Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики и электроэнергетики РАН

На правах рукописи

Маланичев Виктор Евгеньевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ПРИРОДНОГО ГАЗА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

01.04.13 – электрофизика, электрофизические установки

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук Малашин М.В.

Санкт-Петербург – 2020

ВВЕДЕНИЕ4
Актуальность темы исследования4
Теоретическая и практическая значимость5
Цель исследования6
Задачи исследования6
Методология и методы исследования7
Научная новизна
Основные положения, выносимые на защиту9
Структура диссертации10
Степень достоверности и апробация результатов 11
ГЛАВА 1. ИНИЦИАЦИЯ И СТИМУЛЯЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЛАЗМЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)13
1.1 Применение равновесной плазмы для инициации и стимуляции химических реакций
1.2 Применение неравновесной плазмы для инициации и стимуляции химических реакций
1.3 Барьерный разряд как источник низкотемпературной плазмы для плазмохимии
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВОЗДЕЙСТВИЯ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ПРИРОДНОГО ГАЗА
 2.1 Система электропитания и газообеспечения для экспериментальной установки

оглавление

3.2 Влияние токоограничивающего сопротивления и материала

введение

Актуальность темы исследования

Природный газ – смесь углеводородов (большую долю которых составляет метан: 70 – 98 % об.), а также некоторых не углеводородных соединений. Его широко используют как топливо в быту и промышленности, а очищенный метан, как сырье для химического производства, в частности для получения синтез-газа (СО + H₂), который, применяется для синтеза высших углеводородов, спиртов, альдегидов и т. п.

В настоящее время синтез-газ получают из метана в процессе паровой конверсии или парциального окисления. Большой интерес представляет технология с использованием парциального окисления метана [1], которая имеет ряд преимуществ по сравнению с технологией, использующей процесс паровой конверсией метана. Во-первых, эта технология основана на экзотермической реакции (не требуется подвод энергии для поддержания процесса) и отсутствует подвергающийся «отравлению» катализатор, каталитическими ядами И механическому износу. Во-вторых, не используются пары воды, вызывающие коррозию узлов промышленного устройства. Однако, при нормальных условиях и теоретически необходимом соотношении исходных продуктов (CH₄/O₂ = 2) самоподдерживающаяся химическая реакция невозможна.

Перспективным направлением развития технологии конверсии природного газа является использование различных видов газовых разрядов [2, 3]. С их помощью возможно увеличить выход синтез-газа в процессе парциального окисления, а также реализовать прямой синтез более сложных углеводородов из метана. Барьерный разряд (БР) является одним из наиболее перспективных для использования в этих процессах, так как он обладает рядом преимуществ, одно из них – неравновесность создаваемой плазмы, т.е. энергия электронов намного больше энергии ионов и нейтральных частиц, что позволяет большую часть энергии, которая вкладывается в разряд, с помощью электронов направить на инициацию химических реакций [4]. Разряд реализуется в условиях атмосферного давления, таким образом отсутствует необходимость в дорогостоящем вакуумном оборудовании. В случае БР электроды покрыты диэлектриком, который при взаимодействии с плазмой корродирует медленнее чем металл, благодаря этому увеличивается ресурс газоразрядной ячейки и уменьшатся количество материала которое уносится в плазмообразующий газ.

В настоящее время БР широко используется в плазмохимии в таких процессах как: синтез оксидов азота, синтез нанодисперсных частиц, обработка полимеров, отчистка и стерилизация поверхности, регулировка гидрофильных и гидрофобных свойств и др. В промышленных масштабах БР используется в процессе синтеза озона.

Для более эффективного использования БР для инициации химических реакций в природном газе, необходимо детальное понимание процессов, протекающих в плазме, и их зависимостей от электрофизических параметров. При большом количестве теоретических и экспериментальных исследований в области плазмохимических превращений компонентов природного газа, до сих пор нет полной согласующейся преобразований, картины химических которые инициируются барьерным разрядом. Это связано в первую очередь с тем, что взаимодействия существует большое количество комбинаций различных углеводородов, полученных в результате диссоциации компонентов природного газа в плазме. Таким образом, исследование воздействия барьерного разряда на основные компоненты природного газа является актуальной проблемой.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные в работе результаты исследования процесса воздействия барьерного разряда на основные компоненты природного газа при атмосферном давлении могут быть использованы для усовершенствования технологии получения синтез-газа и плазменного пиролиза метана.

5

Результаты математического моделирования могут использоваться для инженерных расчётов при создании перспективных плазмохимических установок прямого синтеза сложных углеводородов.

Разработанная и созданная автором работы электрофизическая установка может применятся для дальнейших исследований плазмохимических процессов в углеводородах, а также в других газовых средах.

Цель исследования

Объектом данной работы является барьерный разряд в природном газе при атмосферном давлении. Как основные компоненты природного газа в исследованиях рассматривались метан, этан и пропан, так как остальные примеси составляли менее 1 % об.

Предметом исследований является процесс воздействия барьерного разряда на основные компоненты природного газа при атмосферном давлении.

Целью настоящей диссертационной работы является разработка и создание экспериментальной электрофизической установки на основе барьерного разряда, а также исследование, анализ и выявление закономерностей процесса воздействия барьерного разряда атмосферного давления на основные компоненты природного газа при питании разряда прямоугольными высоковольтными импульсами.

Задачи исследования

Для достижения поставленной в работе цели были поставлены следующие задачи:

- Разработать и создать электрофизическую установку с регулируемыми параметрами, включающую в себя плазмохимические реакторы с различной конфигурацией газоразрядной ячейки, которая позволит исследовать воздействие барьерного разряда на основные компоненты природного газа при атмосферном давлении.
- Экспериментально исследовать барьерный разряд атмосферного давления и

проанализировать состав выходной смеси при различных геометрических конфигурациях разрядного промежутка в широком диапазоне электрофизических параметров (напряженности электрического поля, энерговклада в плазму, частоты повторения и скорости нарастания импульсов напряжения).

- Провести численное моделирование процессов, протекающих при развитии газового разряда с диэлектрическим барьером и оценить концентрацию, энергию электронов и ионов, напряженность электрического поля и энерговклад в плазме.
- На основании полученных экспериментальных данных и данных численного моделирования оценить влияние электрофизических параметров на процесс воздействия барьерного разряда на основные компоненты природного газа при атмосферном давлении.

Методология и методы исследования

Основными методами экспериментального исследования процесса воздействия барьерного разряда на основные компоненты природного газа при атмосферном давлении являются:

- измерение внешних электрических характеристик разряда таких как: разность потенциалов на разрядном промежутке с помощью высоковольтного пробника Tektronix P6015A с внутренним сопротивлением 100 МОм и собственной емкостью 3 пФ, величины тока в разрядном контуре резистивным датчиком тока. Данные с пробника и датчика отправлялись на входы осциллографа LeCroy WaveRunner 104Xi-A, с шириной полосы пропускания 1 МГц и частотой дискретизации 10 Гвыборок/с.
- метод газовой хроматографии с помощь которой анализировался химический состав газа. Использовался газовый хроматограф марки «М3700». В этом хроматографе три параллельных аналитических канала, что позволяет одновременно анализировать все компоненты газа. Хроматограф оснащен тремя детекторами одним пламенно-ионизационным и двумя детекторами по теплопроводности. В системе использовались набивная колонка с

молекулярными ситами CaA, колонка с Porapak Q и капиллярная колонка HP-PLOT Al₂O₃/KCL, соединенная с пламенно-ионизационным детектором. Точность измерения хроматографа составляет 0,05 % об.

- метод масс-спектрометрии с помощью которого также анализировался химический состав. Использовался квадрупольный масс-спектрометр MKS Instruments Cirrus[™] 300. Ионизация проб газа осуществлялась пучком электронов с энергией 40 эВ. Такая энергия соответствует энергии, для которой приведены справочные данные для интерпретации спектрограммы. Измерялся ионный ток для соотношения массы к заряду от 1 до 48. Точность измерения составляет 0,01 % об.
- оптический метод диагностики барьерного разряда, проводившийся с помощью фотокамеры Canon EOS 500D с объективом EFS 18-200 мм. Время экспозиции подбиралось таким, чтобы на фотографии были отображено свечение плазмы от одного импульса высокого напряжения. Это позволяло оценить степень неоднородности разряда. Анализ степени неоднородности проводился путём сравнения яркости свечения в поперечном сечении промежутка с постоянной величиной свечения на всём промежутке, которая наблюдается при идеально однородном разряде. Синхронность возникновения послесвечения определялась с помощью фотоэлектронного умножителя.

Научная новизна

В представленной диссертационной работе впервые было экспериментально исследовано двухэтапное воздействие на природный газ, которое включало в себя: предварительную обработку барьерным разрядом и дальнейшее парциальное окисление кислородом воздуха. Было оценено влияние такого воздействия на выход синтез-газа.

Впервые для инициации плазмохимических процессов барьерным разрядом в природном газе был использован генератор прямоугольных импульсов на основе биполярных транзисторов с изолированным затвором с регулируемыми параметрами, который позволил реализовать скорости нарастания и спада напряжения импульсов питания от 110 до 250 кВ/мкс.

Получены экспериментальные зависимости степени конверсии метана и синтеза сложных углеводородов в природном газе от удельного энерговклада при воздействии барьерным разрядом с амплитудой прямоугольных импульсов напряжения 15 кВ, частоте 4 кГц и длительности импульсов 60 мкс.

Основные положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие положения:

- Схема и конструкция электрофизической установки с твердотельной системой формирования прямоугольных импульсов напряжения с амплитудой от 0 до 16 кВ длительностью от 600 нс до 1 мс, частотой от 30 Гц до 4 кГц и скоростью нарастания напряжения до 250 кВ/мкс, позволяющая исследовать процесс воздействия барьерного разряда на основные компоненты природного газа при атмосферном давлении.
- Результаты экспериментальных исследований влияния прокачки газа при скоростях до 5 м/с через разрядный промежуток с приведенной напряженностью электрического поля 330 Тд и частотой импульсов 3 кГц на степень неоднородности барьерного разряда.
- При работе электрофизической установки в режиме, который включает в себя этап обработки барьерным разрядом, а также этап парциального окисления смеси природного газа и воздуха при амплитуде импульсов питания 10,5 кВ, частоте 4 кГц, и энерговкладе 4,9 кДж/моль, количество синтез-газа на выходе больше на 15 % чем при режиме работы без этапа обработки разрядом.
- Результаты численных расчетов процессов, протекающих при развитии газового разряда атмосферного давления для 0-мерного и 1-мерого приближения, при амплитуде прямоугольных импульсов питания от 12 до 15 кВ, длительности 60 мкс, и частоте 4 кГц.
- Экспериментально полученные зависимости конверсии метана и синтеза более

сложных углеводородов в природном газе атмосферного давления от удельного энерговклада (E_{sp}) в разряд для диапазона $E_{sp} = 0 \dots 3,25$ эВ/молекулу при напряженности электрического поля 10 кВ/мм, частоте импульсов питания 4 кГц, и скорости нарастания/спада импульсов от 110 до 250 кВ/мкс.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Диссертация содержит 113 страниц машинописного текста, 6 таблиц, 55 рисунков по тексту и список литературы, которые состоит из 122 источников отечественных и зарубежных авторов.

В первой главе диссертации представлен обзор работ, посвященных воздействию различных типов разрядов на природный газ, представлены различные существующие конструктивные решения генераторов плазмы. Описаны области исследования и достигнутые результаты.

Вторая глава диссертации посвящена описанию разработанных и созданных электрофизических экспериментальных стендов для исследования систем генерации низкотемпературной плазмы применительно к инициации стимуляции химических процессов при атмосферном давлении. Детально изложены схемы газоснабжения. электропитания стенда И Представлены конструкции плазмохимических реакторов, используемых в экспериментах.

В третьей главе диссертации представлено исследование влияния таких параметров, как скорость движения газа в разрядном промежутке (РП), частота импульсов напряжения, сопротивление внешней цепи, на режим горения барьерного разряда, а также приведено исследование влияния материала диэлектрика величины токоограничивающего резистора на степень И неоднородности разряда. Установлено, что для диэлектрика Al₂O₃ начало разрядного процесса происходило при нарастающем фронте импульса напряжения на разрядном промежутке (напряжение было в диапазоне от 12 до 16 кВ) или сразу после него (напряжение 6 - 8 кВ). Для органического стекла разряд происходит с

гораздо большими временными задержками после начала импульса напряжения и имеет некоторый вероятностный разброс по времени.

Четвертая глава диссертации посвящена моделированию газоразрядных процессов в природном газе, а также экспериментальному исследованию процесса воздействия БР на природный газ атмосферного давления. Проведено моделирование развития разряда и его влияния на газовую смесь в 0-мерном и 1-мерном приближении.

В заключении представлены основные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на научных семинарах и ученых советах ИЭЭ РАН, а также докладывались на Всероссийская следующих конференциях: (c международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (Казань, 2014), 7-ой Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (Плёс, 2014), Международный конгресс по физике плазмы (Лиссабон, Португалия, 2014), Международный симпозиум по низкотемпературной плазмохимии 14-ый атмосферного давления. (Цинновиц, Германия, 2014), 22-ой Международный симпозиум по плазмохимии (Антверпен, Бельгия, 2015), 8-ая Международная конференция по физике плазмы и плазменным технологиям, Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (Казань, 2017), 28-ой Симпозиум по физике плазмы и плазменным технологиям (Прага, Чешская республика, 2018), 14-я Международная конференция по модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы (Томск, 2018), 24-ый Международный симпозиум по плазмохимии (Неаполь, Италия, 2019), 9-ый Международный симпозиум по Электрогидродинамике (Санкт-Петербург, 2019), Научно-практическая конференция учёных России и Хорватии (Москва, 2019).

По теме диссертации опубликовано 7 научных работ, все из них — в научных изданиях, рецензируемых ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации:

- В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич Плазмохимический Реактор на Основе Диэлектрического Барьерного Разряда // Химия высоких энергий, 2016, том 50, № 4, с. 318–322
- Vladislav Yurevich Khomich, Viktor Evgenyevich Malanichev, Maxim Vladimirovich Malashin, and Sergey Igorevich Moshkunov Dielectric Barrier Discharge Uniformity Enhancement by Air Flow // IEEE Transactions on Plasma Science, 2016, Vol. 44, No. 8, August
- В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, С. В. Небогаткин, В. Ю. Хомич, В. М. Шмелев Исследование стимулирования барьерным разрядом плазмохимических реакций // Письма в ЖТФ, 2017, том 43, № 10, с. 12–16
- В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, А. В. Озерский, В. Ю. Хомич, В. М. Шмелев Электрофизическая установка для конверсии природного газа при атмосферном давлении // ЖТФ, 2018, том 88, № 11, с. 1648–1654
- В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, В. Е. Попов, Д. И. Субботин, А. В. Суров, В. Ю. Хомич, О. В. Шаповалова, В. М. Шмелев Термическая стимуляция как преобладающий механизм конверсии метана в барьерном разряде // Химическая физика, 2018, том 37, № 11, с. 31-35.
- 6. В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, В. Ю. Хомич Конверсия природного газа импульсным барьерным разрядом при атмосферном давлении // Теплофизика высоких температур, 2020, том 58, № 1, с. 25-32.
- 7. В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, В. Ю. Хомич Экспериментальное исследование конверсии метана в барьерном разряде плазмохимического реактора // Известия РАН. Энергетика, 2020, № 5, с. 60-65.

ГЛАВА 1. ИНИЦИАЦИЯ И СТИМУЛЯЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЛАЗМЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Применение равновесной плазмы для инициации и стимуляции химических реакций

В настоящее время в плазмохимии активно используется и равновесная и неравновесная плазма. Их основное отличие состоит в том, что в равновесной плазме значения температуры электронов ионов и нейтральных частиц равны между собой ($T_e = T_i = T_n$), а в неравновесной температура электронов намного больше чем температура ионов и нейтральных частиц ($T_e >> T_i = T_n$). Наиболее часто используемыми источниками равновесной плазмы являются дуговые разряды. Ниже приведен обзор ряда работ, в которых для инициации и стимуляции химических реакций используется равновесная плазма.

В работе Дж. Р. Финка и соавторов [5] в плазмотрон с дуговым разрядом постоянного тока мощностью 60 кВт подавался природный газ, расход составлял 100...120 л/мин. Конверсия исходного сырья варьировалась от 82,6 до 99 %. При этом основные продукты — это ацетилен (11,8...14,5 % об.) и водород (53,5...63,4 % об.). Температура в дуге составляла порядка 2000 °С. В работе Л. Бромберга и др. [6] в дуговой разряд вкладывали от 9 до 12 кВт (рисунок 1.1). Для всех экспериментов в области плазменного пиролиза, изложенных в этой статье, среднее удельное энергопотребление было В диапазоне 200...250 МДж/кг H₂. На вход плазмотрона подавали смесь метана с азотом в соотношении от 1:1 до 1:3, соответственно. Выход водорода увеличивался с 30 до 70 % при увеличении среднего удельного энергопотребления с 250 до 650 кДж/моль. Состав выходного газа в случае наибольшего выхода водорода составлял 33,3 об. %, N₂ - 54,4 об. %, CH₄ - 6,8 об. %, C₂H₂ - 3,2 об. % и C₂H₄ – 1,2 об. %. В статье А. Индарто [7] исследовалось конверсия метана в скользящем дуговом разряде, при этом расход метана составлял от 1 до 3 л/мин, напряжение на электродах 10 кВ, средняя потребляемая мощность до 190 Вт (рисунок 1.2). В таких условиях конверсия метана достигала 45%, основными

продуктами являлись ацетилен и водород, их селективности составляли 20 и 40 %, соответственно.



Рисунок 1.1 – Схема плазмотрона; 1 – катод; 2 – изолятор; 3 – анод; 4 – дуга. [6]





В работе Ф. Г. Рутберга и соавторов [8] плазмохимические реакции (конверсия смеси метана, углекислого газа, и паров воды в синтез-газ) проводились в равновесной плазме. В качестве источника такой плазмы использовался трехфазный плазмотрон с дуговым разрядом (рисунок 1.3). Как исходный газ подавался метан с расходом ~1-2,9 г/с (основной поток) ~ 0,5 г/с и ~ 0,8 г/с (дополнительный поток) и добавлением диоксида углерода (расход ~ 3 г/с) и паров воды (расход ~ 3 г/с, температура 200 °C). При этом мощность плазмотрона составляла ~100-110 кВт, удельный энерговклад в плазме составлял 2,5 эВ/молек. Температура в дуге – 3300 К.



