



Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

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

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

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Készítette:

Kiss Balázs Péter

okleveles villamosmérnök

Tudományos vezetők:

Dr. Dobó Zsolt, tudományos főmunkatárs

Prof. Dr. Kaptay György, egyetemi tanár

Miskolc, 2025.

Bevezetés

Az emberiség növekvő energiaigénye és a fosszilis alapú CO₂-kibocsátás gyorsítja az éghajlatváltozást; a CO₂ csökkentése és hasznosítása kulcskihívás. A mikrohullám-indukált plazma ígéretes platform a CO₂ molekulák bontására és vegyipari alapanyagokká alakítására. Az értekezés áttekinti a kibocsátásmérséklési stratégiákat, a CO₂-leválasztás és -hasznosítás (CCU) technológiáit és azok megújuló energiákkal való integrációját, továbbá összefoglalja a nem-termikus plazmafizika és a diagnosztika (különösen az optikai emissziós spektroszkópia) releváns alapjait. A plazmakeltési eljárások összehasonlítása a mikrohullámú technológiát emeli ki a távol elhelyezett elektróda, a költséghatékonyság és a jó skálázhatóság miatt.

A módszertannal foglalkozó fejezet részletezi a kísérleti elrendezést és a mérőeszközöket. Az OES-alapú kiértékelésből meghatározható az elektronhőmérséklet és -sűrűség, a plazmagáz-hőmérséklet, valamint az elektron–semleges ütközési frekvencia, amelyekből számítható a plazma által elnyelt fajlagos teljesítmény. Egységesen definiálásra és bemutatásra kerül a CO₂-konverzió és az energiahatékonyság számítása.

Az eredmények között meghatározásra kerül a CO₂-plazma létrehozásához szükséges minimális csatolt teljesítményt, új eredményként bemutatásra kerül a CO₂ plazma karakterisztikus görbéje, amely feltárja a csökkentett nyomás előnyeit adott mikrohullám-frekvencián. A görbe alapján becsülhetők az optimális üzemparaméterek: légköri körülmények között az optimális gerjesztőfrekvencia, illetve adott frekvencián az optimális nyomás. Az optimális nyomástartományban, tiszta CO₂-ból, katalizátor nélkül, egyenes hullámvezetőben és folyamatos üzemben az irodalomhoz mérten kiemelkedő konverzió érhető el. A csökkentett nyomás növeli az elektromágneses térből felvett fajlagos energiát elektron-semleges ütközéseken keresztül; a többletenergia döntően a kémiai bontást szolgálja, nem a hőveszteséget. Hidrogén jelenlétében vizsgáljuk a metán- és metanol-szintézishez alkalmas szintézisgáz előállítását; bemutatjuk a termodinamikai modellt és a kontrollkísérletet.

Összegzésként a mikrohullám-indukált plazma a CO₂ fenntartható konverziójának skálázható, költséghatékony eszköze. Az értekezés diagnosztikai keretet és üzemeltetési iránymutatásokat kínál.

1 Tudáshiányok, célkitűzések

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

1. Bár az irodalom részletesen tárgyalja a mikrohullám-indukált CO_2 plazma alkalmazási lehetőségeit, számos kísérleti tanulmányban bemutatva a CO_2 konverzió és a kapcsolódó energiahatékonyság alakulását különböző nyomás- és moláris energia-beállítások mellett, mégsem tárgyalja kielégítően a CO_2 plazma létrehozásának alapvető feltételeit, különös tekintettel a gázfázis egyértelmű és fenntartható plazmaállapotba történő átmenetére. Ennek figyelembevételével célul tűzöm ki a CO_2 plazma önálló létrehozásához szükséges minimális csatolt mikrohullámú teljesítmény meghatározását.
2. A szakirodalomban több publikáció foglalkozik különböző plazmaparaméterek, például elektronsűrűség, elektronhőmérséklet és plazmahőmérséklet mérésével, azonban nem áll rendelkezésre átfogó és egységes mérési módszertan, amely lehetővé tenné a CO_2 plazma teljeskörű karakterizálását. Ennek megfelelően célul tűzöm ki olyan integrált mérési eljárások kidolgozását és megvalósítását, amelyek adott rendszerparaméterek mellett egyszerre alkalmasak az elektronsűrűség, az elektronhőmérséklet, a plazmahőmérséklet és az ezekből származtatott további paraméterek meghatározására. A plazma átfogó karakterizálása során célom megvizsgálni, hogy létezik-e optimális működési paramétertartomány, illetve meghatározni, hogy léteznek-e optimális mikrohullámú frekvencia- és nyomásértékek a CO_2 plazma fenntartásához és optimális működtetéséhez.
3. További célom annak részletes elemzése, hogy a plazmakarakterizálás és az optimális paraméterek beállítása milyen mechanizmusokon keresztül és milyen mértékben befolyásolja a CO_2 konverzió mértékét és a konverziós folyamat energiahatékonyságát.
4. A rendelkezésre álló szakirodalomban a kísérleti eredmények mellett viszonylag kevés publikáció tárgyalja a CO_2 - H_2 gázkeverékek mikrohullám-indukált plazma alkalmazásával kapcsolatos termodinamikai modellezését. Ezért célul tűzöm ki, hogy saját kísérleti eredmények alapján olyan termodinamikai modellt állítsak fel

és validálják, amely alkalmas a CO₂ hasznosításához kapcsolódó reakciók részletes leírására, továbbá lehetővé teszi a mikrohullám-indukált plazma szerepének kvantitatív bemutatását ismert reakciókörülmények között.

2 Alkalmazott eszközök, anyagok és módszerek

A mikrohullámú tápvonalrendszer az EIA (Electronic Industries Alliance) standard szerint WR340-es méret kismértékben módosított változata. A T-1. ábra mérési elrendezés elemeit mutatja.

A mikrohullám keltése egy Toshiba 2M248, 1 kW mikrohullámú teljesítmény leadására képes, 2,45 GHz névleges frekvenciájú, léghűtéses magnetronnal történik. A magnetron fokozatmentes teljesítmény-beállítása egy magnetron tápegységgel történik.

A plazmacella monomódusú (TE₀₁). A lezáró lemeztől $\lambda_g/4$ -re került kialakításra az alján a furat, ahol a gáz bevezetésére alkalmas fúvóka csatlakozik hozzá, valamint ugyanitt a tetején is kialakításra került egy furat, ahol a plazmatérként szolgáló, 19 mm külső, 16 mm belső átmérőjű, 300 mm hosszú kvarccső helyezkedik el, ahol λ_g a tápvonalon mérhető hullámhossz, mely jelen esetben 174 mm.

