

01;03;04

Цепной механизм инициирования реакций окисления углеводородов в низкотемпературной плазме

© Ю.Н. Новоселов, В.В. Рыжов, А.И. Суслов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

Поступило в Редакцию 23 марта 1998 г.

На основе самосогласованной модели проведен численный анализ кинетики плазмохимических реакций, иницируемых в низкотемпературной плазме газового разряда в смеси CH_4O_2 атмосферного давления. Рассмотрен цепной механизм образования радикалов в ионно-молекулярных процессах с участием молекул воды и кислорода, который позволяет значительно сократить затраты энергии на получение продуктов окисления.

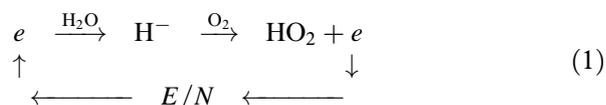
Показано, что в условиях несамостоятельного разряда атмосферного давления, иницируемого электронным пучком, энергозатраты на образование молекулы метанола могут быть в 4–5 раз меньше, чем в самостоятельном разряде, и составлять несколько единиц электронвольт.

Инициирование реакций окисления углеводородов в низкотемпературной плазме для переработки природного газа или очистки воздуха от примеси органических молекул является перспективным направлением исследований в физике плазмы. Окислительная конверсия природного газа позволяет получить ряд ценных кислородсодержащих продуктов (метанол, формальдегид, муравьиную кислоту и т.д.). Однако высокие энергозатраты на образование активных радикалов, которые составляют десятки электронвольт [1], являются основным недостатком, препятствующим широкому внедрению этих технологий. Значительное снижение энергозатрат обычно возможно в условиях, когда инициирование реакций окисления происходит с участием цепных процессов [2].

Для анализа кинетики процессов окисления в углеводородной плазме была создана численная самосогласованная модель, включающая расчет системы подвода энергии к активной зоне реактора (электронный пучок или газовый разряд), расчет констант скоростей реакций с участием электронов на основе численного интегрирования уравнения Больцмана

для функции распределения электронов по энергиям и решение уравнений кинетики газофазных реакций [3]. В настоящей работе в качестве исходного газа была взята смесь метана (92%) с кислородом. Выбор многих других более сложных углеводородов в качестве исходных компонент не вызывает больших затруднений, поскольку кинетика окисления метана включает очень широкий спектр органических молекул.

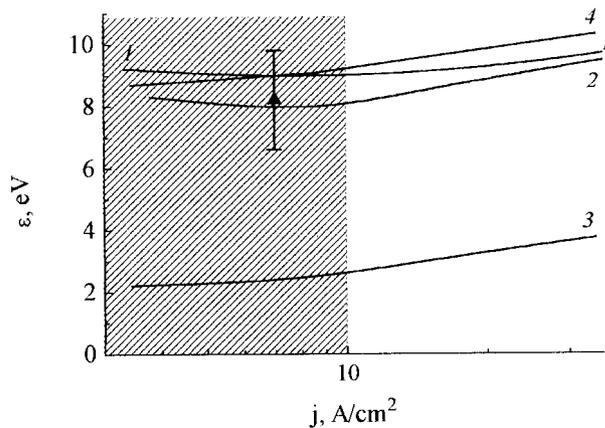
В модели рассмотрены процессы образования радикалов CH_3 , HO_2 , H , O и OH в результате прямой диссоциации CH_4 , H_2O и O_2 , а также в реакциях электронно-возбужденных состояний CO , O и O_2 с углеводородами и другими устойчивыми молекулами смеси. Особое внимание уделено ионно-молекулярным процессам, которые могут привести к появлению таких радикалов. В частности, цепочка реакций



дает радикалы OH , HO_2 и электрон, который может многократно участвовать в их образовании, получая необходимую для этого энергию от поля. При наличии подобной цепи существенно снижаются энергозатраты на образование конечных продуктов реакций.