Рисунок 1.3 – Схема и фотография экспериментальный реактор: 1 – реакционная камера; 2 – плазмотрон; 3 – аэродинамическое сопло; 4 – нижняя камера. *Р* – точка измерения давления; *Т* – точка измерения температуры; *S* – точка отбора проб синтез-газа [8].

Процессы в дугах плазмотронов переменного тока мощностью 1-2 МВт рассматриваются в работе О. Б. Васильевой и соавторов [9]. В исследовании рассматривается два типа плазмотронов: co стержневыми электродами (рисунок 1.4) и рельсовыми электродами (рисунок 1.5). В конструкциях трехфазных плазмотронов со стержневыми и рельсовыми электродами для работы на инертных, а также окислительных (воздух, кислород, пары воды и CO_2) средах диапазон мощностей плазмотронов изменялся для окислительных сред от 30 до 500 кВт, для инертных сред – до 2 МВт. К.П.Д. плазмотронов (отношение энергии, переданной в плазму, к энергии дуги) составлял 0,7–0,95. Для воздуха в диапазоне расходов 25–50 г/с термический К.П.Д. имеет значения, близкие к 70%.



Рисунок 1.4 – Трёхфазный плазмотрон со стержневыми электродами: 1 – камера, 2 – контур подачи газа, 3 – наконечник электрода, 4 – изолятор, 5 – токоввод, 6 – подвод воды [9].



Рисунок 1.5 – Трёхфазный плазмотрон с рельсовыми электродами: 1 – инжектор, 2 – основной электрод, 3 – изолятор, 4 – токоввод, 5 – водоохлаждаемый корпус, 6 – контуры тангенциальной газовой подачи [9].

В работе А. А. Сафронова и соавторов [10] также, как и в предыдущей работе, рассматривался трехфазный плазмотрон с рельсовыми электродами, но применительно к разложению тетрахлорметана и тетрафторметана плазмой воздуха. Мощность плазмотрона до 500 кВт, температура плазмы до 2000 К, массовый расход варьировался от 60 до 240 г/с.

1.2 Применение неравновесной плазмы для инициации и стимуляции химических реакций

Рассмотрим ряд работ в которых используется для инициации и стимуляции химических реакций неравновесная плазма. Наиболее распространёнными источником такой плазмы являются: коронный, искровой, тлеющий и высокочастотный разряды.

В работе С. Л. Яо и соавторов [11] (рисунок 1.6) для конверсии метана использовали импульсный искровой разряд с частотой повторения 2-20 кГц. При этом степень конверсии метана составляла 23,5 %, а энергозатраты – 3,8 эВ/молек. Основным продуктом плазменного пиролиза являлся ацетилен. Также, искровой разряд для конверсии метана использовали авторы работы [12] (рисунок 1.7). Частота повторения импульса напряжения составляла 50 Гц при размахе 5 кВ. Зависимость конверсии метана от энерговклада была линейна и составляла от 18 до 69 % при 14-25 эВ/молек. В работе [13] (рисунок 1.8) использовался импульсный искровой разряд со схожими внешними характеристиками (50 Гц, 5 кВ амплитуда импульсов напряжения). При этом необходимо отметить, что энергоэффективность резко уменьшилась в диапазоне где конверсия метана составляла более чем 60 %. Таким образом, при конверсии метана 50 %, энерговклад составлял 3,5 эВ/молек, а уже при 68 % – 12 эВ/молек.



Рисунок 1.6 – Плазменная система для конверсии метана [11]



Рисунок 1.7 – Схема питания для реактора с искровым разрядом [12]



Рисунок 1.8 – Разрядный реактор [13]

В статье [14] для конверсии метана использовался импульсный тлеющий разряд атмосферного давления (рисунок 1.9). Основными продуктами являлись водород и углеводороды С₂. Энерговклад составлял от 2,2 до 2,6 МДж/моль, расход – от 5 до 25 мл/мин. Амплитуда импульсов напряжения – 28 кВ, Селективности при частоте 200 Гц составляли 40% - водород, 20% - ацетилен, менее 10% - этан.



Рисунок 1.9 – Схема поперечного профиля реактора (справа) и электрическая схема для генерации импульсов (слева) [14]

Для конверсии метана в работе Г.-Б. Чжао [15] использовался коронный разряд (рисунок 1.10, 1.11). Мощность, вкладываемая в разряд, составляла от 100 до 400 Вт, при этом расход метана – 1,5 л/мин. Конверсия метана достигала 20%, селективность по этану и этилену – 10 %, основным продуктом являлся ацетилен, селективность которого достигала 80 %.



Рисунок 1.10 – Схема электропитания реактора [15]



Рисунок 1.11 – Экспериментальная установка в работе [15]

Влияние высокочастотного разряда на процесс плазменного пиролиза метана исследовалось в работе Ц. Чена [16]. Плазма генерировалась радиочастотным источником питания (см. рисунок 1.12) с согласующей сетью, которая обеспечивала непрерывные синусоидальные волны с частотой 13,56 МГц. Функция автоматического согласования использовалась для настройки ВЧ источника питания. В каждом эксперименте отображалось нулевое отражение радиочастотной энергии и 100% согласование. Во время разряда давление и

температуру в реакторе контролировали при и удерживали 100 Торр и 373 К, соответственно. На вход ректора подавалась либо смесь кислорода с метаном и гелием, либо смесь гелия с метаном. В случае отсутствия кислорода в смеси конверсия метана варьировалась от 5 до 25%, при этом зависимость степени конверсии метана от удельной вкладываемой энергии (она изменялась от 7,6 до 15,2 эВ/молекулу) была линейна. Основные продукты полученные в результате взаимодействия метана с разрядом — это молекулярный водород и этан.



Рисунок 1.12 – Принципиальная схема экспериментальной установки [16]

Исследовался процесс обработки метана СВЧ разрядом в работе А. И. Бабарицкого [17]. Схема экспериментального стенда представлена на рисунке 1.13. Особенностью этой работы было то, что метан предварительно нагревали на 500 градусов и далее он попадал в разрядную область. При этом конверсия изменялась в зависимости от удельного энерговклада в разряд от 12 до 22%. Энерговклад изменялся от 0,4 до 0,45 эВ на молекулу.



Рисунок 1.13 – 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 [17].

1.3 Барьерный разряд как источник низкотемпературной плазмы для плазмохимии

В работе [12] для обработки метана использовали БР с двумя разными системами питания (рисунок 1.14). В первом случае к электродам газоразрядной ячейки подводили униполярные прямоугольные импульсы напряжения с амплитудой до 20 кВ, частотой 50 Гц и скважностью 2. Во втором – синусоидальное напряжение с такой же амплитудой и частотой. В первом случае конверсия метана составила 6-13 % при энергозатратах 38-57 эВ/молек. Во втором – при конверсии 5-8 % энергозатраты составляли 116-175 эВ/молек. В обоих случаях зависимость конверсии от энерговклада была линейна.



(**б**)



Рисунок 1.14 – Экспериментальная установка в работе [12]. (а) импульсный БР; (б) БР переменного тока

В другой работе [13] с помощью БР, при частоте синусоидального напряжения 75 кГц, получили конверсию метана 24 %, энерговклад составлял 17 эВ/молекулу (схема реактора изображена на рисунке 1.15).



Рисунок 1.15 – Схема реактора на основе БР [13].

В настоящее время активно развивается моделирование плазмохимических процессов в разных математических пакетах. Теоретическое моделирование процесса конверсии метана в барьерном разряде проведено в работах [18] и [19]. В первой работе конверсия метана составляла 13,8 %. При этом основным продуктом являлся этан. В исследовании [19] конверсия СН₄ достигала 40 %, и в результате образовывался этан и ацетилен.

Далее представлена сводная таблица, в которой отображены результаты работ, рассмотренных выше.

Таблица 1.1 - Сводная таблица.

_

Автор [ссылка]	Тип	С _{СН4} ,	Основн.	Е _{уд} ,	Примечание
	разряда	%	продукт	эВ/молек.	
А. Индарто [7]	Дуговой	45	H_2, C_2H_2	1,3	Дуговой
					скользящий
					разряд
Ф. Г. Рутберг [8]	Дуговой	95	H ₂ , CO	2,5	Переменный 3-х
					фазный ток. На
					вход подавалась
					смесь метана с
					СО2 и Н2О
Дж. Р. Финке [5]	Дуговой	95	H_2, C_2H_2	5,7	Дуговой
					постоянного тока
Л. Бромберг [6]	Дуговой	85	H ₂	6,7	Дуговой
					постоянного тока
С. Кадо [13]	Искровой	52	C_2H_2	3,6	
СС. Ли [12]	Искровой	1868	C_2H_2 ,	2,416,7	
			C_2 ,		
			H ₂ , C ₃		
			C ₆		
С. Л. Яо [11]	Искровой	24	C ₂ H ₂ ,	10,3	
			C_2H_6 ,		
			C_2H_4		
ГБ. Чжао [15]	Коронный	20	C ₂ H ₂ , H ₂ ,	3,7	
			C_2H_6 ,		
			C_2H_4		
С. Кадо [13]	Коронный	25	C ₂ H ₂ ,	11,6	
			C_2H_4 ,		
			C_2H_6		

Продолжение таблицы 1.1

Автор [ссылка]	Тип	C _{CH4} ,	Основн.	Е _{уд} ,	Примечание
	разряда	%	продукт	эВ/молек.	
А. Горбензаде	Тлеющий	17	$H_2, C_2H_2,$	27	Импульсный
[14]			C_2H_4 ,		тлеющий разряд
			C_2H_6		атмосферного
					давления.
А. И. Бабарицкий	СВЧ	22		0,5	Присутствует
[15]					предварительный
					нагрев на 550 К
Ц. Чен [16]	ВЧ	525	H_2, C_2H_6	7,615,2	
Д. Л. Кузнецов	Несамост.	38	$H_2, C_2H_4,$	0,250,5	Создается
[20]			C_2H_2 ,		импульсно-
			C_2H_6		периодическим
					пучком
					электронов
СС. Ли [12]	Барьерный	18	C ₂ H ₆ , H ₂	6,9	Барьерный
					импульсно-
					периодический
					разряд
СС. Ли [12]	Барьерный	10	C_2H_6, H_2	8,7	На электрод
					подавалось
					напряжение
					синусоидальной
					формы
С. Кадо [13]	Барьерный	18	C ₂ H ₆ , H ₂	8,7	

Здесь: С_{СН4} – степень конверсии метана, Е_{уд} – удельный энерговклад. Для некоторых работ указаны диапазоны значений конверсии и энерговклада, в этих работах были представлены линейные зависимости конверсии от энерговклада.

Обзор существующих теоретических и экспериментальных наработок показал, что в данный момент не существует однозначных, согласующихся результатов по процессам происходящим в барьерном разряде. Таким образом, их экспериментальное и теоретическое исследование является актуальной задачей.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВОЗДЕЙСТВИЯ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ПРИРОДНОГО ГАЗА.

2.1Система электропитания и газообеспечения для экспериментальной установки

Для решения задач настоящей диссертационной работы были разработаны и созданы экспериментальная установка и несколько образцов ПХР. Экспериментальная установка обладала гибкой конфигурацией, которая позволяла перестраивать её для решения конкретной задачи. Возможна была реализация трёх основных режимов работы: обработка входного потока БР без последующего парциального окисления, парциальное окисление без предварительной обработки БР и комбинированный режим с предварительной обработкой и дальнейшим парциальным окислением.

Схема системы электропитания представлена на рисунке 2.1. Она состоит из источника постоянного напряжения G1 (диапазон выходного напряжения от 0 до 16 кВ), накопительной емкости С1, твердотельного коммутатора (1), который состоит из схемы управления, 40 трансформаторов тока (ТА), и 40 биполярных транзисторов с изолированным затвором (VT) марки IRGPS40B120U. К выходу твердотельного коммутатора подключен малоиндуктивный токоограничивающий (R) и последовательно с ним конденсаторы, соответствующий резистор электрической ёмкости газоразрядной ячейки (2). На рисунке 2.1 изображена эквивалентная электрическая схема генератора, состоящая из двух электрических емкостей С_б и С_г, которые соответствуют емкости барьера и газового промежутка. Между токоограничивающем резистором и генератором плазмы подключен высоковольтный щуп Tektronix P6015А для измерения напряжения на разрядном промежутке. Сигнал от щупа поступает на вход осциллографа LeCroy WaveRunner 104Xi-A (ширина полосы пропускания 1 ГГц, частота дискретизации 10 Гвыборок/с). Для измерения тока, последовательно с генератором плазмы

включен малоиндуктивный резистор R_{cs} номиналом 50 Ом. Сигнал напряжения ослабляется аттенюатором (4) (30 дБ), и подается на вход осциллографа.



Рисунок 2.1 – Схема системы электропитания и диагностики электрических параметров. 1 – Коммутатор; 2 – газоразрядная ячейка; 3 – высоковольтный пробник; 4 – аттенюатор; 5 – осциллограф.

Система электропитания позволяет формировать на электродах плазмохимического реактора высоковольтные прямоугольные импульсы с амплитудой от 0 до 16 кВ, частотой от 0 до 4 кГц, и длительностью импульсов от 300 нс.

Система электропитания обеспечивает скорость нарастания напряжения около 300 кВ/мкс. Экспериментально установлено, что чем выше скорость нарастания напряжения, тем разряд более однородный. Также в экспериментах использовались токоограничивающие резисторы с номиналами 100, 510 и 1000 Ом, с помощью которых варьировали скорость нарастания напряжения. Схожие системы электропитания использовались в исследованиях [21-27].

На рисунке 2.2 представлены схемы газоснабжения и диагностики химического состава газа. Они состоят из воздушного компрессора (1), газовых вентилей (2, 3, 9, 10), ротаметров или измерителей-регуляторов (4, 5), генератора плазмы (6), горелки (7) и хроматографа или квадрупольного масс-спектрометра (8). Такая система позволяла плавно регулировать расход воздуха от 0 до 21,2 л/мин, расход природного газа от 0 до 17 л/мин.

В первой конфигурации (рисунок 2.2а) в плазмохимический реактор подавалась смесь воздуха и природного газа (~96% метана). Соотношение воздуха и природного газа регулировалось с помощью вентилей 2 и 3. Далее, газовая смесь поступала в генератор плазмы (6), где происходила обработка газа разрядом. После генератора смесь приходила в горелку (7) и там происходил процесс парциального окисления.



Рисунок 2.2 – Схема газообеспечения и диагностики химического состава. 1 – воздушный компрессор; 2, 3 – вентиль; 4, 5 – ротаметр; 6 – генератор плазмы; 7 – горелка; 8 – газовый хроматограф либо квадрупольный масс-спектрометр.

Анализ химического состава выходного потока производилось посредством либо хроматографа, либо с квадрупольного масс-спектрометра (8). Хроматограф

марки «М3700» имеет три параллельных аналитических канала, что позволяет одновременно анализировать все компоненты газа. Хроматограф оснащен тремя детекторами – одним пламенно-ионизационным и двумя детекторами по теплопроводности. В системе использовались набивная колонка с молекулярными ситами СаА, колонка с Porapak Q и капиллярная колонка HP-PLOT Al₂O₃/KCL соединенная с пламенно-ионизационным детектором. С помощью хроматографа на выходе из плазмохимического реактора оценивали объемы: молекулярного водорода, молекулярного кислорода, молекулярного азота, монооксида углерода, диоксида углерода, метана, этана, пропана, этилена и пропилена.

Квадрупольный масс-спектрометр MKS Instruments - Cirrus[™] 300. для ионизации проб газа использует электронный пучок с энергией 40 эВ, что соответствует энергии для которой были получены справочные данные для интерпретации спектрограммы [28]. Измерялся ионный ток для соотношения массы к заряду от 1 до 48. Точность измерения состава газа составляет 0,01 % об.

Во второй конфигурации (рисунок 2.26), в генератор плазмы подавался природный газ без примеси воздуха, а воздух подавался в обход генератора плазмы напрямую в горелку.

В ряде экспериментов горелка не использовалась и газ, обработанный в газоразрядной ячейке подавался сразу на хроматограф или масс-спектрометр, а также в части экспериментов ротаметр был заменен на расходомер.

2.2 Конфигурация экспериментальных плазмохимических реакторов

Для исследований были разработаны четыре плазмохимических реактора с различными конфигурациями.

Первый реактор (рисунок 2.3) с плоскопараллельной конфигурацией электродов (ПХР №1). Верхний электрод (2) выполнен в виде стальной сетки диаметром 52 мм. Нижний, заземленный электрод (4) – охлаждаемая пластина. Электроды разделял диэлектрик толщиной 2 мм (выполненный из стекла, на которое с внешней стороны нанесена тонким слоем теплопроводящая паста) и воздушный зазор (3) величиной 1,5 мм. Охлаждение нижнего электрода и диэлектрика необходимо поскольку при горении в области (1) выделяется большое количество тепла, которое нагревает стекло, и оно, при отсутствии охлаждения, теряет свои диэлектрические свойства и разрушается разрядом. Охлаждение водяное. Габаритные размеры: диаметр 100 мм высотка без колпака 40 мм.

В реактор подается смесь воздуха и природного газа (газовая схема рисунок 2.2) или только природный газ. Исходный газ проходит предварительную обработку разрядом в области (3) и далее, проходя через сеточный электрод попадает в область горения (1). Во всех реакторах инициация горения производится путем воспламенения смеси на выходе из реактора, далее фронт пламени перемещается к сеточному электроду (2) и в дальнейшем, самоподдерживающийся процесс горения происходит вблизи сеточного электрода. Для того чтобы в горелке реализовать горение богатой смеси на выход реактора установлен стеклянный «колпак». На фотографии (рисунок 2.36) он снят. Отбор части газа для анализа с помощью хроматографа производится после зоны горения.

Импульсы высокого напряжения прикладывались к верхнему сеточному электроду (2). Нижний охлаждаемый электрод (4) заземлен. В межэлектродном зазоре возможно создавать напряженность приведенного электрического поля до 350 Тд. Электрическая ёмкость электродной системы составляет 60 пФ.