A mérések során palackos CO₂ és H₂ gáz került alkalmazásra, előbbi tisztasága 4.5, utóbbi 5.0 volt. A H₂ diagnosztikai céllal került bejuttatásra a szén-dioxid mellett, amikor a plazma karakterisztikai görbéjének meghatározása zajlott, mely során a CO₂:H₂ arányok 10 és 3 értékeken kerültek beállításra légköri (1,01±0,02 bar) és 0,43±0,02 bar nyomáson, valamint a szintézisgáz létrehozása során került még alkalmazásra változó keverési arányok mellett. A gáz áramlási sebességek tömegáram-szabályozók (MFC) segítségével kerültek beállításra. A CO₂ és H₂ gázok a fúvókába történő bevezetés előtt kerültek összekeverésre, leszámítva a szintézisgáz előállítás esetén, amikor is a kialakult szén-dioxid plazmára felülről került ráfújásra a H₂, valamint a hidrogén befúvásra alkalmazott kvarccső belelógott a plazmába (T-1. ábra). A mérés során az alulról történő szén-dioxid térfogatáram fix értéken tartása volt a cél, hogy a plazma közel mindig ugyanolyan magasságban alakuljon ki.

A kísérletekhez, a csökkentett nyomás előállítása vákuumszivattyúval történt, a pontos nyomás pedig szelepek segítségével lett beállítva a T-1. ábra szerint. A nyomás értéke egy 4-20 mA-es nyomástávadóval került ellenőrzésre, mely egy CALOG-TEMP típusú mérőkészülékhez csatlakozott. A kimeneti gázkoncentráció (beleértve a szén-dioxid,

szén-monoxid, oxigén és hidrogén gázokat) CP-CO_x oszloppal felszerelt Agilent 490 mikro GC [9] gázkromatográf (GC) került meghatározásra.

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

Az optikai emissziós spektrumok (OES) a plazmacella kémlelő furatain keresztül kerültek regisztrálásra (T-1. ábra). Az optikai szál egy HR4PRO-XR-ES típusú spektrométerhez csatlakozott, amely a ~200–1100 nm hullámhossztartományban, 0,25 nm-es felbontással képes rögzíteni.

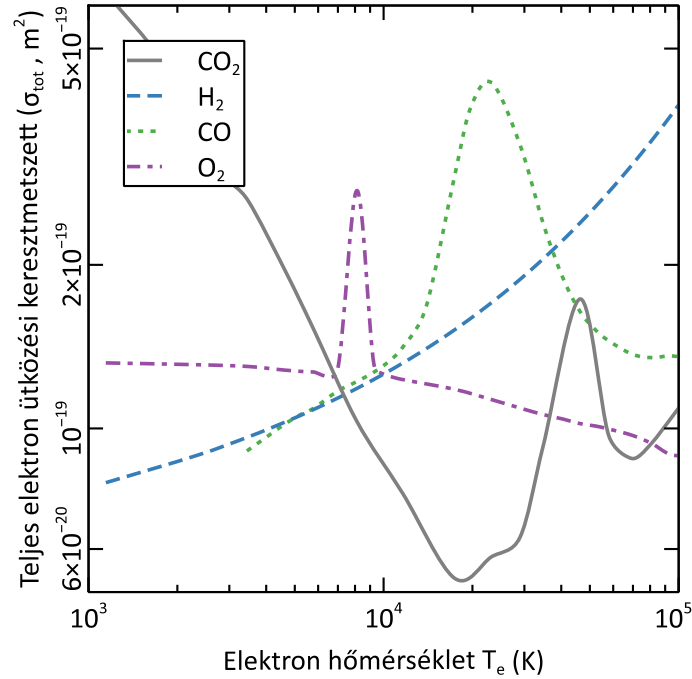
A gáz-plazma állapotátmenet eléréséhez szükséges minimális mikrohullám teljesítmény meghatározása rögzített nyomás- és térfogatáram értékek mellett történt úgy, hogy a csatolt mikrohullámú teljesítmény a beállítható legkisebb értéktől fokozatosan (~20 W/s) növelésre került, majd az állapotátmenethez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

Az elektronsűrűség számítása a hidrogén alfa (H_α) OES vonal Stark-kiszéledésén alapul. A mért H_α OES relatív intenzitásaira (I_v, -, normalizált) Voigt-függvény került illesztésre. Az elektronok másik fontos paramétere az elektron hőmérséklet (T_e, K). Az atomos oxigén OES-át használva került meghatározásra a gerjesztési hőmérséklet (T_{ex}, K), amely az elektron hőmérsékletre egy közelítő, alsó becslés (T_{ex} ≤ T_e). Az OH gyök forgási hőmérséklete (T_{rot}, K) szintén a Boltzmann-diagram módszerrel került kiszámításra a OH gyök A²Σ⁺ → X²Π^v elektronátmenetéhez tartozó, 306–316 nm közötti spektrális csúcsok alapján [14–16], mely hőmérséklet nagyjából megegyezik a plazmagáz hőmérsékletével (T_g, K). A kiszámított plazma gáz hőmérséklet alapján a semleges részecskék sűrűsége (n_{np}, m⁻³) az ideális gáztörvény alapján kifejezhető:

$$n_{np} \cong \frac{p}{k_B \cdot T_g} \quad 2.1$$

ahol p (Pa) a gáz nyomása.

A mikrohullám-indukált plazma egy ütközések által „fűtött” plazma, ahol az elektromágneses tér a szabad elektronokkal lép kölcsönhatásba, melyek ütközés útján adják át az energia egy részét a plazma gáz alkotóinak. Számításaimhoz a totális keresztmetszet lett figyelembe véve és az irodalomban fellelt adatokat a 2-1. ábra foglalja össze.



2-1. ábra: Az elektronok teljes ütközési keresztmetszete az elektronhőmérséklet függvényében CO_2 , CO , H_2 , és O_2 molekulák esetében.

Az elektron-semleges részecskék ütközési gyakoriságának számításához a szükség van a relatív sebesség kiszámítására, mely az elektron termikus sebességével (v , m/s) kerül közelítésre:

$$v = \sqrt{\frac{8 \cdot T_e \cdot k_B}{\pi \cdot m_e}} \quad 2.2$$

Az elektron-semleges ütközési gyakoriság (v_{e-np} , s^{-1}) a korábban meghatározott paraméterek ismeretében a következő egyenlettel számolható:

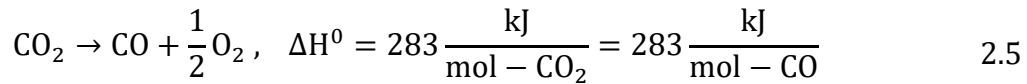
$$v_{e-np} = n_{np} \cdot v \cdot \sigma_{\text{tot}} \quad 2.3$$

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

$$\mathcal{P}_{\text{coll}} \equiv \frac{P_{\omega}}{V \cdot E^2} = \frac{e^2}{m_e} \cdot n_e \cdot \frac{v_{e-np}/\omega}{1 + (v_{e-np}/\omega)^2} \quad 2.4$$

ahol P_{ω} (W) a plazma által elnyelt teljesítmény, ω (s^{-1}) a mikrohullámú gerjesztés körfrekvenciája, mely a magnetron névleges frekvenciájából meghatározható.