Для тестирования программы было проведено сравнение результатов численного моделирования с экспериментом [4], где было исследовано окисление метана в плазмохимическом реакторе с барьерным разрядом в смеси CH_4/O_2 при атмосферном давлении и температуре 100°C . Наиболее удобной для такого сравнения является область низких удельных энергокладов (приблизительно $< 0.2 \text{ J/cm}^3$), когда в реакторе образуется небольшое количество продуктов окисления (менее 1%). В этом случае выход метанола практически линейно зависит от вложенной энергии и расчетная зависимость хорошо согласуется с экспериментально измеренными значениями. Большинство экспериментальных данных было получено именно в этих условиях. Расчет показал, что по величине плотности тока они находятся примерно в заштрихованной области рисунка. На этом же рисунке треугольником обозначено экспериментальное значение энергозатрат на образование CH_3OH в одном из режимов.

Для поиска оптимальных условий реализации цепного процесса (1) с помощью численной модели был исследован выход продуктов окисления в диапазоне изменения плотности тока микроканала



Зависимость выхода CH_3OH от плотности тока разряда. 1, 2 — барьерный разряд; 3 — разряд, инициируемый электронным пучком; 4 — несамостоятельный разряд без учета цепного процесса.

$j = 0.3 \div 10.0 A/cm^2$. На рисунке представлены зависимости энергозатрат ϵ на образование молекулы CH_3OH от j с учетом цепного механизма (1) (кривая 2) и без него (кривая 1). Рост затрат при увеличении j связан с увеличением потерь энергии в актах электронной рекомбинации, снижение эффективности при уменьшении плотности тока — с уменьшением параметра E/N в промежутке (плотность тока регулировалась изменением амплитуды приложенного напряжения). Расчет показывает, что цепной процесс в плазме барьерного разряда оказывает слабое влияние на выход CH_3OH . Это объясняется большими затратами энергии электронов на возбуждение электронных уровней молекул по сравнению с каналом диссоциативного прилипания электронов к H_2O .

Существенное снижение энергозатрат на выход продуктов неполного окисления может быть достигнуто в несамостоятельном разряде при постоянной величине параметра E/N значительно ниже пробивного значения. На рисунке показана расчетная зависимость $\epsilon(j)$ для несамостоятельного разряда, инициируемого электронным пучком длительностью 10 ns при величине E/N порядка 10 Td (кривая 3). Длительность всего разряда составляла 500 ns. При указанной длительности энерговклад от

разряда был порядка $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^3$, в то время как энерговклад от пучка — $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^3$. Удельный энерговклад несамостоятельного разряда без учета цепного процесса — $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ J/cm}^3$. В этом случае величина ε соизмерима с затратами энергии в барьерном разряде (кривая 4).

Одним из следствий цепного процесса является появление дополнительного количества радикалов, активно участвующих в ионно-молекулярных реакциях (например, радикалов H), которые могут поддерживать длительное горение несамостоятельного разряда при низком значении напряженности электрического поля. Генерация радикалов обеспечивается в основном за счет низкопороговых процессов диссоциативного прилипания электронов к H_2O , прямой диссоциации молекул воды и кислорода. В условиях барьерного разряда метильные радикалы и водород появляются в основном за счет прямого расщепления CH_4 электронным ударом (порог этого процесса порядка 10 eV [5]).

Таким образом, в настоящей работе с помощью численного моделирования показано, что возможны режимы горения разряда, иницируемого электронным пучком, в которых реакции окисления стимулируются цепным процессом (1). Это позволяет существенно снизить удельные энергозатраты на окислительную конверсию углеводородов и окисление органических примесей в воздухе.

Снижение энергозатрат в основном обеспечивается за счет снижения величины параметра E/N в плазме и образования радикалов за счет низкопороговых процессов диссоциативного прилипания электронов к молекулам H_2O , а также прямой диссоциации H_2O и O_2 .

Список литературы

- [1] Bugaev S.P., Kuvshinov V.A., Sochugov N.S. et al. // Proc. Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Hakone V., Milovy, Czech Republic, 2-4.09. 1996. P. 145–149.
- [2] Потапкин Б.В., Русанов В.Д., Фридман А.А. // ДАН. 1989. Т. 308. № 4. С. 897–900.
- [3] Ryzhov V.V., Suslov A.I. // Proc. 18th Symp. on Plasma Physics and Technology. Prague, Czech Republic, 17-20.06.1997. P. 56.
- [4] Okazaki K., Nozaki T., Uemitsu Y. et al. // Proc. 12th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Minnesota, USA, 1995. P. 581–586.
- [5] Morgan W.L. // Plas. Chem. and Plas. Proc. 1992. V. 12. N 4. P. 477–493.