Рисунок 2.3 – а) Схема экспериментального стенда с ПХР №1 с плоскопараллельной конфигурацией электродов; 1 – область горения; 2 – сеточный электрод; 3 – область разряда; 4 – заземленный электрод; б) фотография ПХР №1 с плоскопараллельной конфигурацией электродов.
Отличительной чертой этого реактора является разогрев высоковольтного электрода и очень близкое расстояние между зоной горения разряда и зоной парциального окисления. Это позволяет увеличить ток разряда, а близкое расстояние уменьшает вероятность рекомбинации наработанных активных частиц, до того, как они попадут в область парциального окисления. Из недостатков – такая система требует дополнительного водяного охлаждения.

Второй плазмохимический реактор (ПХР №2, рисунок 2.4) состоит из семи идентичных каналов внутри каждого из которых находится заземленный электрод (8), выполненный в виде стержня из латуни диаметром 5 мм, стенки каналов выполнены из кварцевых трубок с внешним диаметром 10 мм, и толщиной стенки 1,5 мм (4). Каждая из трубок обернута в алюминиевою фольгу, которая выступает в роли внешнего электрода (6) и к эти электродам прикладывались прямоугольные высоковольтные импульсы. В межэлектродном зазоре возможно создавать напряженность приведенного электрического поля до 520 Тд. Длина внешнего электрода – 10 мм. Электрическая ёмкость составляет 60 пФ. Входной поток (9) попадая в плазмохимический реактор проходит через область обработки разрядом (7), и затем поступает в зону смешения (3) и, проходя через сетку, смесь поподает в зону горения (2). Часть прореагировавшей смеси отбирается для химического анализа с помощью хроматографа (1).



Рисунок 2.4 – а) Фотография многотрубчатого ПХР №2 в сборе с горелкой; 6) Схема экспериментального стенда с включённым в него многотрубчатым ПХР; 1 – отбор газа в хроматограф; 2 – область окисления; 3 – область смешивания с окислителем; 4 – поток окислителя; 5 – диэлектрик (кварцевая трубка); 6 – внешний электрод; 7 – разрядная область; 8 – внутренний электрод; 9 – поток Третий плазмохимический реактор (ПХР №3, рисунок 2.5) отличается от второго геометрической конфигурацией генератора плазмы коаксиальной конструкции. Семь каналов заменены на один, при этом площадь проходного сечения уменьшилась на 40% (составляла 130 мм²). В этом генераторе использовали внешнии электрод (1) длинной от 10 до 25 мм. Межэлектродный зазор составлял 1,5 мм. В качестве внутреннего электрода использовался стержень из алюминия (3) диаметром 26 мм, а в качестве внешнего – фольга. Диэлектриком служила трубка из кварцевого стекла с диэлектрической проницаемостью равной 4 и толщиной 2,75 мм. К внешнему электроду подводились импульсы высокого напряжения. Внутренний электрод был заземлен. В межэлектродном зазоре возможно создавать напряженность приведенного электрического поля до 316 Тд. Электрическая емкость – 50 пФ. Габариты второго и третьего реактора одинаковые – внешний диаметр 91 мм, высота 350 мм



Рисунок 2.5 – а) Фотография ПХР №3 с коаксиальной конфигурацией; б) Конфигурация разрядного промежутка; 1 – внешний высоковольтный электрод; 2 – диэлектрик; 3 – внутренний заземленный электрод

На рисунке 2.6 изображен четвертый реактор, обладающий коаксиальной геометрией электродов (ПХР №4). Внутренний заземленный электрод (1) – стержень из латуни диаметром 18 мм. Внешний электрод (4) выполнен в виде трубки из алюминиевой фольги с внутренним диаметром 25 мм, прилегающей к (3).В диэлектрику качестве диэлектрика использовалась трубка ИЗ боросиликатного стекла толщиной 2 мм и внутренним диаметром 21 мм. Протяженность разрядного промежутка (2) составляла 115 мм. К внешнему электроду прикладывался высоковольтный импульс прямоугольной формы. В межэлектродном зазоре возможно создавать напряженность приведенного электрического поля до 360 Тд. Электрическая емкость составляет 22,5 нФ. Габаритные размеры: внешний диаметр 25 мм, длина 500 мм.

Для исследования влияния скорости прокачки на форму горения разряда был собран стенд с использованием генератора плазмы с коаксиальной конфигурацией электродов ГП №1 (рисунок 2.7 и 2.8), система электропитания которого была также использовалась в других исследованиях [29-37].

Таким образом, разработанная система электропитания обладает стабильными выходными характеристиками с возможностью формирования прямоугольных импульсов напряжения амплитудой от 0 до 16 кВ, частотой от единиц герц до 10 кГц. Система газообеспечения позволяет подводить различные газы и варьировать расход от 0 до 38,2 л/мин. Собранный экспериментальный стенд позволяет исследовать взаимодействие плазмы барьерного разряда с исходным газом в широком диапазоне электрофизических параметров.



Рисунок 2.6 – а) Схема экспериментального стенда с включённым в него ПХР №4; 1 – внутренний заземленный электрод; 2 – разрядная область;

3 – диэлектрик (боросиликатное стекло); 4 – внешний высоковольтный электрод;
5 – генератор высоковольтных импульсов; 6 – аттенюатор; 7 – высоковольтный пробник; 8 – баллон с газом; 9 – вентиль; 10 – расходомер; 11 – осциллограф;
12 – газовый хроматограф либо квадрупольный масс-спектрометр; б) Фотография ПХР №4;



Рисунок 2.7 – Генератор плазмы ГП №1. 1 – внешний электрод; 2 – диэлектрик (капролон); 3 – внутренний электрод;



Рисунок 2.8 – Электрическая схема зажигания и диагностики барьерного разряда.
1 – генератор импульсов управления ключами; 2 – генератор тактирующих импульсов; 3 – источник постоянного напряжения (0-16 кВ); 4 – высоковольтные ключи; 5 – высоковольтный пробник напряжения; 6 – аттенюатор;
7 – осциллограф; С₁ – разрядный промежуток; С₂ – накопительная емкость;
R₁ – малоиндуктивный высоковольтный токоограничивающий резистор;
R₂ – резистор для регистрации тока.

2.3Исследование зависимости электрофизических параметров плазмохимических реакторов при разных режимах работы

44

Был проведён ряд исследований, в которых к ПХР №4 прикладывалась прямоугольные импульсы напряжения длительностью 60 мкс и амплитудой 15 кВ, с различной частотой (1, 2, 4, 5 кГц). На рисунках 2.9 и 2.10 представлены осциллограммы тока и напряжения при разных частотах на переднем и заднем фронтах импульса напряжения. Исследования показали, что форма тока и напряжения, в данном частотном диапазоне, явно не зависят от частоты. Также, при этих частотах изменялся расход (от 0 до 19 л/мин) и состав газа (использовался природный газ либо воздух). Как и в случае с изменением частоты, не была установленная явная зависимость формы тока и напряжения от расхода и состава газа.



Рисунок 2.9 – Осциллограммы а) напряжения и б) тока для переднего фронта разрядного импульса

a)б)



Рисунок 2.10 – Осциллограммы а) напряжения и б) тока для заднего фронта разрядного импульса

Таким образом, для исследования систем генерации низкотемпературной плазмы высокого давления для инициации химических реакций разработан экспериментальный стенд, который обладает гибкими параметрами. Возможно варьировать расход газа в диапазоне от 0 до 20 л/мин, при этом диагностику химического состава возможно измерять двумя способами – с помощью газового хроматографа либо с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Источник напряжения может обеспечить напряжение от 0 до 16 кВ, либо в постоянном, либо в импульсно периодическом режиме при частоте прямоугольных импульсов от единиц герц до 5 кГц, и длительностью от 600 нс до 1 мс.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНИХ ПАРАМЕТРОВ НА РЕЖИМ ГОРЕНИЯ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В СИСТЕМАХ ГЕНЕРАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

3.1 Влияние частоты импульсов напряжения питания и обновление среды на режим горения разряда

Для того чтобы использовать барьерный разряд с диэлектриком как инструмент для инициации и стимулирования химических реакций более эффективно, необходимо определить области существования различных режимов горения этого разряда. Можно выделить два основных режима: однородный по объему и мультиканальный режим горения разряда. Однородный отличает более равномерное по объему свечение и ток больший по сравнению с мультиканальным. На рисунке 3.1 представлены фотографии и осциллограммы разряда с различной степенью однородности. Наиболее однородный разряд из трех случаев представлен на рисунке 3.1а.

На режим горения разряда влияет несколько факторов [38-44]. Один из них — это частота импульсов напряжения прикладываемых к электродам. Чем больше частота, тем разряд более склонен к мультиканальному режиму горения. Это связано с тем, что при высоких частотах, после разрядных процессов в течение одного периода в межэлектродном зазоре ионы не успевают рекомбинировать и, таким образом, создаются выделенные направления развития разряда. Время релаксации заряженных частиц составляет времена порядка 10 мс [45]. Таким образом, сравнивая это время с периодом между импульсами можно условно выделить что в не обновляемой среде при частотах больше 100 Гц разряд более склонен к мультиканальному режиму горения.



Рисунок 3.1 – Фотография и осциллограмма разряда а) Частота – 30 Гц, Время экспозиции – 1/32 с; б) Частота – 300 Гц, Время экспозиции – 1/320 с; в) Частота – 3 кГц, Время экспозиции – 1/3200 с.

Одним из способов реализации однородного барьерного разряда при высоких частотах является применение прокачки разрядного промежутка. В этом методе решающую роль играет скорость движения среды в разрядном промежутке. В рамках данной диссертационной работы изучалось влияние прокачки на степень неоднородности разряда [46]. Для изучения данного вопроса был разработан и создан экспериментальный стенд (рисунок 3.2) с включенным в него ГП №1. На нем был проведен ряд экспериментов для изучения влияния прокачки разрядного промежутка на степень неоднородности барьерного разряда.



Рисунок 3.2 – а) Поперечное сечение разрядного промежутка 1 – внутренний заземленный электрод; 2 – разрядный промежуток; 3 – диэлектрик (полиамид-6); 4 – внешний высоковольтный электрод; б) Экспериментальный стенд; 1 – разрядный промежуток; 2 – компрессор; 3 – вентиль; 4 – ротаметр;

5 – генератор высоковольтных импульсов; 6 – система фото регистрации.

В экспериментах использовался генератор плазмы с коаксиальной конфигурацией электродов [47-51]. Внутренний электрод _ стержень ИЗ нержавеющей стали диаметром 15 мм. Внешний электрод выполнен в виде кольца из нержавеющей стали с внутренним диаметром 23 мм, прилегающего к диэлектрической вставке. В качестве диэлектрика использовалась трубка из капролона (полиамида-6) толщиной 2 мм и внешним диаметром 23 мм. Поперечное сечение генератора плазмы представлено на рис. 3.2а. Протяженность разрядного промежутка составляла 16 мм. Разрядный промежуток (1) прокачивался потоком газа, нагнетаемым с помощью компрессора (2) (рис. 3.26). Посредствам вентиля (3) осуществлялась регулировка расхода. В экспериментах был реализован режим горения разряда, типичная осциллограмма которого представлена на рисунке 3.3. К внешнему электроду с частотой 3 кГц прикладывался высоковольтный импульс прямоугольной формы длительностью 60 мкс, и амплитудой 16 кВ, который формировался специальным генератором твердотельных на основе коммутирующих элементов (5) [52]. На рисунке 3.4 представлена фотография разряда. Предыдущие исследования показали, что при таких условиях, в отсутствие прокачки происходит контракция барьерного разряда.



Рисунок 3.3 – Осциллограмма зарядного и разрядного процесса при нарастании напряжения в воздухе. СЗ – Сигнал с датчика тока; С4 – Сигнал высоковольтного пробника напряжения; $U_{me} = 16$ кВ; f = 3 кГц;



Рисунок 3.4 – Фотография барьерного разряда (Выдержка 0,5 с; Частота импульсов питающего напряжения – 3 кГц)

Яркость свечения плазмы регистрировалось с помощью фотокамеры Canon EOS 500D (6). Время экспозиции составляло $5 \cdot 10^{-4}$ с. Степень неоднородности разряда оценивалась исходя из анализа распределения яркости изображения в

поперечном сечении середины разрядного промежутка. Для анализа степени неоднородности полученного разряда, это распределение сравнивалось с постоянной по всей длине величиной интенсивности.

С помощью резистивного шунта, регистрировался ток смещения и ток разряда в момент нарастания напряжения.

На рисунках 3.5 (a), 3.6 (a) и 3.7 (a) показаны фотоизображения поперечного сечения разрядного промежутка при разных скоростях воздушного потока. Изображения соответствуют суммарному значению излучения за один разрядный период времени по длине разрядного промежутка.

Поскольку все изображения были получены в при одинаковых условиях, то объективно представлены различия в свечении при различных расходах газа.

В экспериментах поток ламинарный при любом расходе газа и геометрия разрядного промежутка по длине изотропная, по этой причине считается, что предпосылок для образования продольных неоднородностей нет.

Для наглядности, оригинальные фотоизображения были преобразованы в полутоновые. Для анализа распределения яркости использовались оригинальные фотоизображения. Результаты измерений J(φ), при различных скоростях воздушного потока показаны на рисунках 3.5 (б), 3.6 (б) и 3.7 (б). Среднее значение µ для J(φ) по всему поперечному сечению обозначено штриховой линией (σ стандартное отклонение).

Когда расход (и, соответственно, скорость газа) увеличивается, количество контрагированных каналов уменьшается, и максимальное значение яркости уменьшается в 3 раза. Увеличивается область поперечного сечения, которую занимает разряд, и, с увеличением расхода газа, значение коэффициента вариации σ/μ уменьшается в 2 раза. Результаты расчета σ/μ для различных скоростей воздушного потока показаны на рисунке 3.8. Как видно, коэффициент вариации

монотонно уменьшается, следовательно, с увеличением расхода мы получаем более однородный разряд.



Рисунок 3.5 – а) Фотография барьерного разряда б) распределение яркости послесвечения разряда J(φ) в поперечном сечении разрядного промежутка без газового потока.



Рисунок 3.6 – а) Фотография барьерного разряда б) распределение яркости послесвечения разряда J(φ) в поперечном сечении разрядного промежутка при расходе газа 15 л/мин. А – контрагированные каналы; Б – области однородного разряда.



Рисунок 3.7 – а) Фотография барьерного разряда б) распределение яркости послесвечения разряда J(φ) в поперечном сечении разрядного промежутка при расходе газа 30 л/мин.

Явной зависимости пикового значения тока разряда от скорости прокачиваемого газа выявлено не было. Среднее значение этой величины составляет 4,8 A, и при разных скоростях потока отклонялось от этой величины не более чем на 10%. При этом среднее значение переносимого заряда составляет 95 нКл, с отклонением не более чем 3% при разных скоростях потока.



Рисунок 3.8 – Зависимость коэффициента вариации от расхода

Как было отмечено выше, с увеличением скорости потока количество контрагированных каналов уменьшается, и степень равномерности свечения разряда растет. Предлагается следующее объяснение наблюдаемых явлений. Без прокачки существуют выделенные направления развития разряда (одно из условий явления контракции). Причиной образования этих направлений являются объемные следы пространственного заряда с высокой проводимостью и области осевшего поверхностного заряда на диэлектрике после прохождения микроразрядов.

Оценка геометрии распределения заряженных частиц для мультиканального режима горения БР дает нам диаметр объемных следов (d_c) около 0,3 мм и диаметр поверхностных зарядов (d_{sp}) 1,5 мм. Это хорошо согласуется с другими исследованиями контрагированных БР в воздухе [53, 54]. Примечательно, что заряд осажденный на поверхности, обладает низкой подвижностью, особенно для полимерных диэлектрических поверхностей [55]. Из [46] мы оцениваем время релаксации следов объемного заряда как $t_{rlx} = 10$ мс. Период между импульсами равен T = 1/f = 0,3 мс, и он меньше времени релаксации. Очевидно, что объемные следы восстанавливаются каждый период. Когда поток в разрядном промежутке присутствует, объемные следы сдвигаются относительно областей заряда, осажденного на поверхности и, как следствие, нарушаются выделенные направления развития разряда. Для этой цели объемные следы следы следы следы следы следы следы случае составляет:

$$\Delta l = 0,5(d_c + d_{sp}) = 0,9 \text{ MM}$$
(3.1)

Тогда требуемая скорость равна $v = \frac{\Delta l}{T} = 3 \frac{M}{c}$. При рассматриваемой геометрии это соответствует потоку газа $G_f = 18$ л/мин. Результаты расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами. Влияние потока на равномерность разряда можно наблюдать даже при более низких скоростях потока газа. Последнее можно объяснить более сложной временной зависимостью проводимости объемных следов. Где время релаксации 10 мс соответствует максимальному

значению времени релаксации. В реальной системе проводимость объемных следов начинает снижаться значительно раньше.

Таким образом, полученные результаты показывают, что с увеличением скорости потока газа через разрядный промежуток уменьшается количество каналов уменьшается и разряд становится более однородным. Также максимальное значение яркости уменьшается в 3 раза, а площадь разряда растет с расходом газа. Величина коэффициента вариации от среднего значения яркости послесвечения уменьшилась в 2 раза. Таким образом, степень неоднородности разряда возрастает. Средний пиковый разрядный ток составлял 4,8 А, стандартное отклонение от этого значения при различном расходе газа не превышало 11%. Среднее значение переданного заряда составляло 95 нК, а при изменении скорости потока через разрядный промежуток значение стандартного отклонения составляло не более чем 3%. Среднее значение энергии в импульсе, составляло 2,2 мДж. Стандартное отклонение значения энергии в импульсе не превышало 20%.

Объяснение наблюдаемого эффекта состоит в том, что набегающий поток нарушает выделенные направления развития газового пробоя посредством механического переноса газа через разрядный промежуток.

3.2Влияние токоограничивающего сопротивления и материала диэлектрика на режим горения барьерного разряда

Помимо частоты импульсов питания и скорости обновления среды в разрядном промежутке было экспериментально зафиксировано что на режим горения разряда влияет токоограничивающий резистор во внешней цепи и материал диэлектрика.

Для исследования закономерностей этих явлений был собран специальный экспериментальный стенд (рисунок 3.9а). Установка состоит из источника высоковольтных импульсов напряжения (1) с плавной регулировкой амплитуды и частоты импульсов в диапазоне от 0 до 16 кВ и 0 до 14 кГц, соответственно [56, 57], высоковольтного малоиндуктивного резистора (R) и разрядного промежутка (C). Регистрация напряжения на разрядном промежутке осуществляется пробником (2) (Tektronics P6015A). Ток регистрируется высоковольтным малоиндуктивным резистивным датчиком R_{CS} номиналом 50 Ом и аттенюатором (3) 30 дБ.