A CO_2 konverzió szempontjából hasznos reakció a következő szerint zajlik le, illetve a reakció standard moláris entalpiája:



A szén-monoxid térfogataránya (y_{CO} , m^3/m^3) a kimeneti gázban GC segítségével került mérésre. Ennek mért értékéből a szén-dioxid konverzió az alábbiak szerint számolható:

$$\chi_{CO_2} = 100 \cdot \frac{y_{CO}}{1 - 0.5 \cdot y_{CO}} \quad 2.6$$

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

$$E_m = 80640 \cdot \frac{P_{MW}}{Q_{gas}} \quad 2.7$$

ahol P_{MW} (W) a csatolt mikrohullámú teljesítmény, Q_{gas} (NL/h) a szén-dioxid standard térfogatárama. Ezt követően a szén-dioxid konverzióra vonatkozó energiahatékonyság (η_{CO_2} , %) a 2.5 egyenletet felhasználva megadható:

$$\eta_{CO_2} \equiv \frac{\chi_{CO_2} \cdot \Delta H^0}{E_m} \quad 2.8$$

3 Eredmények

A CO_2 plazma létrehozásához szükséges mikrohullámú teljesítmény különböző nyomás- és térfogatáram értékek függvényében került meghatározásra. A T-2. ábra bal oldala a CO_2 plazma állapotdiagramja, ahol a két állapotváltozó (térfogatáram és magnetron teljesítmény) függvényében látjuk azt, hogy a CO_2 melyik állapotot preferálja 0,152 bar átlagos nyomás esetében és az adott kísérleti összeállításban.

A T-2. ábra jobb oldalán a nyomás függvényében kerültek ábrázolásra a kritikus csatolt mikrohullámú teljesítmény értékek 5 NL/h CO_2 térfogatáram esetén. A mérések azt

sejtetik, hogy létezik optimális nyomás (melynek értéke az T-2. ábra alapján 0,11 bar) CO₂ plazma esetében, a mérési elrendezésben alkalmazott gerjesztő frekvencián. A későbbiekben bemutatott eredmények is azt támasztják alá, hogy létezik optimális nyomás és így az itt bemutatott eredményekkel egymást erősítik.

3.1 CO₂ plazma karakterisztikus görbéjének előállítása

A T-3. ábra, azaz a CO₂ karakterisztikus görbéje a 2.4 egyenlet és az átlagos n_e értékeket felhasználva készült. A T-3. ábra görbéje láthatóan maximum ponton ($\mathcal{P}_{\text{coll}}^{\text{max}}$, kW/(V²m)) halad át a $v_{e\text{-np}}/\omega=1$ értéknél. Ennek oka, hogy az elektronok két ütközés között a $v_{e\text{-np}}/\omega=1$ esetén tudnak a legtöbb energiát felvenni az elektromágneses térből. Ez alapján új, az irodalomban eddig nem definiált mennyiség került bevezetésre, a plazma gáz és a csatolt mikrohullámú teljesítmény közötti csatolási hatékonyság (η_{coupling} , %), mely a következőképpen kerül definiálásra:

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

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

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

vonatkozó nagyságrend. Ez a becslés összhangban van a korábban bemutatott optimális nyomás becsléssel (T-2. ábra jobb oldala).

A T-5. ábra az ionizáció mértékének alakulását mutatja a plazmában ütközéssel elnyelt fajlagos teljesítmény függvényében. Jól látható, hogy mindkét nyomásérték esetében erős lineáris korreláció figyelhető meg. Más szavakkal, a bevitt mikrohullámú teljesítmény azon része, amely az elektron-semleges részecskék ütközései által elnyelődik, jelentős részben az ionizációs folyamatra fordítódik. Az is egyértelműen látható, hogy a plazmagáz nyomásának csökkentésével mind a fajlagos teljesítmény elnyelés, mind az ionizáció mértéke arányosan növekszik.

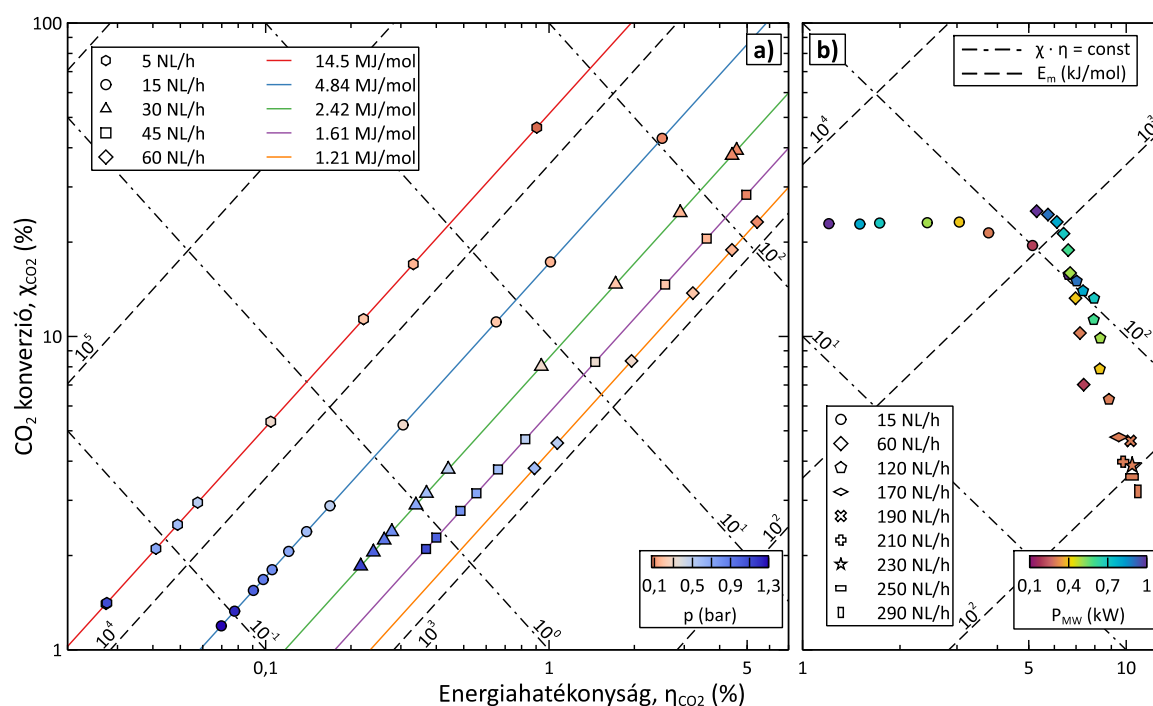
3.2 Tiszta CO₂ konverzió és energiahatékonyság

