концентрация ионов относительно невелика (порядка  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ), ион-молекулярный механизм плазменного катализа [2] может обеспечить конверсию метана с энергетической ценой (в плазме) около 0.1–1 eV. Напомним, что соответствующие экспериментальные энергозатраты [1] равнялись 0.2 eV. Влияние рекомбинации при такой концентрации ионов за

указанное время еще незначительно. В течение рекомбинационного распада можно было бы понизить указанную цену конверсии приблизительно на порядок величины. Однако при термализации плазменного канала происходит существенное увеличение концентрации ионов (вплоть до  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), что, с одной стороны, увеличивает энерговклад во вторую (термализованную) стадию разряда, а с другой стороны, резко уменьшает эффективность процесса плазменного катализа из-за рекомбинационных процессов. При достаточно сильном разогреве канала внутри него идет обычный термический механизм разложения метана и цена конверсии приближается к термической величине. Тем не менее произведенные в теле термализованного канала ионы могут быть использованы для конверсии метана при диффузном размытии канала разряда после импульса, когда концентрация ионов падает за счет диффузии и вклад рекомбинационного механизма уменьшается. Предварительный анализ этой стадии послесвечения разряда показал принципиальную возможность понижения цены конверсии метана за счет механизма плазменного катализа вплоть до величины порядка 0.2 eV.

Итак, экспериментально продемонстрировано ускорение термического разложения метана под действием импульсно-периодического СВЧ разряда. Электрическая мощность разряда при этом не более 15% от тепловой мощности предварительного нагрева метана. Ускорение обусловлено генерацией в разряде химически активных частиц. Температура электронов в разряде, по крайней мере в его начальной стадии, вполне достаточна, чтобы обеспечить необходимую скорость наработки таких частиц. Теоретические оценки возможного влияния различных активных частиц на разложение метана можно найти в работах [1,2].

## Список литературы

- [1] Русанов В.Д., Этван К., Бабарицкий А.И. и др. // ДАН. 1997. Т. 354. № 2. С. 213–215.
- [2] Бабарицкий А.И., Деминский М.А., Демкин С.А. и др. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 1. С. 59–66.
- [3] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. С. 96.
- [4] Смит К., Томсон Р. Численное моделирование газовых лазеров. М.: Мир, 1981. С. 263.
- [5] Мак-Уртер Р. // Диагностика плазмы / Под ред. Хаддлстоуна, Леонарда. М.: Мир, 1967. С. 165–216.
- [6] Davies D.K., Kline L.E., Bies W.E. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 65(9). P. 3311–3323.
- [7] Nakano T., Toyoda H., Sugai H. // J. J. Appl. Phys. 1991. Vol. 30(11A). P. 2912–2915.
- [8] Joint Institute of Laboratory Astrophysics Transactions / Ed. A.V. Phelps et al. 1985.