Рисунок 3.9 – а) Экспериментальный стенд. 1 – генератор высоковольтных импульсов; 2 – высоковольтный пробник напряжения;

3 – аттенюатор; 4 – осциллограф; б) Конфигурация газоразрядной ячейки.

1 – электроды; 2 – разрядная область; 3 – диэлектрик.

Схема разрядного промежутка (*C*), применявшегося в эксперименте, представлена на рисунке 3.96. Металлические электроды (1) представляют собой круги диаметром 30 мм, выполненные из луженой меди на стеклотекстолитовой основе. Один из электродов закрыт диэлектриком (3), представляющим собой керамическую пластину из оксида алюминия (95% Al₂O₃) или пластину органического стекла (полиметилметакрилат (ПММА)) толщиной 2 мм. Разрядный промежуток (2) между поверхностью диэлектрика и вторым электродом составляет 2 мм. Прямоугольные импульсы напряжения подавались на верхний электрод через последовательно соединённый резистор R.

Эксперименты проводились при атмосферном давлении. Эквивалентная электрическая схема ПХР может быть представлена как последовательно соединенные электрические ёмкости разрядного промежутка и диэлектрического барьера. Величина ёмкости воздушного зазора для обоих материалов составляла 6 пФ. Ёмкость барьера равна 27 пФ и 11 пФ для керамики и органического стекла, соответственно. Фотоизображения разряда были сделаны с использованием камеры Canon EOS 500D. Кроме того, оптическая регистрация свечения в разрядном промежутке дополнялась фотоумножителем ФЭУ-35.

Было установлено что режим горения БР сильно зависит от номинала резистора R. Разряд с большей степенью однородности наблюдался при относительно низких значениях R, тогда как мультиканальный режим с неполным заполнением разрядного промежутка плазмой – при высоких значениях R. Таким образом, диффузный режим был реализован при R от 80 до 500 Ом. Его типичные осциллограммы тока и напряжения представлены на рисунках 3.10 и 3.11.



Рисунок 3.10 – Осциллограмма БР в воздухе с Al_2O_3 в качестве диэлектрика: однородный режим ($V_{in} = 12$ кВ, R = 80 Ом), шнурованный режим ($V_{in} = 14$ кВ, R = 13 кОм).



Рисунок 3.11 – Осциллограмма БР в воздухе с акриловым стеклом в качестве диэлектрика: однородный режим (*V*_{in}= 16 кВ, R = 150 Ом), шнурованный режим (*V*_{in}= 16 кВ, R = 13 кОм).

При сопротивлении R около 1 кОм ток разряда начинает распадаться на отдельные импульсы, и на фоне диффузионного свечения начинают появляться яркие каналы. При дальнейшем увеличении сопротивления до 10 кОм и выше БР приобретает мультиканальную форму горения. При R = 13 кОм отдельные плазменные каналы в разрядном промежутке видны невооруженным глазом.

Сигнал тока, наблюдаемый во время эксперимента, состоит из двух компонентов. Возникновение первого совпадает по времени с началом роста напряжения на разрядном промежутке и отвечает заряду ёмкости разрядного промежутка (которая равна последовательно соединенным ёмкости барьера и межэлектродного зазора). Второй компонент – ток, отвечающий развитию разряда в газе.

С увеличением номинала последовательно включенного резистора R происходит снижение скорости нарастания напряжения на разрядном промежутке, что приводит к возникновению отдельных как в пространстве, так и во времени Такое слабым микроканалов разряда. поведение связано co усилением электронных лавин, размножение которых происходит в полях сопоставимых с пороговыми для пробоя; последующему несинхронному (появление которых носит вероятностный характер) старту отдельных стримерных микроканалов, перекрытие которых отсутствует - эти условия не позволяют говорить о возможности формирования единого разрядного процесса во всем объёме разрядного промежутка.

Также было экспериментально установлено, что на режим горения БР влияет материал диэлектрика. Как было сказано выше, в качестве диэлектрика в экспериментах использовались пластины из алюмооксидной керамики и органического стекла.

Установлено, что задержка тока разряда зависит от условий эксперимента. Для Al_2O_3 начало разрядного процесса происходило при нарастающем фронте импульса напряжения на разрядном промежутке (напряжение было в диапазоне от 12 до 16 кВ) или сразу после него (напряжение 6 - 8 кВ). Для органического стекла разряд происходил с гораздо большими временными задержками после начала импульса напряжения и имеет некоторый вероятностный разброс по времени (джиттер), см. рисунок 3.11.

При работе системы питания в режиме пачек импульсов с эффективной частотой 500 кГц, случайная задержка появления разряда наблюдается только для первого импульса прикладываемого напряжения (рисунок 3.12). Отсутствие задержки импульса тока разряда в последующих импульсах, которые появляются синхронно с повышением напряжения свидетельствует о том, что наличие

задержки связано с первоначальным отсутствием достаточного количества начальных электронов, которые бы инициировали активное развитие разряда.



Рисунок 3.12 – Режим группы импульсов: Группа из 3х импульсов напряжения (эффективная частота 500 кГц), частота повторения групп импульсов – 30 Гц

Более однородный режим горения БР был получен для обоих типов диэлектриков при частоте повторения импульсов в десятки герц. Однако, аналогичные результаты были получены и в одноимпульсном режиме с предварительным снятием заряда с поверхности диэлектрика. Последнее необходимо для обеспечения отсутствия остаточного заряда на диэлектрическом барьере.

При одинаковых условиях в случае органического стекла наблюдался значительное отставание (джиттер) тока разряда от тока смещения (рисунок 3.11).

Исходя из результатов вышеизложенных исследований, можно сделать вывод, что режим горения барьерного разряда легко изменять с помощью подбора материала диэлектрика, времени обновления среды (соотношения скорости прокачки и частоты импульсов питания) и с помощью изменения внешнего сопротивления во внешней цепи. Эту информацию, безусловно можно использовать для практического применения в области плазмохимии при разработке систем для инициации и стимулирования химических процессов в плазме.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Как уже отмечалось выше, барьерный разряд с диэлектриком привлекает к себе внимание как средство для инициации и стимулирования химических реакций, начиная от образования озона из воздуха и заканчивая разделением различных химических соединений [58]. В неравновесной системе, которой является БР, высока эффективность и скорость проведения химических реакций [2]. При различных значениях напряженности электрического поля, или давлении среды, возбуждаются различные состояния активных частиц [4, 59], поэтому изменяя параметры разряда можно направлять энергию по нужному каналу для достижения наибольшей эффективности химических реакций.

4.1 Исследование процесса парциального окисления метана в условиях предварительного воздействия электрическим разрядом.

Одним из перспективных направлений является обработка метана разрядом [60, 61]. В настоящее время метан в основном используется для домашнего и промышленного отопления и для выработки электроэнергии. Использование метана для химической промышленности сопровождается рядом технологических трудностей и пока ограничивается получением синтез-газа, поскольку метан наиболее стабильных молекул является олной ИЗ [62]. Организацией электрического разряда в метане возможно реализовать как прямой синтез более тяжелых углеводородов, так и наработку химически активных радикалов, которые будут способствовать увеличению выхода синтез-газа, например, в процессе парциального окисления метана.

Технология с использованием парциального окисления метана представляет наибольший интерес, поскольку этот метод обладает рядом преимуществ по сравнению с паровой конверсией метана таких как:

 реакция экзотермическая (не требуется подвод тепла для поддержания процесса);

- отсутствует катализатор, который деградирует, не используются пары воды, вызывающие коррозию узлов промышленного устройства;
- соотношение выходных продуктов H₂/CO = 2, и именно такое соотношение необходимо для процесса получения высших углеводородов [63].

необходимом Однако при нормальных условиях И теоретически соотношении исходных продуктов ($CH_4/O_2 = 2$) химическая реакция не начинается [64]. Для инициации химической реакции уменьшают соотношение топлива и окислителя, что понижает выход синтез-газа. Для того чтобы увеличить выход синтез-газа при такой технологии было предложено предварительно обрабатывать исходное топливо барьерным разрядом. Выбор именно такого типа разряда обоснован тем, что он является неравновесным (энергия электронов намного больше энергии ионов и нейтральных частиц). Таким образом, возможно большую часть энергии, которая вкладывается в разряд, с помощью электронов направить на реакции диссоциации молекул с наработкой химически активных радикалов. Такие В области парциального окисления метана, будут радикалы, находясь способствовать увеличению выхода синтез-газа [65].

Для подтверждения теории было проведены исследования, в которых использовался экспериментальный стенд, включающий себя плазмохимический реактор, изображенный на рисунке 4.1 [66]. Конфигурация стенда была описана в главе 2.2.



Рисунок 4.1 – Плазмохимический реактор с плоскопараллельной конфигурацией электродов (красный – высоковольтный электрод; зеленый – диэлектрик; синий – заземленный электрод)

В плазмохимический реактор подавалась смесь воздуха и метана в соотношении 7:1. Суммарный расход газа составлял 6,9 л/мин. Исходный газ проходил предварительную обработку разрядом в области и далее, проходя через сеточный электрод, попадал в область горения. Инициация горения производилась путем воспламенения смеси на выходе из реактора, далее фронт пламени перемещался к сеточному электроду, и в дальнейшем самоподдерживающийся процесс горения происходил вблизи сеточного электрода. Химический состав выходного потока анализировался с помощью газового хроматографа.

Анализ состава выходного газа производился для трех различных режимов: окисление метана без предварительной обработки плазмой ДБР (режим 1); парциальное окисление метана с предварительной обработкой плазмой ДБР (режим 2); парциальное окисление метана плазмой ДБР без процесса горения (режим 3).

Селективность Н2 и СО рассчитывалась как:

$$S_{\rm H2} = \frac{V_{obt.H2}}{2V_{conv.CH4}} 100\%$$
(4.1)

$$S_{CO} = \frac{V_{obt.CO}}{V_{conv.CH4}} 100\%$$

$$\tag{4.2}$$

В реакторе был реализован мультиканальный режим горения БР [66]. Характерное значение амплитуды пикового тока составляло 8 А, энергия, вкладываемая в разряд, 3 мДж. Средняя мощность, вкладываемая в плазму, составляла 25 Вт.

Результаты измерения состава газа и расчет селективностей представлены в таблице 4.1. В этой таблице не указан состав выходного газа в режиме 3, так как различий между исходным газом и газом на выходе не было обнаружено. При окислении метана с предварительной обработкой плазмой БР (режим 2), различия в составе выходного газа статистически различимы. Это объясняется тем, что в процессе предварительной обработки нарабатываются химически активные радикалы, такие как CH₃, C₂H₃, C₂H₅ и др. которые через сетку переносятся в зону горения, где участвуют в химических превращениях.

Таблица 4.1 Результаты измерения состава газа и расчета селективностей

	Исходный состав газа	Режим 1	Режим 2
О2, % об.	17,5±0.1	2,3±0,4	2,2±0,6
СН4, % об.	12,3±0.4	0,0	0,0
СО2, % об.	$0,1{\pm}0.1$	7,3±0,5	6,7±0,3
СО, % об.	0,0	5,2±0,4	6,0±0,4
Н2, % об.	0,0	$5,5{\pm}0,4$	6,3±0,4
S _{H2} , %	-	22,4±2,4	25,6±2,5
S _{CO} , %	-	42,3±4,7	$48,8{\pm}4,8$

Из таблицы видно, что в обоих режимах количество CO₂ увеличивается по сравнению с исходным составом. Это указывает на присутствие реакции полного окисления метана

Можно отметить, что, когда исходный газ предварительно обрабатывается плазмой, выход CO₂ уменьшается на 0,6 об. %, а количество CO и H₂ увеличивается на 1,8 об. % каждый. Расчет селективности показал, что S_{H2} и S_{CO} при втором режиме возросли на 3,2 и 6,5 % соответственно.

Принимая во внимание вышесказанное, можно сделать вывод, что после предварительной обработки исходного газа плазмой барьерного разряда, количество синтез-газа на выходе из ПХР увеличилось, что связано с активацией исходной смеси плазмой путем наработки химически активных частиц в газе. С целью более детального понимания процессов, происходящих при взаимодействии плазмы барьерного разряда и метана, и при дальнейшем парциальном окислении смеси, был проведен эксперимент с исключением второго этапа – парциального окисления метана, а также более подробно рассмотрены химические и электрофизические процессы, происходящие в плазме.

4.2 Моделирование барьерного разряда

При расчете использовалась модель, имитирующая электрический пробой в газе атмосферного давления [67-85]. Ввиду сложности процесса электрического пробоя многокомпонентного молекулярного газа, принимая во внимание тот факт, что межэлектродный зазор намного меньше протяженности электродов была рассмотрена одномерная осесимметричная модель. Зависимость плотности электронов от времени вычислялась из решения уравнения (4.3):

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \left[-n_e (\mu_e \cdot \mathbf{E}) - D_e \boldsymbol{\nabla} n_e \right] = R_e \tag{4.3}$$

здесь n_e – концентрация электронов (1/м³), μ_e – подвижность электронов (м²/(В c)), **E** – напряжённость электрического поля (В/м), D_e – коэффициент диффузии электронов (м²/c). Второе слагаемое отражает движение электронов под действием электрического поля, третье – диффузию электронов из областей с высокой электронной плотностью к низкой, R_e – слагаемое отображающее возникновение или поглощение электронов в следствии плазмохимических реакций:

$$R_{e} = \sum_{j=1}^{M} x_{j} k_{j} N_{n} n_{e}$$
(4.4)

M – количество реакций, x_j – мольная доля исходного вещества для реакции j, N_n – общее число нейтральных частиц (1/м³), k_j – коэффициент скорости реакции j (м³/с) и мог быть посчитан следующим образом:

$$k_j = \gamma \int_0^\infty \varepsilon \,\sigma_j(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \tag{4.5}$$

В данном уравнении: $\gamma = (2q_e/m_e)^{0.5}$, q_e – заряд электрона (Кл), m_e – масса электрона (Кг), ε – энергия (эВ), σ_j - поперечное сечение столкновений (м²), f – функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ).

ФРЭЭ получена в результате решения кинетического уравнения Больцмана (4.6) [86].

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vartheta \nabla f - \frac{q_e}{m_e} \mathbf{E} \nabla_v f = C[f]$$
(4.6)

Здесь \mathcal{G} – координата скорости (м/с), ∇_{v} – градиент скорости (1/с), и С соответствует скорости изменения ФРЭЭ из-за столкновений. Для решения уравнения (4.6) сделаны следующие допущения, что электрическое поле и вероятность столкновений пространственно-однородно в масштабе длины свободного пробега. В этом случае ФРЭЭ симметрична в пространстве скоростей вокруг направления электрического поля. В пространстве координат *f* может изменяться вдоль направления электрического получие:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vartheta \cos \theta \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{q_e}{m_e} \mathbf{E} (\cos \theta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \frac{\sin^2 \theta}{\vartheta} \frac{\partial f}{\partial \cos \theta}) = C[f]$$
(4.7)

 θ – угол между направлением скорости электрона и направлением электрического поля, z – координата вдоль направления электрического поля. Функция f в уравнении зависит от четырех значений: ϑ , θ , t и z. Чтобы упростить зависимость от угла, используется двучленное приближение. Для этого разложим f как:

$$f(\vartheta, \cos\theta, z, t) = f_0(\vartheta, z, t) + f_1(\vartheta, z, t) \cos\theta$$
(4.8)

где f_0 – изотропная часть, f_1 – анизотропная часть. Отметим, что f нормализуется как:

$$\iiint f \, d^3\vartheta = 4\pi \int_0^\infty f_0 \,\vartheta^2 d\vartheta = n_e \tag{4.9}$$

Уравнения для f_0 и f_1 найдены из уравнения (4.7) путём подстановки в него уравнения (4.8), умножая на соответствующие полиномы Лежандра (1 и $\cos\theta$) и интегрируя по $\cos\theta$:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\gamma}{3} \varepsilon^{1/2} \frac{\partial f_1}{\partial z} - \frac{\gamma}{3} \varepsilon^{-1/2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\varepsilon E f_1) = C_0$$
(4.10)

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \gamma \varepsilon^{1/2} \frac{\partial f_0}{\partial z} - E \gamma \varepsilon^{1/2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -N \sigma_m \gamma \varepsilon^{1/2} f_1 \tag{4.11}$$

Правая часть уравнения (4.10) представляет изменение f_0 из-за столкновений. Правая часть уравнения (4.11) содержит полное сечение передачи импульса σ_m , состоящее из вкладов от всех возможных процессов столкновения M с частицами газа:

$$\sigma_m = \sum_{j=1}^M x_j \sigma_j \tag{4.12}$$

Для упругих столкновений σ_j – эффективное поперечное сечение передачи импульса, как описано в [87], учитывает возможную анизотропию упругого рассеяния. Для неупругих столкновений σ_j – полное сечение, считается, что во время столкновения теряется весь импульс.

Дополнительно упростим уравнения (4.10) и (4.11). В общем случае f не может быть постоянным как во времени, так и в пространстве, потому что некоторые столкновительные процессы (ионизация, диссоцативное прилипание) не сохраняют общего числа электронов. В работах [86, 88-90] была предложена простая методика, позволяющая приблизительно описать схему образования электронов. Используя методику, изложенную в этих работах, введем ФРЭЭ (F), которая зависит только от энергии:

$$f_{0,1}(\varepsilon, z, t) = \frac{1}{2\pi\gamma^3} F_{0,1}(\varepsilon) n(z, t)$$
(4.13)

Условия нормировки этой функции следующие:

$$\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} F_0 \, d\varepsilon = 1 \tag{4.14}$$

Для нахождения *F*⁰ необходимо решить уравнение

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} (WF_0 - D\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon}) = S \tag{4.15}$$

Здесь:

$$W = -\gamma \varepsilon^2 \sigma_{\varepsilon} - 3a \frac{n}{N} A_1 \tag{4.16}$$

$$D = \frac{\gamma}{3} \left(\frac{E}{N}\right)^2 \frac{\varepsilon}{\widetilde{\sigma_m}} + \frac{\gamma k_B T}{q_e} \varepsilon^2 \sigma_{\varepsilon} + 2a \frac{n}{N} (A_2 + \varepsilon^{3/2} A_3)$$
(4.17)

$$\sigma_{\varepsilon} = \sum_{j=elastic} \frac{2m_e}{M_j} x_j \sigma_j \tag{4.18}$$

$$a = \frac{q_e^2 \gamma}{24\pi\varepsilon_0^2} ln\Lambda \tag{4.19}$$

$$A_1 = \int_0^\varepsilon u^{0,5} F_0(u) du$$
 (4.20)

$$A_2 = \int_0^\varepsilon u^{1,5} F_0(u) du$$
 (4.21)

$$A_3 = \int_{\varepsilon}^{\infty} F_0(u) du \tag{4.22}$$

$$\Lambda = \frac{12\pi (\varepsilon_0 k_B T_e)^{3/2}}{q_e^3 n^{1/2}}$$
(4.23)

$$\widetilde{\sigma_m} = \sigma_m + \frac{\overline{\nu_i}}{N\gamma\varepsilon^{1/2}} \tag{4.24}$$

Здесь S – слагаемое, учитывающее неупругие столкновения, $\overline{v_i}$ – средняя частота столкновений частиц, N – суммарная концентрация частиц.