A 3-1. ábra a) része a szén-dioxid konverziót mutatja az energiahatékonyság függvényében, különböző szén-dioxid tárfogatáram- és nyomásértékek esetén, de rögzített mikrohullámú teljesítmény mellett. Az eredmények azt mutatják, hogy a szén-dioxid konverzió, valamint az energiahatékonyság értékek növekednek a nyomás csökkenésével. A 3-1. ábra b) része másik aspektusból igyekszik összefoglalni a szén-dioxid konverziót az energiahatékonyság függvényében, különböző mikrohullámú teljesítmények és szén-dioxid térfogatáramok mellett, közel állandó nyomás értéken. Az energiahatékonyság növekszik a szén-dioxid térfogatáram növelésével, azonban ezzel egyidejűleg a konverzió jelentősen csökken, rögzített nyomás és a mikrohullámú teljesítmény mellett. A 3-1. ábra b) része alapján megállapítható, hogy viszonylag állandó szén-dioxid konverziós értékek érhetők el 6-7% energiahatékonyságig, és legfeljebb 120 NL/h térfogatáram értékig. A szén-dioxid konverzió viszonylag állandó értéken marad, különösen 15 NL/h esetében, melynél egy telítődés figyelhető meg, azaz a csatolt mikrohullámú teljesítmény növelése nem eredményez további konverziót, miközben az energiahatékonyság drasztikusan esik. Erre magyarázat lehet a korábban bemutatott jelenség, mely szerint a plazma termikus egyensúly felé mozdul, ami jelentős energiavesztességhez vezet. Az energiahatékonyság növelése (6-7% felett) lehetséges, de a szén-dioxid konverzió jelentős csökkenését okozza. Jó példa erre a 60.0 NL/h térfogatáram értékű eset, ahol a szén-dioxid konverzió jelentősen csökken a csatolt mikrohullámú teljesítmény csökkenésével.

A legnagyobb mért energiahatékonyság érték $10,9 \pm 0,5\%$ volt, amely $0,834 \text{ MJ/mol MEI}$ és 290 NL/h tiszta szén-dioxid térfogatáram érték mellett került rögzítésre, folyamatos

üzemmel, katalizátor nélkül, egy robosztus, egyenes tápvonalrendszerben normál áramlású gázbevezetéssel, valamint mindössze 3,2%-os szén-dioxid konverzió érhető el (3-1. ábra b) része). Ezzel ellentétben a legnagyobb mért szén-dioxid konverzió értéke $46,4 \pm 2,3\%$ volt, 80,0 mbar nyomás és 5,00 NL/h térfogatáram értéken, 14,5 MJ/mol MEI mellett (3-1. ábra a) része). Ez a konverziós érték viszonylag magas az egyéb forrásokban közölt értékekhez képest, illetve a feltárt irodalom alapján, ipari alkalmazási szempontokat is figyelembe véve, jól skálázható (méretnövelhető) rendszerben a legmagasabb érték.

A szén-dioxid plazma által ütközéssel elnyelt fajlagos teljesítmény ($\mathcal{P}_{\text{coll}}$) 2,1-szeresére nő 0,43 bar nyomáson a légköri nyomáshoz képest (T-3. ábra), miközben a plazmagáz hőmérséklete csupán 3,4%-kal nő (2,84-2,97 kK 1,01 bar-on, és 2,84-3,18 kK 0,43 bar-on). A bemutatott mérések tanulsága szerint a megnövekedett $\mathcal{P}_{\text{coll}}$ (azaz többlet energia elnyelés) jelentős mértékben a 2.5 endoterm reakcióra fordítódik, amely a szén-dioxid konverzió növekedésével jár együtt, és nem a plazmagáz hőmérsékletét növeli.



3-1. ábra: Összefoglaló ábra: CO₂ konverzió az energiahatékonyság függvényében. a): Az adatpontok változó nyomáson, különböző, rögzített CO₂ áramlási esetében kerültek ábrázolásra. A csatolt mikrohullámú teljesítmény fix értéke 0,900 kW, a színskála a változó nyomás értékét jelöli. b): Az adatpontokat különböző csatolt mikrohullámú teljesítményértékeknél. A nyomás rögzített értéke 131 ± 25 mbar, a színskála a csatolt mikrohullámú teljesítmény értékét jelöli.

3.3 Szintézisgáz előállítása hidrogén jelenlétében

A mért adatok átalakítása során a következő fő kémiai reakciót vesszük figyelembe:



A 3.2 reakció a fordított vízgáz-reakciónak (RWGS) felel meg, amelyet standard moláris entalpiaváltozás $\Delta_r H^\circ_{298} = 41,2 \text{ kJ/mol-CO}_2$ kíséri.

A termodinamikai modell kizárólag a 3.2 reakciót veszi figyelembe, és mivel ez a reakció szimmetrikus, mindkét oldalon két-két mól komponens szerepel, ezért az eredmény független a gázkeverék teljes nyomásától. Ideális gázkeverékre feltételezve a 3.2 reakció szerinti egyensúlyt, az egyensúlyi állandó az alábbi formában írható fel:

$$K = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}} \quad 3.3$$

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

A 3.2 egyenlet sztöchiometriájából felírhatóak az anyagmérleg egyenletek:

$$C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2}^0 - y \quad 3.4$$

$$C_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2}^0 - y \quad 3.5$$

$$C_{\text{CO}} = C_{\text{H}_2\text{O}} = y \quad 3.6$$

ahol y (mol %) a reakció során elfogyott szén-dioxid anyagmennyisége. Legyen $x \equiv C_{\text{H}_2}$ (mol %). A kiindulási gázelegy tehát kétkomponensű: $C_{\text{CO}_2}^0 = 100 - x$. Ezt követően az egyensúlyi állandó a következő alakban írható fel:

$$K = \frac{y^2}{(100 - x - y) \cdot (x - y)} \quad 3.7$$

Az egyenlet két gyöke közül csak az tekinthető érvényesnek, amely biztosítja, hogy az y értékét visszahelyettesítve a 3.4-3.6 egyenletekbe minden C_i komponens értéke pozitív.

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

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^0}{R \cdot T}\right) \quad 3.8$$

$$\Delta_r G_2^0 = G_{\text{H}_2\text{O}}^0 + G_{\text{CO}}^0 - G_{\text{CO}_2}^0 - G_{\text{H}_2}^0 \quad 3.9$$

ahol $R=8,3145$ (J/(mol K)) az egyetemes gázállandó, T (K) a gázközeg abszolút hőmérséklete, $\Delta_r G_2^0$ (J/mol) az 3.2 reakciót kísérő standard moláris Gibbs energiaváltozás, G_i^0 (J/mol) az i gázkomponens standard képződési Gibbs energiája. Ez utóbbiakat Barin [27] kézikönyvéből véve a 3-1. táblázatban kerülnek összefoglalásra az adatok. Az 3-1. táblázatban megadott T függvényében ábrázolt $\Delta_r G_2^0$ pontokon keresztül a másodfokú polinom illeszthető jó közelítéssel, melyet behelyettesítve 3.9 egyenletbe a következő összefüggés adódik:

$$K \cong \exp\left(5,09 - \frac{4850}{T} - 5,80 \cdot 10^{-4} \cdot T\right) \quad 3.10$$