Левая уравнения (4.15) интерпретируется часть дивергенция как (расходимость) потока электронов в энергетическом пространстве. Тогда этот поток имеет конвективную часть с отрицательным значением скорости потока W, представляющую «охлаждение» через упругие столкновения с другими частицами, обладают меньшей энергией (нейтральные или электроны), которые И диффузионную часть, с коэффициентом диффузии D, представляющую «нагрев» электрическим полем и за счет упругих столкновений с частицами, которые обладают большей энергией.

Уравнение (4.15) дискретизируется на сетке в пространстве энергии, которое состоит из ряда последующих интервалов – ячеек сетки, обозначенных ii = 1, 2, Индекс ii относится к центру ячейки сетки, индекс ii + 0,5 – к границе между ячейками ii и ii + 1. Функция распределения F_0 определялась в центре ячейки. Для каждой ячейки ii было получено линейное уравнение относительно локального значения $F_{0,ii}$ для других значений F_0 сетки, путем интегрирования дифференциального уравнения (4.15) в пределах ячейки:

$$(WF_0 - D\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon})_{ii+1/2} - (WF_0 - D\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon})_{ii-1/2} = \int_{\varepsilon_{ii-1/2}}^{\varepsilon_{ii+1/2}} Sd\varepsilon$$
(4.25)

и далее дискретизируется каждое из слагаемых.

Левая часть уравнения дискретизирована с помощью схемы Шарфеттера-Гуммеля [91, 92], обычно используемая для задач конвекции-диффузии:

$$(WF_0 - D\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon})_{ii+1/2} = \frac{W_{ii+1/2}F_{0,ii}}{1 - \exp(-z_{ii+1/2})} + \frac{W_{ii+1/2}F_{0,ii+1}}{1 - \exp(-z_{ii+1/2})}$$
(4.26)

где $z_{ii+1/2} = W_{ii+1/2}(\varepsilon_{ii+1}-\varepsilon_{ii})/D_{ii+1/2}$. Эта схема очень точна, когда члены конвекции и диффузии примерно равны. Слагаемые W и D зависят от F_0 и требуют итерации. Чтобы ускорить сходимость, эти термины скорректированы. Кроме того, мы начинаем процедуру итерации из максвелловской функции распределения при температуре, выведенной из глобального энергетического баланса электронов.

Правая часть уравнения (4.15), учитывающая неупругие соударения частиц, дискретизируется следующим образом:

$$\int_{\varepsilon_{ii-1/2}}^{\varepsilon_{ii+1/2}} Sd\varepsilon = -P_{ii}F_{0,ii} + \sum_{jj} Q_{ii,jj}F_{0,jj}$$
(4.27)

где два слагаемых представляют собой:

$$P_{ii} = \sum_{inelastic} \gamma x_k \int_{\varepsilon_{ii-1/2}}^{\varepsilon_{ii+1/2}} \varepsilon \sigma_k \exp[(\varepsilon_{ii} - \varepsilon)g_{ii}]d\varepsilon$$
(4.28)

$$Q_{ii,jj} = \sum_{inelastic} \gamma x_k \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \varepsilon \sigma_k \exp[(\varepsilon_{jj} - \varepsilon)g_{jj}]d\varepsilon$$
(4.29)

Здесь интервал [ε_1 , ε_2] является перекрытием ячейки *jj*, а ячейка *ii* сдвинута на пороговую энергию u_k :

$$\varepsilon_1 = \min(\max\left(\varepsilon_{ii-\frac{1}{2}} + u_k, \varepsilon_{jj-\frac{1}{2}}\right), \varepsilon_{j+\frac{1}{2}})$$
(4.30)

$$\varepsilon_2 = \min(\max\left(\varepsilon_{ii+\frac{1}{2}} + u_k, \varepsilon_{jj-\frac{1}{2}}\right), \varepsilon_{j+\frac{1}{2}})$$
(4.31)

Экспоненциальные множители в P и Q интегралах предполагают, что распределение F_0 является кусочно-экспоненциальным, с (локальным) логарифмическим наклоном, оцененным как:

$$g_{ii} = \frac{1}{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_{i-1}} \ln(\frac{F_{0,ii+1}}{F_{0,ii-1}})$$
(4.32)

Этот метод требует итерации, но сходится очень быстро. *P* и *Q* интегралы вычисляются точно, предполагая, что поперечные сечения являются линейными между точками, указанными в таблице зависимости поперечного сечения от энергии, которые были взяты из источников [93-100].

Зависимость средней энергии электронов от приведенной напряженности электрического поля рассчитывалась с помощью программного пакета BOLSIG+ [88].

Электростатическое поле вычисляется с использованием следующего уравнения:

$$-\nabla \varepsilon_0 \varepsilon_q \nabla V = \rho \tag{4.33}$$

Здесь ε_0 – электрическая постоянная, ε_g – относительная диэлектрическая проницаемость среды, ∇V – напряженность электрического поля, ρ - объемная плотность заряда, которая рассчитывалась следующим образом:

$$\rho = q_e \sum_{k=1}^{N} n_k - q_e n_e$$
(4.34)

N – количество частиц, n_k – концентрация k-ой частицы (1/м³).

Электроны и ионы рекомбинируют в большей мере на стенке из-за случайного движения и в следствии потенциального выравнивая. Электроны возвращаются в объем из-за вторичной ион-электронной эмиссии.

Учтено накопление поверхностного заряда на диэлектрическую поверхность, которая примыкает к межэлектродному зазору с помощью следующего граничного условия:

$$\mathbf{n}\nabla\mathbf{D} = \rho_s \tag{4.35}$$

Здесь **n**∇**D** – нормальная составляющая изменения значения вектора электрической индукции, ρ_s – плотность поверхностного заряда (Кл/м²), которая рассчитывается путем решения следующего ОДУ:

$$\frac{d\rho_s}{dt} = \mathbf{n}\mathbf{J}_i + \mathbf{n}\mathbf{J}_e \tag{4.36}$$

 ${f nJ}_i$ и ${f nJ}_e$ – нормальная составляющая ионного и электронного тока на диэлектрическую стенку.

Питание разряда осуществляется путем приложения к внешнему электроду прямоугольного импульса напряжения с амплитудой 15 кВ, частотой 4 кГц, и длительностью 60 мкс.

Для моделирования химических превращений инициируемых и стимулируемых барьерным разрядом использовалось 30 частиц (таблица 4.2), которые участвовали в 51 реакции (таблица 4.3). Учитывались реакции, обладающие наибольшей скоростью [19].

В разряде учитывалось 3 группы взаимодействий частиц: электрон-нейтрал, нейтрал-нейтрал, ион-нейтрал. Все эти реакции протекают параллельно, при этом первая группа взаимодействия является инициатором всех цепочек химических превращений.

Рассматриваемая система уравнений решалась методом конечных элементов. Таблица 4.2 Список частиц (за исключением электронов), использующихся при

моделировании

Молекулы	Ионы	Радикалы	
$CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6,$	$CH_{3}^{+}, CH_{4}^{+}, CH_{4}^{+},$	C, CH, CH ₂ , CH ₃ , C ₂ H,	
$C_{3}H_{6}, C_{3}H_{8}, C_{4}H_{2}, H_{2}$	$C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$,	C_2H_3, C_2H_5, H	
	$C_2H_5^+$, $C_2H_6^+$, $C_2H_5^+$,		
	$C_2H_6^+$, $C_3H_6^+$, $C_3H_8^+$,		
	${ m H_2}^+$		

Группа №1						
Процесс	Ссылка	Процесс		Ссылка		
Упругие соударения		Диссоциация				
$CH_4 + e \rightarrow CH_4 + e$	[95]	$CH_4 + e \rightarrow CH_3 + H + e$		[99]		
$C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_6 + e$	[96]	$CH_4 + e \rightarrow CH_2 + H_2 + e$		[99]		
Ионизация		$CH_4 + e \rightarrow CH + H + H_2 + e$		[99]		
$CH_4 + e \rightarrow CH_4^+ + 2e$	[95]	$C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_5 + H + e$		[99]		
$CH_4 + e \rightarrow CH_3^+ + 2e + H$	[95]	$[95] C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_4 + H_2 + e$		[100]		
$C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_6^+ + 2e \qquad [9]$		$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_3 + H + e$		[100]		
$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_4^+ + 2e$	[95]	$C_2H_2 + e \rightarrow CH + CH + e$		[100]		
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H_2^+ + 2e$	[95]	$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H + H + e$		[100]		
$C_3H_8 + e \rightarrow C_3H_8^+ + 2e$	[97]	$P7] C_2H_2 + e \rightarrow CH_2 + C + e$		[100]		
$C_3H_6 + e \rightarrow C_3H_6^+ + 2e$	[97]	$C_3H_8 + e \rightarrow C_2H_4 + CH_4 + e$		[100]		
$\mathrm{H}_2 + \mathrm{e} \rightarrow \mathrm{H}_2^+ + 2\mathrm{e}$	[98]	$C_3H_8 + e \rightarrow C_3H_6 + H_2 + e$		[100]		
		H ₂ +	$e \rightarrow H + H + e$	[101]		
Группа №2						
Процесс			Коэффициент	Ссылка		
			скорости реакции			
$CH_4 + CH \rightarrow C_2H_4 + H$			9,74 × 10 ⁻¹¹ см ³ с ⁻¹	[19,102]		
$CH_4 + CH_2 \rightarrow CH_3 + CH_3$			$3,01 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{c}^{-1}$	[19,102]		
$CH_4 + C_2H \rightarrow C_2H_2 + CH_3$			$1,31 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{c}^{-1}$	[19,102]		
$CH_4 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$			$2,28 imes 10^{-18} \ { m cm}^3 { m c}^{-1}$	[19,102]		
$CH_4 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + CH_3$			$1,83 imes 10^{-24} \ { m cm}^3 { m c}^{-1}$	[19,102]		
$CH_4 + H \rightarrow H_2 + CH_3$			$8,43 imes 10^{-19} \ { m cm}^3 { m c}^{-1}$	[19,102]		
$CH_4 + C_2H_2 + H \rightarrow C_2H_3 + CH_4$			$2,81 imes 10^{-31} \mathrm{cm}^6 \mathrm{c}^{-1}$	[19,102]		
$CH_4 + C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5 + CH_4$			$3,66 imes 10^{-30} \mathrm{cm}^6 \mathrm{c}^{-1}$	[19,102]		

Таблица 4.3 Список реакций, которые были учтены при моделировании
Продолжение таблицы 4.3

Процесс	Коэффициент	Ссылка			
	скорости реакции				
$CH_4 + C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6 + CH_4$	$9,20 imes 10^{-30} \mathrm{cm}^6 \mathrm{c}^{-1}$	[19,102]			
$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H$	$2,71 imes 10^{-19} m cm^3 c^{-1}$	[19,102]			
$CH_3 + C_2H_2 \rightarrow C_2H + CH_4$	7,65 $ imes$ 10 ⁻²⁶ см 3 с ⁻¹	[19,102]			
$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + CH_4$	$1,94 \times 10^{-21} \text{ см}^3 \text{c}^{-1}$	[19,102]			
$CH_3 + CH_3 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + CH_4$	$1,56 imes 10^{-26} \mathrm{cm}^6 \mathrm{c}^{-1}$	[19,102]			
$CH_3 + C_2H_5 + CH_4 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	$1,00 imes 10^{-28} \ { m cm}^6 { m c}^{-1}$	[19,102]			
$CH_2 + H_2 \rightarrow H + CH_3$	$5,00 imes 10^{-15} \ { m cm}^3 { m c}^{-1}$	[19,102]			
$C_2H + C_2H_2 \rightarrow C_4H_2 + H$	$1,50 imes 10^{-10} \mathrm{cm}^3 \mathrm{c}^{-1}$	[19,102]			
$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	$6,12 imes 10^{-27} ext{ см}^3 ext{c}^{-1}$	[19,102]			
$C_2H_3 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_2$	$1,60 \times 10^{-12} \mathrm{cm}^3 \mathrm{c}^{-1}$	[19,102]			
$C_2H_3 + H_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	9,78 $ imes$ 10 ⁻²⁰ см 3 с ⁻¹	[19,102]			
$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	2,41 \times 10 ⁻¹² см ³ с ⁻¹	[19,102]			
$C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H$	$2,97 \times 10^{-21} \text{ см}^3 \text{c}^{-1}$	[19,102]			
Группа №3					
$CH_5^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + CH_4$	$1,50 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{c}^{-1}$	[19,102]			
$\mathrm{CH}_{5^{+}} + \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{2} \rightarrow \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5^{+}} + \mathrm{CH}_{4}$	$1,60 \times 10^{-9} \mathrm{cm}^3 \mathrm{c}^{-1}$	[19,102]			
$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$	$1,50 imes 10^{-9} \ { m cm}^3 { m c}^{-1}$	[19,102]			
$CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$	$1,20 imes 10^{-9} \ { m cm}^3 { m c}^{-1}$	[19,102]			
$C_2H_5^+ + H \rightarrow C_2H_4^+ + H_2$	$1,00 imes 10^{-11} \mathrm{cm}^3 \mathrm{c}^{-1}$	[19,102]			
$C_2H_4^+ + C_2H_3 \rightarrow C_2H_5^+ + C_2H_2$	$5,00 imes 10^{-10} \ { m cm}^3 { m c}^{-1}$	[19,102]			
$C_2H_4^+ + C_2H_3 \rightarrow C_2H_3^+ + C_2H_4$	$5,00 imes 10^{-10} \ { m cm}^3 { m c}^{-1}$	[19,102]			
$C_2H_4^+ + H \rightarrow C_2H_3^+ + H_2$	$3,00 imes 10^{-10} m cm^3 c^{-1}$	[19,102]			

Как прототип для моделирования был взят плазмохимический реактор, рассмотренный в главе 2.2 (рисунок 4.2) (ПХР №4).



Рисунок 4.2 – Плазмохимический реактор с коаксиальной конфигурацией электродов (1 – внутренний заземленный электрод; 2 – область разряда;

3 – диэлектрик; 4 – внешний высоковольтный электрод)

Рассматривалось изменение значений вдоль координаты *r*. Было выделено две области (разрядный промежуток 1,5 мм длиной и область диэлектрика 2 мм длиной) и 3 границы (левая граница между заземленным электродом и разрядным промежутком; средняя граница между разрядным промежутком и диэлектриком; правая граница между диэлектриком и высоковольтным электродом). Потенциал левой границы был принят за 0 В. Потенциал правой границы изменялся в зависимости от времени, как показано на рисунке 4.3. Длительность импульса – 60 мкс, частота – 4 кГц, амплитуда – 15 кВ.



Рисунок 4.3 – Зависимость напряжения на внешнем электроде от времени. $\tau_{imp} = 60$ мкс, $T_{imp} = 250$ мкс

Давление было постоянное и составляло 1,0 10^5 Па, начальная температура – 300 К, Диэлектрическая проницаемость боросиликатного стекла была принята как 10. Начальный газовый состав (природный газ) был взят точно такой же, который использовался в экспериментах представлял из себя следующую смесь: CH₄ – 93.85 % об., C₂H₂ – 0,34 % об., C₂H₄ – 0,67 % об., C₂H₆ – 3,71 % об., C₃H₆ – 0,33 % об., C₃H₈ – 1,10 % об. В результате моделирования были получены зависимости концентрации каждого из компонента газа от количества импульсов плазмы приходящихся на единицу объема газа. Эти зависимости представлены на рисунке 4.4 и 4.5



Рисунок 4.4 – Результаты моделирования. Зависимость концентрации метана от количества разрядных импульсов. Энерговклад одного импульса 0,43 · 10⁻³ эВ/молекулу



Рисунок 4.5 – Результаты моделирования. Зависимость концентрации углеводородов от количества разрядных импульсов. Энерговклад одного импульса 0,43 · 10⁻³ эВ/молекулу

Из рисунков видно, что для получения более сложных углеводородов расходуется метан. Максимальное значение концентрации электронов достигало $7 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, при этом средняя концентрация во время разряда составляла $5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$. Максимальное значение средней энергии электронов – 3 эВ, энергия, вкладываемая за один период в разряд, составила 15 мДж. В дальнейшем эти данные будут сравниваться с экспериментальными результатами.

Помимо одномерной модели рассматривалась 0-мерная модель [103-105]. В данном случае процессы взаимодействия плазмы и газовой смеси рассматривалась в точке. Для объяснения, необходимо сначала рассмотреть этапы развития барьерного разряда (рисунок 4.6). Наиболее детально их исследовал К. В. Козлов и Р. Бранденбург в работах [44, 106]. Первый этап – после достижения пробойного напряжения, электроны, под действием электрического поля, начинают направлено двигаться и ионизовать на своём пути нейтральные частицы, тем самым, создавая еще больше электронов, и в следствии этого, возникают электронные лавины (рисунок 4.5а). Второй этап начинается в тот момент, когда перед анодом возникает достаточный положительный объемный заряд (рисунок 4.66), и начинает распространяться катодонаправленная ионизирующая волна (рисунок 4.6в), вызванная локальным искажением электрического поля. Третий этап – после того, как волна ионизации (ионизационный фронт) достигает катода, то формируется устойчивый канал с высокой проводимостью (рисунок 4.6г). Он существует до полного заряда емкости диэлектрика. Заключительный четвертый этап – релаксация проводящего канала за счет рекомбинации и уноса носителей заряда из разрядного промежутка.

На рисунке 4.6 отмечен единичный объем V_1 , в котором рассчитывались параметры плазмы и плазмохимические превращения. Для первого этапа – это передняя граница лавины, для второго – это фронт ионизации, для третьего и четвертого – точка в объеме устойчивого канала. Эти малые области были выбраны постольку поскольку именно в них активно протекают плазмохимические реакции, что обусловлено наибольшим значением приведенного электрического поля и концентрации электронов.



Рисунок 4.6 – Этапы развития микроразряда. а) лавинный пробой; б) накопление положительного заряда вблизи анода; в) катодонаправленный стример; г) устойчивый канал.

Последовательность расчета была следующая. Как исходные данные задавался состав газа – метан ($N_{CH4} = 265, 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и этан ($N_{C2H6} = 4, 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Температура нейтральных частиц и ионов считалась постоянной и равной 300 К. Как прототип для моделирования использовался плазмохимический реактор состоящий из семи идентичных каналов (ПХР №2). На основе типичных осциллограмм тока и напряжения I(t) и U(t) (рисунок 4.7), полученных при экспериментах с этих реактором, были рассчитаны значения для приведенной напряженности электрического поля и концентрации электронов:



Рисунок 4.7 – Типичные осциллограммы тока *I*(*t*) и напряжения *U*(*t*) для реактора с 7 каналами.

$$EN^{-1}(t) = E_{\Sigma}(t)(N_{CH4} + N_{C2H6})^{-1}$$
(4.37)

$$n_e(t) = \frac{1}{q_e \mu_e S_{md}} \frac{I(t)}{E_{\Sigma}(t)}$$
(4.38)

здесь $E_{\Sigma}(t)$ – суммарная напряженность электрического поля, q_e – заряд электрона, $\mu_e = 280 \text{ см}^2 (\text{B} \cdot \text{c})^{-1}$ – среднее значение подвижности электронов в метане [19, 95], I(t) – ток, протекающий через разрядный промежуток, S_{md} – суммарная площадь поперечных сечений микроразрядов происходящих за время преденего/заднего фронта импульса напряжения. Количество микроразрядов оценивалось исходя из данных работ [107-109] о заряде, переносимом одним микроразрядом $Q_{\text{md}} = 0,5$ нКл. Суммарный заряд $Q_{\Sigma} = 116$ нКл полученный из осциллограммы тока (рисунок 4.7) делился на Q_{md} . Диаметр поперечного сечения одного микроразряда $d_c = 0,3$ мм был взят из работы [46]. Таким образом:

$$S_{md} = \frac{Q_{\Sigma}}{Q_{md}} \frac{\pi d_c^2}{4}$$
(4.39)

Суммарная напряженность электрического поля рассчитывалась исходя из типичной осциллограммы напряжения (рисунок 4.7), на разрядном промежутке, по формуле:

$$E_{\Sigma} = \frac{U(t)}{l} - E_{\rm com} \tag{4.40}$$

U(t) – напряжение на разрядном промежутке, l = 1 mm - межэлектродный зазор, $E_{\rm com}$ – напряженность электрического поля, созданная зарядом, осевшим на диэлектрик. Напряженность электрического поля в зазоре рассчитывалась по формуле для промежутка с плоско-параллельной геометрией. Такое приближение уместно для коаксиальной геометрии с отношением кривизны электродов близким к 1. Напряженность электрического поля $E_{\rm com}$ рассчитывалось по следующей формуле:

$$E_{com} = \frac{\int_{t_0}^{t} I(t)dt}{\varepsilon_0 \varepsilon_{CH4} S}$$
(4.41)

где t_0 — момент начала зарядно-разрядных процессов, ε_0 — электрическая постоянная, ε_{CH4} — диэлектрическая проницаемость метана. $S = 220 \text{ мм}^2$ — площадь внутренней поверхности диэлектрика на которой накапливается заряд.

Результат расчета зависимостей $EN^{-1}(t)$ и $n_e(t)$, соответствующих времени развития разряда при нарастании напряжения, представлены на рисунках 4.8 и 4.9.



Рисунок 4.8 – Зависимость приведенной напряженности электрического поля от времени (результаты расчета)



Рисунок 4.9 – Зависимость концентрации электронов от времени (результаты

расчета)

Расход 1,4 л/мин. Геометрия газа экспериментах составлял В плазмохимического реактора следующая: семь идентичных каналов внутри каждого из которых находится заземленный электрод, выполненный в виде стержня из латуни диаметром 5 мм, стенки каналов выполнены из кварцевых трубок с внешним диаметром 10 мм, и толщиной стенки 1.5 мм. Каждая из трубок обвернута в алюминиевою фольгу, которая выступает в роли внешнего электрода, к которому с помощью специального генератора прикладывались прямоугольные высоковольтные импульсы с амплитудой 12 кВ, длительностью 60 мкс с частотой *f* = 4 кГц [108-114].

Исходя из расхода газа $G_{\rm g}$ и геометрии разрядного промежутка рассчитывалась время нахождения обрабатываемого газа в разрядном промежутке $t_{\rm res} = 57$ мс. Таким образом количество импульсов $N_{\rm imp} = t_{\rm res}/T = 228$.

При моделировании учитывались процессы и частицы которые приведены в таблицах 4.2 и 4.3, но с другими начальными условиями (использовался начальный состав газа $N_{CH4} = 265, 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^2, N_{C2H6} = 4, 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^2$).

В результате моделирования были получены зависимости концентрации рассматриваемых частиц от времени. На рисунке 4.10 приведены зависимости N(t)полученные в результате моделирования для молекул, которые в дальнейшем будут сравниваться экспериментальными данными (C₂H₄, C₂H₆, H₂). Изменение хода графика зависимости $N_{C2H4}(t)$ объясняется увеличением скорости реакции потребления этилена из-за увеличения концентрации атомарного водорода который участвует в реакции C₂H₄ + H + CH₄ \rightarrow C₂H₅ + CH₄. Резкое увеличение концентрации этана связано с рекомбинацией остаточных радикалов CH₃ и C₂H₅ после окончания всех разрядных процессов.



Рисунок 4.10 – Результаты моделирования зависимости концентрации молекул от времени 1 – C₂H₄; 2 – C₂H₆; 3 – H₂.

Анализируя полученные результаты, были предложены наиболее вероятные пути химических превращений, по которым происходили процессы в системе. Они представлены схематически на рисунке 4.11. Необходимо отметить что на схеме опущены некоторые обратные связи, например, при образовании этилена из пропана, образуется метан. Полученные результаты хорошо согласуются с прежними наработками по этой тематике [18, 19].

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH}_{4} \rightarrow \operatorname{CH}_{2} & \operatorname{C}_{2}\operatorname{H}_{6} \rightarrow \operatorname{C}_{2}\operatorname{H}_{5} \\ \downarrow & \downarrow & \\ \operatorname{H}_{2} & \operatorname{CH}_{3} \rightarrow \operatorname{C}_{3}\operatorname{H}_{8} \rightarrow \operatorname{C}_{2}\operatorname{H}_{4} \end{array}$$

Рисунок 4.11 – Схема основных превращений, инициированных барьерным разрядом

4.3Исследование процесса конверсии природного газа в барьерном разряде при атмосферном давлении и комнатной температуре

Для оптимизации любого плазмохимического процесса необходимо детальное понимание процессов, происходящих при взаимодействии разряда с газом. В представленном исследовании изучалось влияние барьерного разряда на основные компоненты природного газа и представлены результаты экспериментов, которые сравнивались с результатами численного моделирования, объясняющие ряд явлений, происходящих в плазме.

В экспериментах первого типа использовался стенд, изображенный на рисунке 4.12. Его более детальное описание представлено в главе 2.2 (ПХР №2 без этапа парциального окисления).



Рисунок 4.12 – Экспериментальная установка. 1 - осциллограф; 2 выходной поток в хроматограф; 3 - высоковольтный пробник; 4 -кварцевая трубка; 5 - генератор высоковольтных импульсов; 6 - внешний электрод; 7 область обработки плазмой; 8 - аттенюатор; 9 - внутренний электрод; 10 - входной поток смеси метана и этана; *R*₁ - токоограничивающий резистор; *R*₂ - токовый

шунт;

В качестве исходного газа использовалась смесь метана (98,2 % об.) и этана (1,8 % об.). Такой состав смеси характерен для природного газа, подаваемого потребителям после газораспределительных станций.

В таблице 4.4 представлены обработанные (% об. переведены в см⁻³) результаты анализа химического состава газа с помощью хроматографа и результаты моделирования. Для результатов моделирования приведено значение концентраций в заключительный момент времени.

Экспериментальные результаты показывают, что в процессе плазменного пиролиза природного газа, основной продукт – этилен (его селективность составила 60,1 %). Также, в составе на выходе из плазмохимического реактора обнаружены этан и водород (их селективности 30 и 8,8 %, соответственно). Необходимо отметить, что в процессе экспериментов, количество этана в смеси не всегда изменялось в сторону увеличения, в части экспериментов количество этана не изменялось либо незначительно уменьшалось. В результатах представлено среднее значение ряда экспериментов.

Значение селективности по этилену, полученное в данной работе превышает то же значение в работах [12, 13]. При этом эксперименты проводились в диапазоне более низкого энерговклада (0,5 эВ/молек) чем в работе [12] (38-175 эВ/молек).

В таблице 4.4 значение концентраций в результате моделирования отличается от результатов эксперимента. Это объясняется тем, что в модели рассчитывались только газофазные процессы, в то время как присутствовали реакции, приводящие к образованию осаждений на поверхности внутренних электродов и диэлектриков. В работе [116] исследовался состав подобной плёнки полученной в результате воздействия БР на метан. В результате исследования выяснилось, что плёнка имеет сложный состав подобный промышленному минеральному маслу.

Таблица 4.4 – Сравнение результатов анализа химического состава хроматографом и результатов моделирования

Компонент	Исходный	Эксперимент	Моделирование	
	состав			
$N_{\rm CH4}, 10^{17}, {\rm cm}^{-3}$	$265,2 \pm 0,3$	$260,5 \pm 1,4$	262,4	
N _{C2H4} , 10 ¹⁷ , см ⁻³	0,0	$2,4 \pm 0,4$	2,6	
$N_{\rm C2H6}, 10^{17}, {\rm cm}^{-3}$	$4,8 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,5$	6,3	
$N_{\rm H2},10^{17},{\rm cm}^{-3}$	0,0	$1,2 \pm 0,4$	1,5	

В экспериментах второго типа использовался экспериментальный стенд, изображенный на рисунке 4.13. Его более детальная конфигурация была описана в главе 2.2



Рисунок 4.13 – Экспериментальный стенд. 1 – внутренний заземленный электрод; 2 – разрядный промежуток; 3 – диэлектрик (боросиликатное стекло); 4 – внешний высоковольтный электрод; 5 – источник высоковольтных импульсов; 6 – аттенюатор; 7 – высоковольтный щуп Tektronix P6015A; 8 – баллон с природным газом; 9 – вентиль; 10 – расходомер Bronkhorst F-201AV-50K-AAD-33-V; 11 – осциллограф; 12 – средство измерения состава газа (массспектрометр/хроматограф) На вход плазмохимического реактора подавался природный газ (CH₄ – 93,85 % об., C_2H_6 – 3,71 % об., C_3H_8 – 1,10 % об., и незначительное количество азота, кислорода, аргона и др.). Расход изменялся от 0,4 до 18,0 л/мин. После прохождения области разряда продукты реакции подавались для диагностики либо на газовый хроматограф M3700, либо на квадрупольный масс-спектрометр MKS Instruments - CirrusTM300.

В процессе экспериментов, в разработанном плазмохимическом ректоре был реализован мультиканальный режим горения барьерного разряда, при этом расход изменялся от 0,4 л/мин до 18 л/мин. Типичная осциллограмма тока при нарастании напряжения представлена на рисунке 4.14. Средняя потребляемая мощность (*P*_{plasm}) составляла 75 Вт, энергия, вкладываемая в разряд за один период – 18,8 мДж.

В процессе экспериментов частота импульсов напряжения f и геометрия разрядного промежутка оставались неизменными. Таким образом, зная расход газа $G_{\rm g}$ легко найти среднее значение удельного энерговклада $E_{\rm sp}$:



$$E_{sp} = \frac{P_{plasm}}{G_q} \tag{8}$$

Рисунок 4.14 – Осциллограмма тока *I*(*t*) и напряжения *U*(*t*); Расход – 5 л/мин, частота 4 кГц

Как было указано выше, состав продуктов на выходе из реактора анализировался с помощью хроматографа и квадрупольного масс-анализатора, после чего данные усреднялись. На рисунке 4.15 представлены результаты анализа состава продуктов по углеводородам в зависимости от удельного энерговклада. Полученные зависимости концентраций носят линейный характер. В таблице 4.5 представлен материальный баланс. Для удобства расчета было принято, что за единицу времени суммарное количество вещества, проходящего через систему, составляет 100 моль. Далее были рассчитаны массы для каждого из компонентов. Степень конверсии метана рассчитывалась с помощью выражения (4.42) при удельном энерговкладе 3,25 эВ/молек составляла 3,68 %.

$$C_{CH4} = \frac{m_{CH40} - m_{CH4}}{m_{CH40}} 100 \tag{4.42}$$

Здесь *m*_{CH40} – исходная масса метана, *m*_{CH4} – масса метана после обработки барьерным разрядом. Селективность процесса по различным продуктам была рассчитана следующим образом:

$$S_i^{CH4} = \frac{m_{CH4}^i}{m_{CH40} - m_{CH4}} 100$$
(4.43)

 $m_{\rm CH4}^{i}$ — масса метана, превратившегося в продукт «*i*». В таблице представлены результаты при максимальном энерговкладе 3,25 эВ/молек. Из таблицы видно, что конечная суммарная масса отличается на 0,14% от исходной, также суммарная селективность менее 100%. Это объясняется тем что при обработке экспериментальных данных не учитывалось образование газообразных соединений C₄₊, и налета на электродах (более детально это исследовали в работе [117-120]).

Таблица	4.5	-	Материальный	баланс	для	процесса	образования	более	сложных
углеводо	родо	ЭΒ	из метана						

Компонент	М,	Исходно	Исходное кол-во Конечное кол-во Селектив		Селективность	
	г/моль			при <i>E</i> _{sp} = 3,25 эВ		S ^{CH4} , %
		<i>т</i> 0, г	моль	т, г	МОЛЬ	
CH ₄	16,04	1505,42	93,85	1450,03	90,40	
C ₂ H ₂	26,04	8,87	0,34	15,27	0,59	11,56
C ₂ H ₄	28,05	18,75	0,67	26,93	0,96	14,76
C ₂ H ₆	30,07	111,32	3,71	128,22	4,26	30,51
C ₃ H ₆	42,08	14,06	0,33	23,39	0,56	16,84
C ₃ H ₈	44,10	48,54	1,10	56,85	1,29	15,01
H ₂	2,00	0,00	0,00	3,89	1,94	7,02
Сумма		1706,96	100,00	1704,58	100,00	95,70



Рисунок 4.15 – Зависимость концентрации молекул от средней величины удельного энерговклада $n(E_{sp})$ а) CH₄; б) 1 –C₂H₂, 2 –C₂H₄, 3 – C₂H₆; в) 1 –C₃H₆, $2 - C_3H_8$, 3 – H₂

При изменении расхода природного газа, менялась скорость газа в зоне разрядного промежутка и, следовательно, изменялась степень однородности разряда [46, 113]. Более однородный разряд наблюдался при больших расходах (малых значениях *N*_{imp}). При этом осциллограмма тока изменялась незначительно,

90

а, следовательно, суммарно перенесенный заряд и энергия вкладываемая в одиночное разрядное событие не изменялись.

Процесс развития барьерного разряда условно можно разделить на этапы, более детально рассмотренные в предыдущем разделе. Первый этап – таунсендовский разряд, (образование электронных лавин) вследствие которого происходит накопление заряда перед анодом. Длительность этой стадии обратно пропорциональна скорости нарастания напряжения на электродах разрядного промежутка и не превышает 150 нс для медленно нарастающего напряжения (гармонический сигал напряжения с частотой 6,9 кГц и амплитудой 12 кВ – максимальная скорость нарастания напряжения 0,52 кВ/мкс) в атмосферном воздухе. Скорость нарастания напряжения в наших экспериментах составляла 300 кВ/мкс. Поскольку скорость нарастания отличается более чем на два порядка то, для нашего случая, пропорционально уменьшая длительность первой стадии принимаем, что её продолжительность составляет около одной наносекунды. Второй этап начинается в тот момент, когда перед анодом возникает достаточный положительный объемный заряд, И начинает распространяться катодонаправленная ионизирующая волна, вызванная локальным искажением электрического поля. Третий этап – после того как волна ионизации (ионизационный фронт) достигает катода то формируется устойчивый канал с высокой проводимостью. Он существует до полного заряда емкости диэлектрика. Заключительный четвертый этап – релаксация проводящего канала за счет рекомбинации и уноса носителей заряда из разрядного промежутка. Наибольшее значение приведённой напряженности электрического поля наблюдается на первых двух этапах развития разряда. Чем выше значение этой напряженности, тем более активно происходит инициация и стимулирование химических реакций электронами. Таким образом плазмохимические процессы наиболее активно протекают в течение первых двух этапов. Для оценки продолжительности второго этапа использована следующая информация: межэлектродный зазор составлял 1,5 мм, скорость распространения фронта ионизации была получена из данных

работы [121] и составляла 2 · 10⁶ м/с. Таким образом, ионизационный фронт достигал катод примерно за 1 нс. Суммарное время первых двух этапов составляло не менее 2 нс.