3-1. táblázat: K értékének számítása a 3.8, 3.9 egyenletek felhasználásával

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

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

A feltételezés ellenőrzésére az egyes kísérletekre vonatkozóan külön-külön kiszámításra kerültek a K értékek a 3.3 egyenlet alapján. Ezeket a K értékeket összevetve a 3.10

¹ A hidrogén standard moláris képződési Gibbs-energiája nulla. Ez azért van, mert a hidrogén elemi állapotban van, és a standard képződési Gibbs-energia definíció szerint nulla minden elemre, standard körülmények között.

egyenlettel, meghatározhatók az adott kísérletekhez tartozó jellemző hőmérsékletek is. Az alábbi közelítő félempirikus összefüggés adódik:

$$T \cong \frac{2048}{Q_{in}^{0,158}} + 298 \quad 3.11$$

A 3.11 egyenlet 3.10 egyenletbe történő behelyettesítésével meghatározhatók a Q_{in} -függő K értékek. Ezen K értékek 3.7 egyenletbe való behelyettesítésével meghatározhatók a megfelelő y értékek. Az így kapott y értékek 3.4-3.6 egyenletekbe történő behelyettesítésével számítható ki a kiáramló gáz összetétele. A T-4. ábra felső része a javított számított értékeket és a kísérleti adatok viszonyát mutatja. Megfigyelhető, hogy ez a továbbfejlesztett modell jobb egyezést mutat a kísérleti eredményekkel a korábban bemutatott modellhez képest.

A 3.3 fejezetben bemutatott kísérleti célja annak megállapítása, hogy a termékgázban elérhető-e metán, vagy metanol szintéziséhez alkalmas gázkoncentráció. A metanol szintézise szintézisgázból 2:1 arányú $H_2:CO$ moláris arány mellett megy végbe az alábbi reakció szerint:



A fent bemutatott kísérleti körülmények mellett a metanol-szintézishez szükséges optimális kiindulási komponens arány (2:1 $H_2:CO$) úgy érhető el, hogy a bemeneti gáz 70,7 mol% H_2 -t és 29,3 mol% CO_2 -ot tartalmaz (T-4. ábra).

A metán szintézise szintézisgázból 3:1 moláris arányú $H_2:CO$ mellett megy végbe az alábbi reakció szerint:



A fent ismertetett kísérleti körülmények mellett a metánszintézishez szükséges optimális kiindulási komponens arány (3:1 $H_2:CO$) úgy érhető el, hogy a bemeneti gázelegy 77,2 mol% H_2 és 22,8 mol% CO_2 tartalmaz (T-4. ábra).

A fent bemutatott két szén-dioxid hasznosítás alternatív, karbon semleges (hidrogén, elektromos áram) módszer [36], illetve a hozzájuk kapcsolódó szén-dioxid konverzió is meghatározható:

$$\chi_{CO_2} = 100 \cdot \frac{C_{CO(out)}}{100 - C_{H_2(in)}} \quad 3.14$$

ahol $C_{CO_{out}}$ (mol%) a CO koncentrációja a kiáramló gázban, míg $C_{H_{2in}}$ (mol%) a H_2 koncentrációja a bemeneti gázban. A szintézisgáz előállítását kísérő CO_2 konverzió a 3.12 és 3.13 reakciók esetében rendre 80,3%, illetve 84,8% (T-4. ábra).

3.3.1 Kontrollkísérlet, mikrohullám-indukált plazma nélkül

A fenti eredményeket tekintve kontrollkísérlet került elvégzésre, amelyben ugyanazok a gázok kerültek bejuttatásra egy csőkemencébe helyezett kvarccsőbe, $T=1273$ K (az alkalmazott estközön a maximális elérhető érték) hőmérsékletre felfűtve. A kísérlet paraméterei megegyeztek a plazmával végzett kísérleti beállításokkal, azonban sem mikrohullám-indukált plazma, sem katalizátor nem került alkalmazásra. Ennek eredményeként nem volt kimutatható változás a kiindulási gázösszetételben. Ez alapján megállapítható, hogy a szintézisgáz képződése az előzőekben bemutatott kísérletek során kizárólag a mikrohullám-indukált plazmának volt köszönhető. Az, hogy mikrohullámú gerjesztés hiányában gyakorlatilag nem történik kölcsönhatás a CO_2 és H_2 molekulák között, azzal magyarázható, hogy ezen a viszonylag alacsony hőmérsékleten (kb. 1273 K) egyik komponens sem disszociál hő hatására, így a 3.2 reakció lejátszódásához nagy aktiválási energia szükséges. Ezzel szemben a mikrohullám-indukált plazmákban ezek a molekulák a nagy energiájú elektron ütközések során gerjesztett, ionizált állapotba kerülnek, és a részecskék kémiaiilag lényegesen aktívabbak, mint a semleges molekulák. Ennek következtében ugyanazon 3.2 reakció aktiválási energiája a plazmában jelentősen csökken, ami a reakciósebesség jelentős növekedéséhez vezet a kizárólag hővel aktivált rendszerhez képest.

4 Összefoglalás

Az antropogén CO_2 -koncentráció növekedése a klímaválság kulcstényezője; kezelése komplex, gazdasági, társadalmi és technológiai dimenziókat érint. A disszertáció a mikrohullám-indukált, nem-termikus plazmával segített CO_2 -konverzió és magasabb hozzáadott értékű termékek előállításának vizsgálatát és optimalizálását mutatja be, mint fenntartható megközelítést. A plazmadiagnosztika fő eszköze az optikai emissziós spektroszkópia, amelyből az elektronhőmérséklet, elektronsűrűség és plazmagáz-hőmérséklet került meghatározásra; ezek alapozták meg az optimalizációt.

Új eredmény a CO_2 -plazma karakterisztikus görbéje, amely az elektron–semleges ütközési gyakoriságot a plazmában ütközés útján elnyelt fajlagos teljesítménnyel kapcsolja össze

adott gerjesztőfrekvencián. Kimutatható, hogy a jobb csatolás révén a többletenergia döntően kémiai átalakításra fordítódik, nem hővesztésre, így nő az energiahatékonyság. 2,45 GHz-en az optimális nyomás $\approx 0,1$ bar, míg légköri nyomáson az optimális frekvencia ≈ 20 GHz.

Tiszta CO_2 -ból, egyenes hullámvezetőben, katalizátor nélkül és folyamatos üzemben $46,4 \pm 2,3\%$ maximális konverzió és $10,9 \pm 0,5\%$ energiahatékonyság adódott, igazolva a módszer ígéretességét. Vizsgáltuk a plazmával segített CO_2 -hidrogénezést is szintézisgáz előállítására (metán- és metanol-szintézis prekursora). A termodinamikai modell jól illeszkedett a mérésekhez; a kontrollkísérletek alapján maga a plazma hatékonyan csökkenti a reakcióhoz szükséges aktivációs energiát.

Az elektródanélküli architektúra és egyszerű hullámvezető-kialakítás skálázhatóságot és költséghatékonyságot biztosít. A csökkentett nyomás elősegíti az ütközéses energiafelvételt és javítja a konverziót. Ez különösen releváns, mivel a 2,45 GHz feletti, nagy teljesítményű források korlátozottan érhetők el.

5 Új tudományos eredmények

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

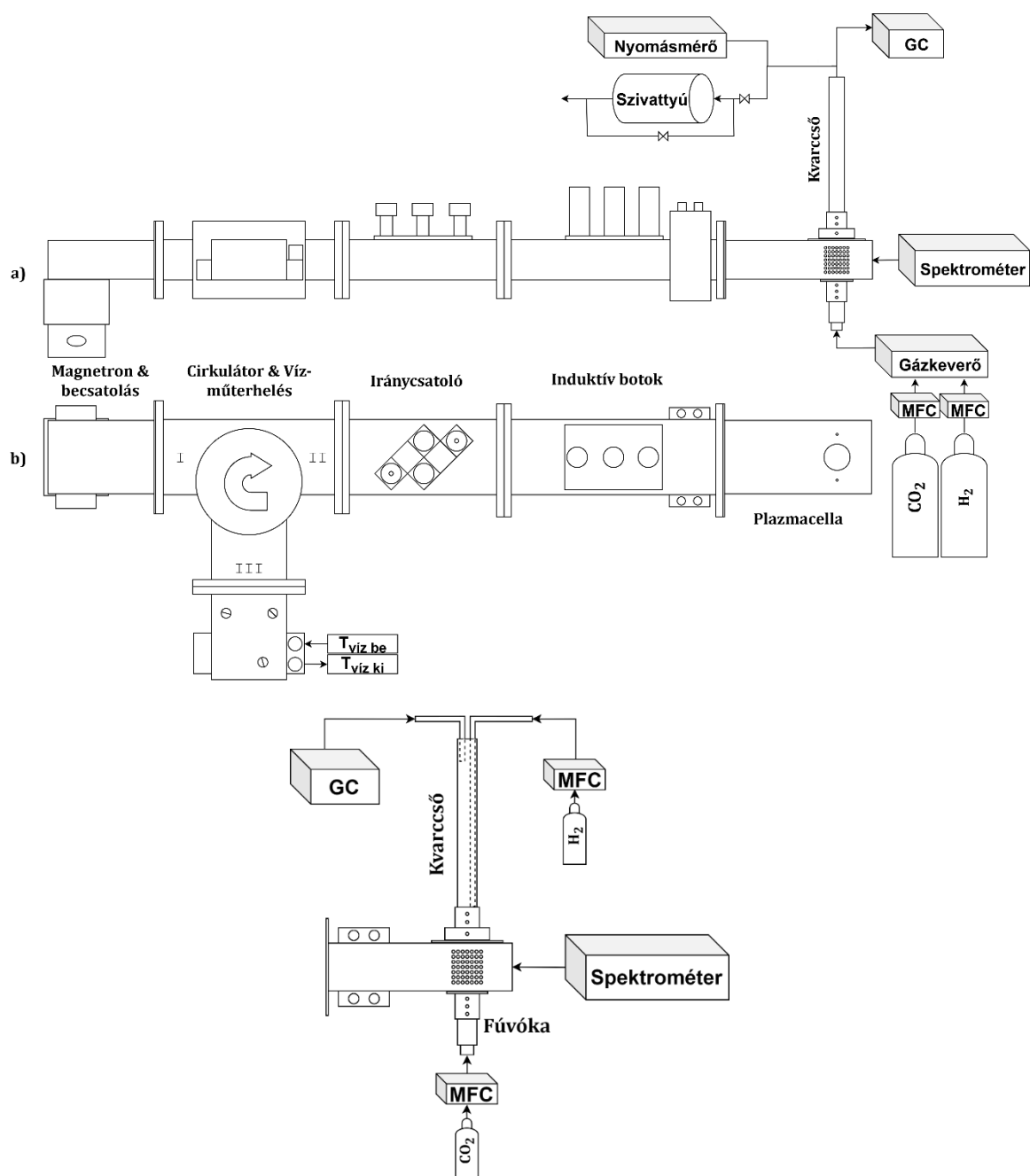
A mikrohullámú tápvonalrendszer a EIA standard szerinti WR340-es méret kismértékben módosított változata, mely téglalap keresztmetszetű, 86·43 mm-es belső méretekkel rendelkezik. A mérési elrendezés elemei közül a magnetron becsatoló tápvonalelem és a plazmacella saját tervezésű és gyártású, 2 mm-es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

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

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

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

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



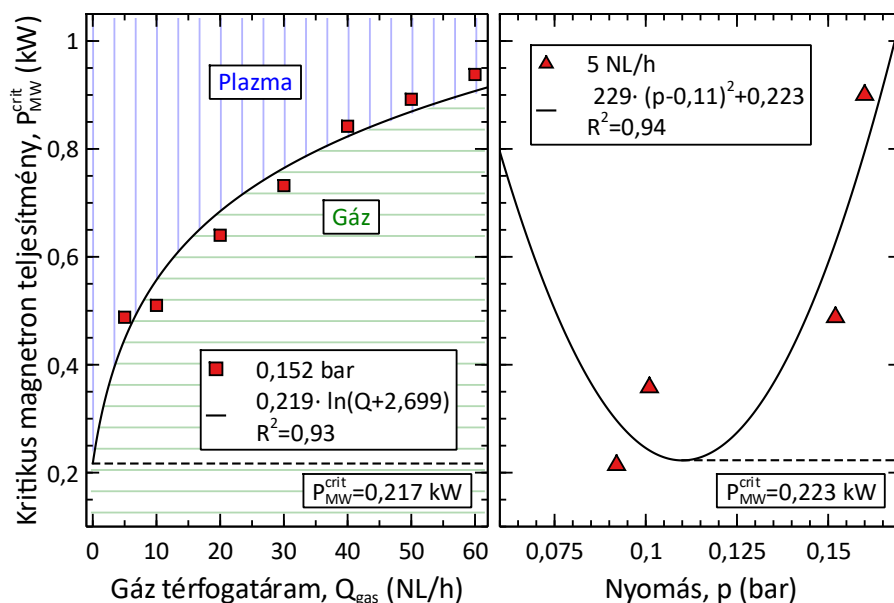
T-1. ábra: Mérési elrendezés, amin a 5.1 tézisek készültek

5.1 Tézisek megfogalmazása

1. Meghatároztam mikrohullám-indukált CO_2 plazma esetében a gáz-plazma állapotátmenethez szükséges minimális csatolt mikrohullámú teljesítményt 0,1, 0,152, 0,16 bar nyomások és 5-60 NL/h CO_2 térfogatáramtartomány esetében, valamint becslést adtam az optimális nyomásra (T-2. ábra) ami 0,11 bar-ra adódott 5 NL/h térfogatáram esetén. Rögzített gáznyomás esetén a plazmaállapot eléréséhez

szükséges minimális magnetron teljesítmény nő a CO₂ gáz térfogatáramával, melyet méréssel igazoltam és 0,152 bar nyomáson az összefüggés T.1 képlet szerint alakul.