Процесс развития микроразряда составляет порядка 50 нс [106, 122] (рисунок 4.5) при этом большую часть времени протекает третий этап – перенос заряда по устойчивому проводящему каналу, в процессе которого присутствует тепловыделение, при этом напряженность поля намного ниже, чем в первые два этапа. Таким образом, можно считать, что на этом этапе превалирует инициация и стимуляция плазмохимических процессов посредством увеличения температуры газовой среды (термическая стимуляция). Поскольку время термической стимуляции намного больше, чем время стимуляции электронами с высокой энергией на первых двух этапах, термическая стимуляция вносит больший вклад и как показывает эксперимент, линейно зависит от количества разрядных импульсов. В исследуемом диапазоне параметров разряда эффективность термической стимуляции не зависит от режима горения разряда.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что при неизменных электрофизических параметрах установки при конверсии метана, максимальные концентрации водорода, ацетилена, этилена, этана, пропилена и пропана наблюдаются при максимальном удельном энерговкладе в разряд (при минимальных расходах газа). Селективности по основным продуктам реакции составили: ацетилен – 11,56 %, этилен – 14,76 %, этан – 30,51 %, пропилен – 16,84 %, пропан – 15,01 %, водород – 7,02 %. Зависимость степени конверсии метана и концентраций продуктов конверсии линейны от расхода природного газа. Это объясняется тем, что превалирующий механизм инициации и стимуляции плазмохимических реакций – термический.

Результаты моделирования (о модели подробно рассказывалось в главе 4.2) сравнивались с результатами эксперимента. На рисунке 4.16 представлены объеденные графики результатов эксперимента и моделирования для основных компонентов: водород, метан, ацетилен, этилен, этан, пропилен и пропан. Хорошо



видно, что результаты моделирования и эксперимента хорошо согласуются в пределах погрешности.

Рисунок 4.16 – Зависимость концентрации молекул от средней величины удельного энерговклада. Х – экспериментально полученные значения; сплошная линия – результаты аппроксимации экспериментальных; пунктирная линия – результаты моделирования. Проведен ряд экспериментов с использованием экспериментального стенда и ПХР №4 (рисунок 2.6) в ходе которых изменялось токоограничивающее сопротивление (R). В экспериментах использовались значения 100, 510 и 1000 Ом. При это в реактор подавался природный газ (такой же, как и в экспериментах, описанных выше – $CH_4 - 93,85 \%$ об., $C_2H_6 - 3,71 \%$ об., $C_3H_8 - 1,10 \%$ об., и незначительное количество азота, кислорода, аргона и др.) с постоянным расходом 0,4 л/мин. Как было исследовано выше (глава 3.2), токоограничивающее сопротивление влияет на режим горения разряда, в частности, на степень однородности. Чем токоограничивающее сопротивление меньше, тем разряд горит однородней. На рисунке 4.17 представлены осциллограммы тока и напряжения при различном сопротивлении.



Рисунок 4.17 – Осциллограмма тока и напряжения; а – 100 Ом; б – 510 Ом;

в – 1000 Ом.

При увеличении токоограничивающего сопротивления, удельный энерговклад в газ уменьшается. Для сопротивлений 100, 510 и 1000 Ом он составлял 3,7 1,8 и 0,8 эВ/молекулу, соответственно.

На графике (рисунок 4.18) показана зависимость концентрации различных компонентов от удельного энерговклада. При этом на каждом из графиков отражено две экспериментальные зависимости. Их отличие состоит в том, что одна (маркер - х) соответствует экспериментам в ходе которых изменялся энерговклад путём изменения расхода газа (информация об этих экспериментах была изложена ранее), а вторая (маркер - о) – соответствует экспериментам в которых энерговклад изменялся посредствам варьирования токоограничивающего резистора. Таким образом, существуют режимы с одинаковым энерговкладом, но разным режимом горения барьерного разряда и скоростью нарастания напряжения. В случае экспериментов где менялось сопротивление разряд был менее однородный и скорость нарастания напряжения.

Хорошо видно, что конверсия природного газа увеличивается при увеличении энерговклада, но также видно, что при одинаковом энерговкладе, но при большей степени неоднородности и скорости нарастания, конверсия, и, соответственно, количество полученных продуктов на выходе, уменьшается. Это можно объяснить следующим образом. При меньше степени однородности, существует большее количество выделенных направлений. В этих областях увеличена плотность носителей заряда, следовательно, меньшее падение напряжение и, таким образом меньшее количество электронов приобретает энергию, необходимую для диссоциации исходного вещества, а также при меньшей скорости нарастания напряжения количество электронов, обладающих энергией достаточной для диссоциации, меньше по сравнению с более однородным режимом.

Таким образом, на основании результатов экспериментов и моделирования, можно сделать вывод, что преобладающий механизм инициации и стимуляции

химических реакций в барьерном разряде – термический. Также с увеличением однородности барьерного разряда увеличивается конверсия исходного газа.



Рисунок 4.18 – Зависимость концентрации молекул от средней величины удельного энерговклада. Х – экспериментально полученные значения при токоограничивающем сопротивлении 100 Ом; О – экспериментально полученные значения при токоограничивающем сопротивлении 100, 510 и 1000 Ом; сплошные линии – результаты аппроксимации экспериментальных результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении приведены основные научные результаты диссертации.

- Разработана и создана электрофизическая установка с твердотельной системой формирования высоковольтных прямоугольных импульсов для питания барьерного разряда при атмосферном давлении, которая позволила исследовать воздействие этого разряда на основные компоненты природного газа в диапазоне напряжений от 0 до 16 кВ, частот импульсов от 30 Гц до 4 кГц и скоростью нарастания напряжения до 250 кВ/мкс в плазмохимических реакторах с миллиметровыми разрядными промежутками.
- 2. Установлено, что при приведенной напряженности электрического поля в разрядном промежутке *E/N* = 330 Тд, и частоте импульсов питания 3 кГц изменение скорости газа, прокачиваемого через разрядный промежуток, от 0 до 5 м/с приводит к уменьшению степени неоднородности барьерного разряда в 2 раза.
- 3. Впервые показано, что в электрофизической установке, которая включает в себя этап обработки барьерным разрядом и этап парциального окисления смеси природного газа с воздухом, при амплитуде импульсов питания 10,5 кВ, частоте 4 кГц и энерговкладе 4,9 кДж/моль, количество полученного синтез-газа (СО + Н₂) на 15 % больше чем в установке без этапа обработки барьерным разрядом.
- 4. Проведено численное моделирование процесса развития барьерного разряда в природном газе для 0-мерного и 1-мерного приближения. На основе численных расчетов предложена схема основных химических превращений в газе, инициируемых барьерным разрядом при питании разряда прямоугольными импульсами амплитудой от 12 до 15 кВ, длительностью 60 мкс, частотой 4 кГц.
- 5. Экспериментально исследовано влияние удельного энерговклада (E_{sp}) в барьерный разряд на конверсию метана в природном газе и синтез более сложных углеводородов. Показано, что в диапазоне

 $E_{sp} = 0 \dots 3,25$ эВ/молекулу при напряжённости электрического поля 10 кВ/мм и частоте импульсов питания 4 кГц конверсия метана изменяется от 0 до 3,7 % соответственно и зависимость от энерговклада линейна.

6. Экспериментально установлено, что при воздействии барьерного разряда на природный газ при амплитуде импульсов 15 кВ, частоте 4 кГц, энерговкладе 0,75 эВ/молекулу и скорости нарастания напряжения 250 кВ/мкс количество полученного водорода на 25 % больше чем при таких же условиях, но при скорости нарастания напряжения 110 кВ/мкс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Русанов, В. Д. Физика химически активной плазмы с неравновесным колебательным возбуждением молекул / В. Д. Русанов, А. А. Фридман, Г. В. Шолин // Успехи физических наук. – 1981. – Т. 134. – № 7. – С. 185.
- Райзер, Ю. П. Физика газового разряда / Ю. П. Райзер. Изд. 2-ое, доп. и перераб. – М. : Наука, 1992. – 536 с.
- Пушкарев, А. И. Прикладная плазмохимия: учебное пособие / А. И. Пушкарев, Г. Е. Ремнев. – Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 258 с.
- Синев, М. Ю. Механизм парциального окисления метана / М. Ю. Синев,
 В. Н. Коршак, О. В. Крылов // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 1. С. 38.
- 5. Fincke, J. R. Plasma Thermal Conversion of Methane to Acetylene / J. R. Fincke,
 R. P. Anderson, T. Hyde, B. A. Detering, R. Wright, R. L. Bewley, D. C. Haggard,
 W. D. Swank // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2002. V. 22. № 1.
 P. 105.
- Bromberg, L. Plasma Reforming of Methane / L. Bromberg, D. R. Cohn, A. Rabinovich, C. O'Brie, S. Hochgreb // Energy Fuels. 1998. V. 12. № 1. P. 11.
- Indarto, A. Effect of additive gases on methane conversion using gliding arc discharge / A. Indarto, J.-W. Choi, H. Lee, H. K. Song // Energy. 2006. V. 31. № 14. P. 2986.
- Rutberg, P. G. Conversion of methane by CO2 + H2O + CH4 plasma / P. G. Rutberg, V. A. Kuznetsov, V. E. Popov, S. D. Popov, A. V. Surov, D. I. Subbotin, A. N. Bratsev // Applied Energy. – 2015. – V. 148. – P. 159.
- Васильева, О. Б. Возможности применения плазменных технологий для переработки органосодержащих веществ. Особенности процессов в дуговых камерах плазмотронов / О. Б. Васильева, И. И. Кумкова, А. Ф. Рутберг, А. А. Сафронов, В. Н. Ширяев // Теплофизика высоких температур. – 2013. – Т. 51. – № 1. – С. 36.

- Сафронов, А. А. Применение плазмотрона переменного тока для переработки потенциально опасных веществ / А. А. Сафронов, О. Б. Васильева, Ю. Д. Дудник, В. Е. Кузнецов, В. Н. Ширяев, Д. И. Субботин, Н. В. Образцов, А. В. Суров, В. Е. Попов // Химия высоких энергий. – 2018. – Т. 52. – № 4. – С. 301.
- Yao, S. L. A High-Efficiency Reactor for the Pulsed Plasma Conversion of Methane / S. L. Yao, E. Suzuki, N. Meng, A. Nakayama // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2002. – V. 22. – № 2. – P. 225.
- Li, X.-S. Methane conversion to C2 hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques / X.-S. Li, A.-M. Zhu, K.-J. Wanga, Y. Xu, Z.-M. Song // Catalysis Today. 2004. V. 98. № 4. P. 617.
- Kado, S. Application of non-thermal plasmas to natural gas utilization / S. Kado,
 Y. Sekine, N. Muto, T. Nozaki, K. Okazaki // Proceeding of 16th ISPC (Application of non-thermal plasmas to natural gas utilization). 2003. P. 1.
- Ghorbanzadeh, A. M. Methane Conversion to Hydrogen and Higher Hydrocarbons by Double Pulsed Glow Discharge / A. M. Ghorbanzadeh, N. S. Matin // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2005. – V. 25. – № 1. – P. 19.
- 15. Zhao, G.-B. Methane conversion in pulsed corona discharge reactors / G.-B. Zhao,
 S. John, J.-J. Zhang, L. Wang, S. Muknahallipatna, J. C. Hamann, J. F. Ackerman,
 M. D. Argyle, O. A. Plumb // Chemical Engineering Journal. 2006. V. 125. –
 № 2. P. 67.
- Chen, Q. Pyrolysis and Oxidation of Methane in a RF Plasma Reactor / Q. Chen,
 X. Yang, J. Sun, X. Zhang, X. Mao, Y. Ju, B. E. Koel // Plasma Chemistry and
 Plasma Processing. 2017. V. 37. № 6. P. 1551.
- Бабарицкий, А. И. 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 // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. № 11. С. 36.

- Indarto, A. Kinetic modeling of plasma methane conversion in a dielectric barrier discharge / A. Indarto, N. Coowanitwong, J. Choi, H. Lee, H. Song // Fuel Processing Technology. – 2008. – V. 89. – № 2. – P. 214.
- Bie, C. D. Fluid Modeling of the Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge / C. D. Bie, B. Verheyde, T. Martens, J. Dijk, S. Paulussen, A. Bogaerts // Plasma Processes and Polymers. 2011. V. 8. № 11. P. 1033.
- Кузнецов, Д. Л. Процессы конверсии метана в плазме, создаваемой импульсно-периодическим пучком электронов и несамостоятельным разрядом / Д. Л. Кузнецов, Е. В. Кольман, Ю. С. Сурков, В. В. Уварин, И. Е. Филатов // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 14. С. 42.
- Малашин, М. В. Высоковольтные твердотельные ключи микросекундного диапазона / М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, И. Е. Ребров, В. Ю. Хомич, Е. А. Шершунова // Приборы и техника эксперимента. – 2014. – № 2. – С. 53.
- 22. Khomich, V. Yu. Solid-state system for copper vapor laser excitation /
 V. Yu. Khomich, M. V. Malashin, S.I. Moshkunov, I. E. Rebrov, E. A. Shershunova // EPE Journal (European Power Electronics and Drives Journal). –
 2013. V. 23. № 4. P. 51.
- 23. Мошкунов, С. И. Управление электрооптическими затворами с помощью высоковольтных коммутаторов на основе биполярных транзисторов с изолированным затвором / С. И. Мошкунов, И. Е. Ребров, В. Ю. Хомич // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 5. С. 630.
- 24. Малашин, М. В. Статическая симметрия напряжений при последовательном соединении твердотельных коммутирующих приборов / М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, С. В. Небогаткин, В. Ю. Хомич // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 6. С. 744.
- 25. Вартапетов, С. К. Электроразрядный ВУФ лазер с твердотельным генератором накачки / С. К. Вартапетов, О. В. Грязнов, М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, С. В. Небогаткин, Р. Р. Хасая, В. Ю. Хомич, В. А. Ямщиков // Квантовая электроника. 2009. Т. 39. № 8. С. 714.

- Железнов, Ю. А. Реализация нового метода оптической диагностики плазмы в электрофизических установках / Ю. А. Железнов, В. Ю. Хомич // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32. – № 3. – С. 90.
- 27. Golitsyn, G. S. The response of middle-latitudinal atmospheric temperature on the solar activity during various seasons / G. S. Golitsyn, A. I. Semenov, N. N. Shefov, V. Yu. Khomich // Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. 2006. V. 31. № 1-3. P. 10.
- 28. Справочные данные национального института стандартов и технологий. Режим доступа: https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/
- Мошкунов, С. И. Высоковольтный импульсный источник для питания холодных плазменных струй / С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич, Е. А. Шершунова // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 3. С. 34.
- Ребров, И. Е. Многоканальный высоковольтный наносекундный импульсный генератор для системы ориентированной укладки волокон / И. Е. Ребров, А. В. Кашин, К. И. Луканина, К. Г. Антипова, В. Ю. Хомич, Т. Е. Григорьев // Прикладная физика. 2019. № 3. С. 98.
- Мошкунов, С. И. Исследование параметров силовых транзисторов для создания высокочастотных высоковольтных наносекундных коммутаторов / С. И. Мошкунов, И. Е. Ребров, В. Ю. Хомич, Е. А. Шершунова // Приборы и техника эксперимента. 2018. № 6. С. 62.
- Кашин, А. В. Высоковольтная импульсная система для электроформования сложноструктурированных полимерных материалов / А. В. Кашин, И. Е. Ребров, В. Ю. Хомич // Прикладная физика. – 2018. – № 3. – С. 85.
- 33. Мошкунов, С. И. Высоковольтный генератор синусоидального сигнала с регулируемой частотой для питания плазменных актуаторов / С. И. Мошкунов, С. В. Небогаткин, Н. А. Подгуйко, В. Ю. Хомич, Е. А. Шершунова // Прикладная физика. – 2018. – № 5. – С. 94.
- 34. Khomich, V. Yu. Optical analysis of pulse barrier discharge on initiation stages in air / V. Yu. Khomich, M. V. Malashin // Plasma Processes and Polymers. 2018. P. 1800053.

- 35. Khomich, V. Yu. Nanosecond pulse DBD with electrolyte electrode in air / V. Yu. Khomich, S. I. Moshkunov, E. A. Shershunova // Plasma Physics and Technology. 2018. V. 5. № 1. P. 20.
- Мошкунов, С. И. Двухканальный высоковольтный генератор прямоугольных импульсов для объемного ускорения электрогидродинамических потоков / С. И. Мошкунов, И. Е. Ребров, В. Ю. Хомич // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 9-3. – С. 110.
- 37. Малашин, М. В. Радиальное распределение тока наносекундного барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении / М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич, Е. А. Шершунова // Прикладная физика. 2016. № 3. С. 28.
- 38. Malashin, M. V. Radial distribution of the nanosecond dielectric barrier discharge current in atmospheric-pressure air / M. V. Malashin, S. I. Moshkunov, V. Y. Khomich, E. A. Shershunova // Plasma Physics Reports. 2018. V. 44. № 1. P. 157.
- Малашин, М. В. Исследование однородности распределения тока в барьерном разряде в воздухе методом сегментированного электрода / М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич // Физика плазмы. – 2016. – Т. 42. – № 2. – С. 158.
- Малашин, М. В. Влияние прокачки газовой среды на однородность барьерного разряда в миллиметровых воздушных промежутках при атмосферном давлении / М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич, Е. А. Шершунова // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58. № 9-2. С. 199.
- Khomich, V. Yu. Dielectric barrier discharge in atmospheric air for different barrier materials / V. Yu. Khomich, M. V. Malashin, S. I. Moshkunov, E. A. Shershunova // Acta Physica Polonica A. – 2015. – V. 127. – № 4. – P. 1298.
- Shershunova, E. A. Diffuse DBD in atmospheric air at different applied pulse widths / E. A. Shershunova, M. V. Malashin, S. I. Moshkunov, V. Yu. Khomich // Acta Polytechnica. 2015. V. 55. № 1. P. 59.

- 43. Khomich, V. Yu. Series circuit resistance as factor of DBD mode in air at different barrier materials / V. Yu. Khomich, M. V. Malashin, S. I. Moshkunov, E. A. Shershunova, V. A. Yamschikov // IEEE Transactions on Plasma Science. 2014. V. 42. № 10. P. 3314.
- 44. Khomich, V. Yu. Influence of voltage supply pulse duration on characteristics of DBD in atmospheric air / V. Yu. Khomich, M. V. Malashin, S. I. Moshkunov, E. A. Shershunova // Plasma Physics and Technology. 2014. V. 1. P. 19.
- 45. Riccardi, C. Chemical Kinetics in Air Plasmas at Atmospheric Pressure / C. Riccardi, R. Barni. Chemical Kinetics, Vivek Patel, IntechOpen, 2012.
- 46. Khomich, V. Yu. Dielectric Barrier Discharge Uniformity Enhancement by Air Flow / V. Yu. Khomich, V. E. Malanichev, M. V. Malashin, S. I. Moshkunov // IEEE Transactions on Plasma Science. 2016. V. 44. № 8. P. 1349.
- 47. Маланичев, В. Е. Плазмохимический реактор на основе диэлектрического барьерного разряда / В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 4. С. 318.
- 48. Маланичев, В. Е. Плазмохимический реактор на основе диэлектрического барьерного разряда / В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич // Сборник материалов, Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП-2014. 2014. Т. 2. С. 146.
- 49. Маланичев, В. Е. Реактор на основе диэлектрического барьерного разряда для проведения плазмохимических реакций / В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич // Сборник трудов, VII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (3 – 7 сентября 2014 г., Плёс, Россия). – 2014. – С. 428.
- Khomich, V. Yu. Plasma Chemical Reactor With Dielectric Barrier Discharge / V. Yu. Khomich, V. E. Malanichev, M. V. Malashin, S. I. Moshkunov // Book of Contributions 17th International Congress on Plasma Physics (15-19 September, 2014 Lisbon, Portugal). – 2014. – P. 40.