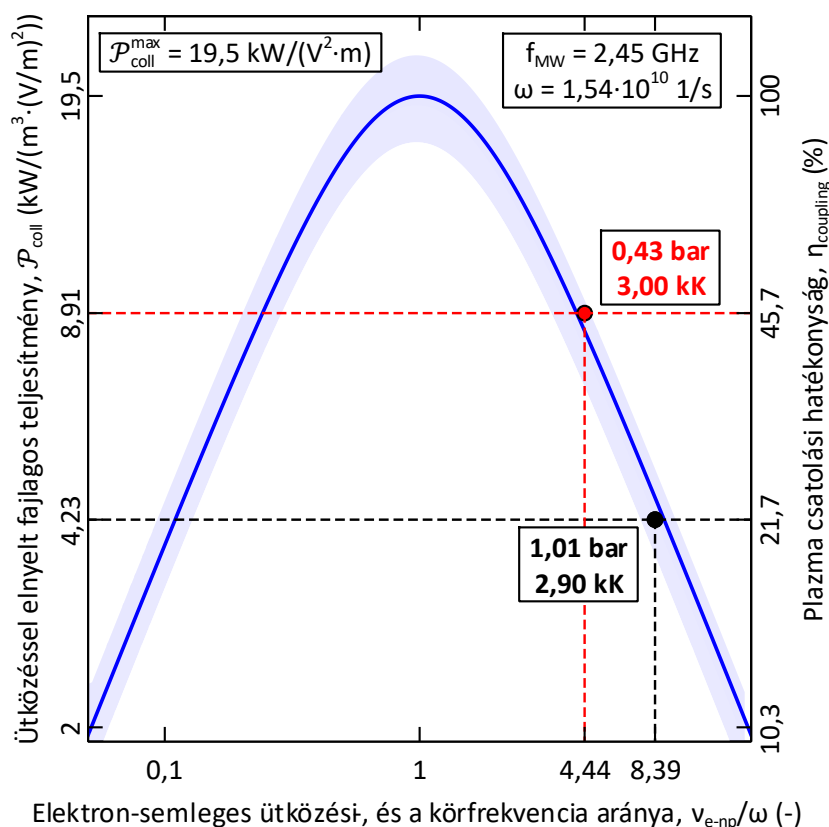
$$P_{MW}^{crit} = 0,219 \cdot \ln(Q_{gas} + 2,699) \quad T.1$$



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

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

- A CO₂ plazma karakterisztikus görbéje alapján becslést adtam az optimális mikrohullámú gerjesztő frekvenciára (20 GHz) légköri nyomású CO₂ plazma esetében.
- A CO₂ plazma karakterisztikus görbéje alapján becslést adtam az optimális nyomásra (0,1 bar) 2,45 GHz mikrohullámú gerjesztőfrekvencia mellett. Ez az érték egy nagyságrendbe esik az 1. tézisben adott becsléssel, mely 0,11 bar-ra adódott (T-3. ábra).



T-3. ábra: Az elektron–semleges ütközések által elnyelt fajlagos teljesítmény függése az elektron–semleges ütközési gyakoriság és a mikrohullámú gerjesztés körfrekvencia arányától, azaz a CO₂ plazma karakterisztikus görbéje

3. Méréssel igazoltam, hogy mikrohullám-indukált CO₂-plazmában a CO₂ konverzió a nyomás csökkentésével nő.

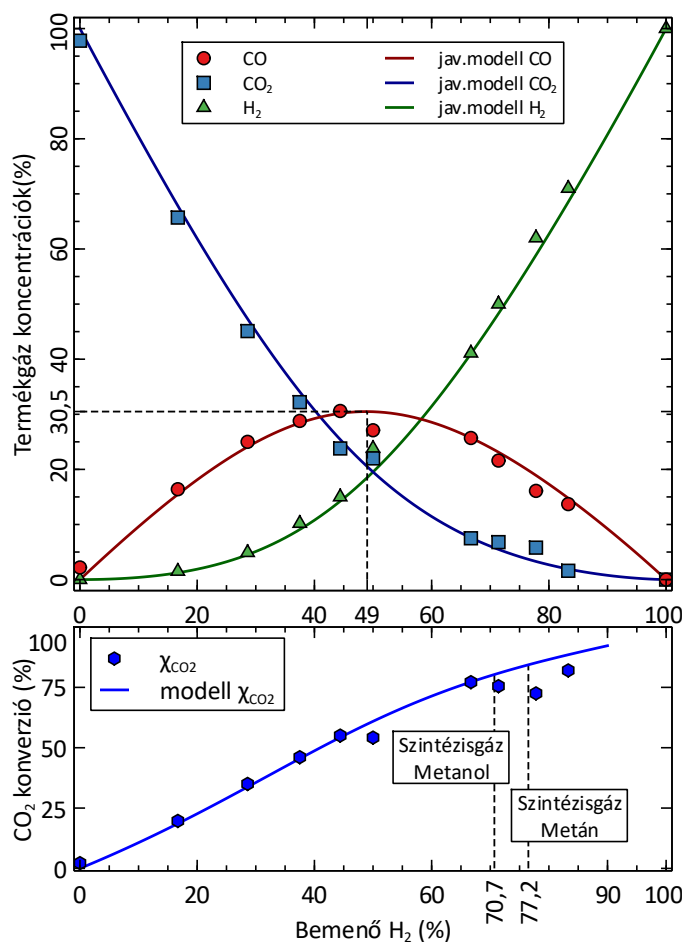
- Méréseim során maximálisan 46,4% CO₂ konverziót mértem, 5,00 NL/h bemenő CO₂ térfogatáram és 14,5 MJ/mol mikrohullámú energiabevitel mellett, 80,0 mbar gáz nyomáson, mely ismereteim szerint a legmagasabb mért érték az irodalomban egyenes tápvezetési rendszeren, axiális gázbevezetés mellett.
- Méréssel bizonyítottam, hogy miközben a CO₂-plazma a nyomás csökkentésével több energiát képes felvenni az elektromágneses térből, tehát amíg a szén-dioxid plazma által ütközéssel elnyelt fajlagos teljesítmény ($\mathcal{P}_{\text{coll}}$) 2,1-szeresére nő 0,43 bar nyomáson a légköri nyomáshoz képest, addig a plazmagáz hőmérséklete csupán 3,4%-kal nő, de a CO₂-konverzió 3-4-szeresére nő, tehát a többletenergia a konverzióra fordítódik (T-3. ábra).