- Khomich, V. Yu. Dielectric barrier discharge for molecules dissociation in plasma chemical reactor / V. Yu. Khomich, V. E. Malanichev, M. V. Malashin, S. I. Moshkunov // Book of Contributions VIII International Conference Plasma Physics And Plasma Technology (PPPT-8) (Minsk, Belarus, September 14 – 18, 2015). – 2015. – V. 2. – P. 453.
- Малашин, М. В. Полупроводниковый генератор высоковольтных прямоугольных импульсов для питания барьерного разряда / М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич, Е. А. Шершунова // Приборы и техника эксперимента. – 2016. – № 2. – С. 71.
- 53. Brandenburg, R. Axial and radial development of microdischarges of barrier discharges in N2/O2 mixtures at atmospheric pressure / R. Brandenburg, H.-E. Wagner, A. M. Morozov, K. V. Kozlov // Journal of Physics D: Applied Physics. 2005. V. 38. № 11. P. 1649.
- 54. Kozlov, K. V. Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharges in N2/O2 mixtures at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy / K. V. Kozlov, R. Brandenburg, H.-E. Wagner, A. M. Morozov, P. Michel // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2005. – V. 38. – № 4. – P. 518.
- Bondarenko, P. Single filament partial discharge: Surface charge accumulation / P. Bondarenko, O. Emelyanov, M. Shemet // IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. – 2013. – P. 936.
- 56. Малашин, М. В. О возможности получения объемного диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении / М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич, Е. А. Шершунова, В. А. Ямщиков // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39. – № 5. – С. 48.
- Khomich, V. Yu. Forming and study of volume diffuse DBD in atmospheric air without preionisation / V. Yu. Khomich, V. E. Malanichev, M. V. Malashin, S. I. Moshkunov, E. A. Shershunova // Book of Contributions 14th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry. (September 21-26, 2014 Zinnowitz Germany). – 2014. – P. 19.

- Самайлович, В. Г. Физическая химия барьерного разряда / В. Г. Самайлович,
 В. И. Гибалов, К. В. Козлов. М. : Изд-во МГУ, 1989. 176 с.
- 59. Чукаловский, А. А. Особенности Кинетики Н2 О2 О2(А1 G) Смесей. Часть І. Образование и Тушение Электронно-Колебательно Возбужденных Молекул HO2*(A' B H2 O2 O2(А1 G) Смесях При Температуре 300 К / А. А. Чукаловский, Т. В. Рахимова, К. С. Клоповский, Н. А. Попов, Ю. А. Манкелевич, О. В. Прошина // Физика Плазмы. 2014. Т. 40. № 1. С. 44.
- 60. Tan, X. Analysis of a perovskite ceramic hollow fibre membrane reactor for the partial oxidation of methane to syngas / X. Tan, A. Thursfield, I.S. Metcalfe, K. Li // Asia-Pacific J. of Chem. Engineer. 2009. V. 4. № 3. P. 251.
- Munera, J. F. Production of ultrapure hydrogen in a Pd□Ag membrane reactor using noble metal supported on La-based oxides. Modeling for the dry reforming of methane reaction / J. F. Munera, L. Coronel, B. Faroldi, C. Carrara, E. A. Lombardo, L. M. Cornaglia // Asia-Pacific J. of Chem. Engineer. 2009. V. 5. Nº 1. P. 35.
- 62. Lunsford, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century / J. H. Lunsford // Catalysis Today. 2000. V. 63. P. 165.
- Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей / А. К. Мановян. М. : Хими, КолосС, 2004. 456 с.
- 64. Кумагаи, С. Горение : Пер. с японского / С. Кумагаи. М. : Химия, 1980. –
 256 с.
- 65. Бойко, Е. В. Химия нефти и топлив / Е. В. Бойко. Ульяновск: УлГТУ, 2007.
 60 с.
- 66. Маланичев, В. Е. Исследование стимулирования барьерным разрядом плазмохимических реакций / В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, С. В. Небогаткин, В. Ю. Хомич, В. М. Шмелев // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43. – № 10. – С. 12.
- 67. Маланичев, В. Е. Термическая стимуляция как преобладающий механизм конверсии метана в барьерном разряде / В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, В.

Е. Попов, Д. И. Субботин, А. В. Суров, В. Ю. Хомич, О. В. Шаповалова, В.
М. Шмелев // Химическая Физика. – 2018. – Т. 37. – № 11. – С. 31.

- Aerts, R. An Investigation into the Dominant Reactions for Ethylene Destruction in Non-Thermal Atmospheric Plasmas / R. Aerts, C. D. Bie, J. C. Whitehead, A. Bogaerts // Plasma Processes and Polymers. – 2012. – V. 9. – № 10. – P. 994.
- Bie, C. D. The Dominant Pathways for the Conversion of Methane into Oxygenates and Syngas in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge / C. D. Bie, J. van Dijk, A. Bogaerts // J. Phys. Chem. C. – 2015. – V. 119. – № 39. – P. 22331.
- 70. Paulussen, S. Conversion of carbon dioxide to value-added chemicals in atmospheric pressure dielectric barrier discharges / S. Paulussen, B. Verheyde, X. Tu, C. D. Bie, T. Martens, D. Petrovic, A. Bogaerts, B. Sels // Plasma Sources Science and Technology. 2010. V. 19. № 3. P. 34015.
- 71. Bie, C. D. Dielectric barrier discharges used for the conversion of greenhouse gases: modeling the plasma chemistry by fluid simulations / C. D. Bie, T. Martens, J. van Dijk, S. Paulussen, B. Verheyde, S. Corthals, A. Bogaerts // Plasma Sources Science and Technology. 2011. V. 20. № 2. P. 24008.
- 72. Bogaerts, A. Plasma based CO2 and CH4 conversion: A modeling perspective / A. Bogaerts, C. D. Bie, R. Snoeckx, T. Kozák // Plasma Processes and Polymers. 2017. V. 14. № 6. P. 1600070.
- Bogaerts, A. Modeling of the plasma chemistry and plasma-surface interactions in reactive plasmas / A. Bogaerts, C. D. Bie, M. Eckert, V. Georgieva, T. Martens, E. Neyts, S. Tinck // Pure and Applied Chemistry. – 2010. – V. 82. – № 6. – P. 1283.
- 74. Bie, C. D. CO2 Hydrogenation in a Dielectric Barrier Discharge Plasma Revealed
 / C. D. Bie, J. van Dijk, A. Bogaerts // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 44.
 P. 25210.
- 75. Neyts, E. C. Plasma catalysis: synergistic effects at the nanoscale / E. C. Neyts, K. Ostrikov, M. K. Sunkara, A. Bogaerts // Chemical reviews. 2015. V. 115. № 24. P. 13408.

- 76. Gaens, W. V. Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air / W. V. Gaens, A. Bogaerts // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – V. 46. – № 27. – P. 79502.
- 77. Snoeckx, R. Plasma-based dry reforming: a computational study ranging from the nanoseconds to seconds time scale / R. Snoeckx, R. Aerts, X. Tu, A. Bogaerts // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 10. P. 4957.
- Neyts, E. C. Understanding plasma catalysis through modelling and simulation a review / E. C. Neyts, A. Bogaerts // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – V. 47. – № 22. – P. 224010.
- Bleecker, K. D. Detailed modeling of hydrocarbon nanoparticle nucleation in acetylene discharges / K. D. Bleecker, A. Bogaerts, W. Goedheer // Physical Review E. – 2006. – V. 73. – № 2. – P. 26405.
- 80. Herrebout, D. One-dimensional fluid model for an rf methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layers / D. Herrebout, A. Bogaerts, M. Yan, R. Gijbels, W. Goedheer, E. Dekempeneer // Journal of Applied Physics. 2001. V. 90. № 2. P. 570.
- 81. Bogaerts, A. Monte Carlo simulation of an analytical glow discharge: motion of electrons, ions and fast neutrals in the cathode dark space / A. Bogaerts, M. van Straaten, R. Gijbels // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 1995. V. 50. № 2. P. 179.
- Khomich, V. Yu. Nanosecond barrier discharge as a tool for chemistry applications
 / V. Yu. Khomich, V. E. Malanichev, M. V. Malashin // Plasma Physics and Technology. 2018. V. 5. № 2. P. 80.
- Malanichev, V. E. DBD as a tool for initiating and stimulating of chemical reactions / V. E. Malanichev // 14th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – 2018. – P. 265.
- Khomich, V. Yu. Experimental research and simulation of the process of interaction between a barrier discharge and natural gas / V. Yu. Khomich, V. E. Malanichev, M. V. Malashin // Book of Contributions 24nd International
Symposium on Plasma Chemistry (Juny 9-14, 2019; Naples, Italy). – 2019. – P. 379.

- Khomich, V. Yu. Simulation and experiments of natural gas conversion by DBD /
 V. Yu. Khomich, V. E. Malanichev, M. V. Malashin // Book of Abstracts XI International Symposium on Electrohydrodynamics, June 18–22, 2019 St. Petersburg, Russia. – 2019. – P. 26.
- Hagelaar, G. J. M. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models / G. J. M. Hagelaar, L. C. Pitchford // Plasma Sources Science and Technology. – 2005. – V. 14. – P. 722.
- 87. Phelps, A. V. Anisotropic scattering of electrons by N2 and its effect on electron transport / A. V. Phelps, L. C. Pitchford // Physical Review A. 1985. V. 31. № 5. P. 2932.
- 88. Holstein, T. Energy Distribution of Electrons in High Frequency Gas Discharges /
 T. Holstein // Physical Review. 1946. V. 70. № 5-6. P. 367.
- 89. Thomas, W. R. L. The determination of the total excitation cross section in neon by comparison of theoretical and experimental values of Townsend's primary ionization coefficient / W. R. L. Thomas // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. – 1969. – V. 2. – № 5. – P. 551.
- 90. Brunet, H. Predicted electron-transport coefficients at high E/N values. I. Hydrogen / H. Brunet, P. Vincent // Journal of Applied Physics. 1979. V. 50. No 7. P. 4700.
- 91. Scharfetter, D. L. Large-signal analysis of a silicon Read diode oscillator / D. L. Scharfetter, H. K. Gummel // IEEE Transactions on Electron Devices. 1969. V. 16. № 1. P. 64.
- 92. Kulikovsky, A. A. A More Accurate Scharfetter-Gummel Algorithm of Electron Transport for Semiconductor and Gas Discharge Simulation / A. A. Kulikovsky // Journal of Computational Physics. – 1995. – V. 119. – № 1. – P. 149.
- Справочные данные Hayashi database, www.lxcat.net, retrieved on March 14, 2017. Режим доступа: https://nl.lxcat.net/data/set_type.php

- 94. Справочные данные Morgan database, www.lxcat.net, retrieved on January 3, 2019. Режим доступа: https://nl.lxcat.net/data/set_type.php
- 95. Справочные данные Puech database, www.lxcat.net, retrieved on March 14, 2017. Режим доступа: https://nl.lxcat.net/data/set type.php
- 96. Справочные данные Biagi database, www.lxcat.net, retrieved on March 14, 2017 Режим доступа: https://nl.lxcat.net/data/set_type.php
- 97. Janev, R. K. Collision processes of CHy and CHy+ hydrocarbons with plasma electrons and protons / R. K. Janev, D. Reiter // Phys. Plasmas. 2002. V. 9. № 9. – P. 4071.
- 98. Janev, R. K. Collision processes of C 2,3 H y and C 2,3 H y + hydrocarbons with electrons and protons / R. K. Janev, D. Reiter // Physics of Plasmas (1994-present).
 2004. V. 11. № 2. P. 780.
- 99. Corrigan, S. J. B. Dissociation of Molecular Hydrogen by Electron Impact / S. J.
 B. Corrigan // J. Chem. Phys.. 1965. V. 43. № 12. P. 4381.
- 100. Справочные данные национального института стандартов и технологий. Режим доступа: https://kinetics.nist.gov/kinetics/
- 101. Маланичев, В. Е. Электрофизическая установка для конверсии природного газа при атмосферном давлении / В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, А. В. Озерский, В. Ю. Хомич, В. М. Шмелев // ЖТФ. – 2018. – Т. 88. – № 11. – С. 1648.
- Malanichev, V. E. Plasma chemical reactor on a base of dielectric barrier discharge for molecules dissociation / V. E. Malanichev, V. Yu. Khomich, M. V. Malashin, S. I. Moshkunov // Book of Contributions 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (July 5-10, 2015; Antwerp, Belgium). – 2015. – P. 1242.
- 103. Khomich, V. Yu. Electrophysical installation based on barrier discharge for hydrocarbon synthesis / V. Yu. Khomich, V. E. Malanichev, M. V. Malashin, V. M. Shmelev // Сборник тезисов, Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП-2017. – 2017. – P. 217.

- 104. Brandenburg, R. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments / R. Brandenburg // Plasma Sources Science and Technology. – 2017. – V. 26. – № 5. – P. 1.
- 105. Gibalov, V. I. The Development of Dielectric Barrier Discharges in Gas Gaps and on Surfaces / V. I. Gibalov, G. J. Pietsch // Journal of Physics D Applied Physics.
 2000. – V. 33. – № 20. – P. 2618.
- 106. Бондаренко, П. Н. Исследование одиночного барьерного разряда в субмиллиметровых воздушных промежутках. Однородное поле / П. Н. Бондаренко, О. А. Емельянов, П. Н. Бондаренко, М. В. Шемет // Журнал Технической Физики. – 2014. – Т. 84. – № 6. – С. 51.
- 107. Бондаренко, П. Н. Исследование одиночного барьерного разряда в субмиллиметровых воздушных промежутках. Неоднородное поле / П. Н. Бондаренко, О. А. Емельянов, П. Н. Бондаренко, М. В. Шемет // Журнал Технической Физики. – 2014. – Т. 84. – № 8. – С. 21.
- 108. Иванов, Е. В. Генератор Высоковольтных Наносекундных Импульсов на Основе Составного Твердотельного Коммутатора / Е. В. Иванов, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич // Прикладная физика. – 2006. – № 2. – С. 122.
- 109. Иванов, Е. В. Генератор накачки эксимерного лазера на основе высоковольтного твердотельного коммутатора / Е. В. Иванов, М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич // Прикладная физика. – 2008. – № 5. – С. 32.
- 110. Малашин, М. В. Генератор накачки лазера на парах меди на основе высоковольтного твердотельного коммутатора / М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич // Прикладная физика. – 2010. – № 5. – С. 102.
- 111. Иванов, Е. В. Магнитотранзисторный Генератор для Питания Лазера на Парах Меди / Е. В. Иванов, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич // Приборы и техника эксперимента. – 2006. – № 1. – С. 88.
- 112. Малашин, М. В. О переходных процессах в ключах на последовательно соединенных биполярных транзисторах с изолированным затвором / М. В.

Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич // Приборы и техника эксперимента. - 2016. – № 2. – С. 67.

- 113. Малашин, М. В. Об однородности диффузного барьерного разряда в атмосферном воздухе между плоскими цилиндрическими электродами / М. В. Малашин, С. И. Мошкунов, В. Ю. Хомич, Шершунова Е. А. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 9. С. 54.
- 114. Маланичев, В. Е. Конверсия природного газа импульсным барьерным разрядом при атмосферном давлении / В. Е. Маланичев, М. В. Малашин, В. Ю. Хомич // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58. № 1. С. 25.
- 115. Маланичев, В. Е. Экспериментальное исследование конверсии метана в барьерном разряде плазмохимического реактора / В. Е Маланичев, М. В. Малашин, В. Ю. Хомич // Известия РАН. Энергетика. 2020. № 5 С. 60.
- 116. Scarduelli, G. Methane Oligomerization in a Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure / G. Scarduelli, G. Guella, I. Mancini, G. Dilecce, S. Benedictis, P. Tosi // Plasma Processes and Polymers. 2009. V. 6. № 1. P. 27.
- 117. Farouk, T. Atmospheric pressure methane–hydrogen dc micro-glow discharge for thin film deposition / T. Farouk, B. Farouk, A. Gutsol, A. Fridman // Journal of Physics D: Applied Physics. 2008. V. 41. № 17. P. 175202.
- 118. Lind, S. C. III. The chemical effects of semi-corona discharge in gaseous hydrocarbons / S. C. Lind, G. Glockler // Journal of the American Chemical Society . – 1929. – V. 51. – № 9. – P. 2811.
- 119. Lind, S. C. IV. The chemical effects of electrical discharge in butane. Fractionation of the liquid product / S. C. Lind, G. Glockler // Journal of the American Chemical Society . – 1929. – V. 51. – № 12. – P. 3655.
- 120. Lind, S. C. THE CHEMICAL EFFECT OF ELECTRICAL DISCHARGE IN GASEOUS HYDROCARBONS. IX: The Condensation of Ethane, Propane, Butane, and Propylene as a Function of Time, and Comparison of Rates of Condensation of Lower Members of the Paraffin, Olefin, and Acetylene Series / S.

C. Lind, G. R. Schultze // The Journal of Physical Chemistry. $-1937. - V. 42. - N_{\text{O}} 4. - P. 547.$

- 121. Kettlitz, M. On the spatio-temporal development of pulsed barrier discharges: influence of duty cycle variation / M. Kettlitz, H. Höft, T. Hoder, S. Reuter, K.-D. Weltmann, R. Brandenburg // Journal of Physics D: Applied Physics. 2012. V. 45. № 24. P. 245201.
- 122. Лунин, В. В. Физическая химия озона / В. В. Лунин, М. П. Попович, С. Н. Ткаченко. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.