4. Mikrohullám-indukált, állandó térfogatáramú CO₂ plazmára fűjt növekvő térfogatáramú H₂ gáz segítségével, katalizátor nélkül állítottam elő metán- és metanol-

szintézisre alkalmas szintézisgázt. Kontrollkísérletek igazolták, hogy mikrohullámú gerjesztés hiányában nem megy végbe kémiai átalakulás; a plazma aktiválja a folyamatot. A mért összetételekre jól illeszkedő termodinamikai modellt dolgoztam ki (T-4. ábra), amely a fordított víz-gáz reakció (RWGS) egyensúlyára épül (T.2):

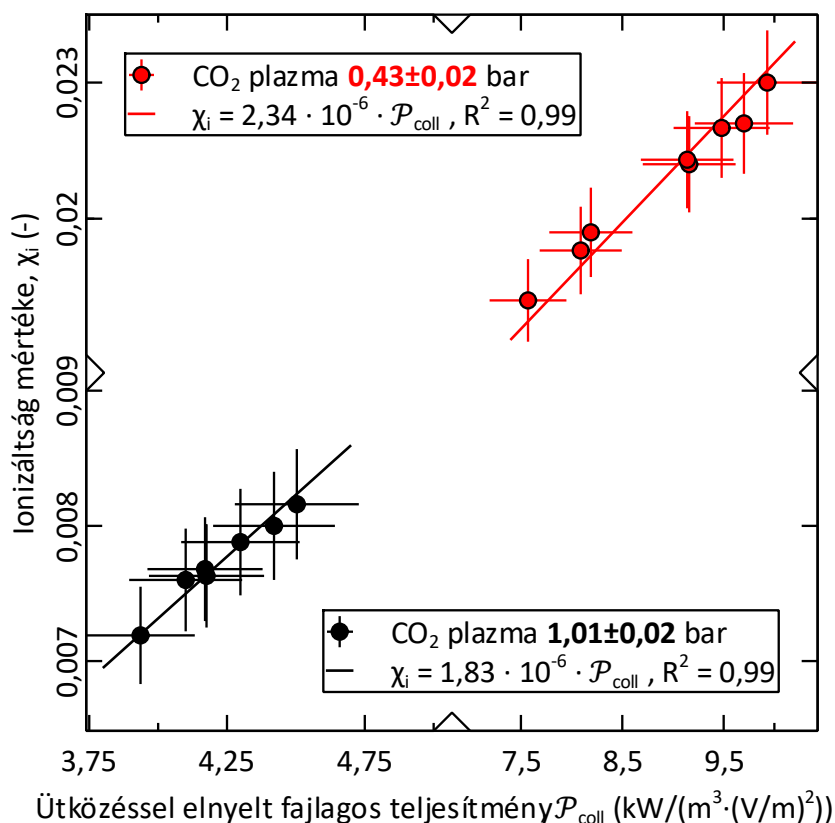


A modell figyelembe veszi, hogy növekvő térfogatáram és állandó csatolt mikrohullámú teljesítmény mellett csökken a karakterisztikus hőmérséklet, ami természetes módon magyarázza a kísérleti pontok aszimmetriáját.



T-4. ábra: A felső ábrán a kísérleti pontokra jól illeszkedő termodinamikai modell látható. Az alsó ábrán a CO_2 -konverzió látható, illetve azokat az eseteket, ahol termék-gáz koncentráció metán- és metanol-szintézisre alkalmas szintézisgáz.

5. Pontosítottam az irodalomban² azt az állítást, mely szerint CO₂ plazma esetén a nyomás csökkenésével nő az ionizáltság mértéke, úgy, hogy CO₂ plazma esetében a nyomás csökkenésével azért nő az ionizáltság mértéke, mert a plazma többlet energiát képes az elektron-semleges részecskék ütközése útján felvenni az elektromágneses térből, vagyis javul a CO₂ plazma csatolása. A CO₂ plazma esetében az ionizáltság mértéke lineárisan nő az ütközés útján elnyelt fajlagos teljesítmény növekedésével (P_{coll}). Az állításomat méréssel támasztottam alá 0,43 bar, és légköri nyomáson (T-5. ábra).



T-5. ábra: A CO₂ plazma ionizáltság mértékének alakulása az elektron-semleges ütközés által okozott fajlagos teljesítményelnyelés függvényében légköri (bal alsó fekete adatok) és csökkentett nyomás (jobb felső piros adatok) esetében.

² D. O'Connell, T. Gans, D.L. Crintea, U. Czarnetzki, N. Sadeghi, Plasma dynamics in an inductively coupled magnetic neutral loop discharge, Plasma Sources Sci Technol 17 (2008) 024022. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/17/2/024022>.

Summary

Addressing the climate crisis requires scalable pathways for lowering atmospheric CO₂. This dissertation investigates microwave-induced, non-thermal plasma as a sustainable route for CO₂ conversion to higher-value products. Plasma characterization relied on optical emission spectroscopy, from which electron temperature, electron number density, and gas temperature were inferred. These diagnostics underpinned process optimization.

A key contribution is the “characteristic curve” for CO₂ plasma, linking electron–neutral collision frequency to the specific power absorbed from a given microwave excitation. Optimization shows that improved coupling enables additional absorbed energy to drive chemical conversion rather than thermal losses, thereby enhancing energy efficiency. At 2.45 GHz the optimal operating pressure is ≈ 0.1 bar; conversely, at atmospheric pressure the optimal excitation frequency is ≈ 20 GHz.

Under continuous, catalyst-free operation in a straight waveguide with pure CO₂, a maximum conversion of $46.4 \pm 2.3\%$ and an energy efficiency of $10.9 \pm 0.5\%$ were achieved, confirming the promise of microwave-induced CO₂ plasmas. Carbon-dioxide hydrogenation was also studied to generate synthesis gas suitable for downstream methane and methanol synthesis. A thermodynamic model closely reproduced the measurements, and comparison with control experiments indicate that the plasma effectively lowers the activation energy for RWGS.

The electrode-free architecture and simple waveguide design favor scalability and cost-effectiveness. Analyses further show that reduced pressure promotes collision-mediated energy absorption and improves conversion efficiency resulting in an attractive strategy given the limited availability of high-power microwave sources above 2.45 GHz. Overall, the results establish microwave-induced plasma as a viable tool for CO₂ conversion and provide diagnostic and operational guidelines for efficient, continuous, catalyst-free processing.

Értekezés témájával összefüggő közlemények

Nemzetközi rangos folyóiratcikkek

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

Folyóiratcikkek

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

Egyéb konferencia előadások, poszterek

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

(3) B. P. Kiss, Zs. Dobó, Gy. Kaptay, Microwave-induced plasma-assisted disintegration enhancement of CO₂ by premixing it with CH₄ or H₂ in 26. *Tavaszi Szél Konferencia 2023*, https://dosz.hu/rendezveny/tavaszi_szel_konferencia_2023

(4) Kiss Balázs Péter, Szén-dioxid hasznosítás mikrohullám-indukált plazmával in 9. *MÉB Égéstudományi Konferencia 2023*,
<https://www.combustioninstitute.hu/MEBconferences/9MEBconference.html>