

单脉冲激光诱导乙烯-氧爆燃反应的研究

金忠翱 孙令虹 蔡中厚 徐中良 秦启宗

(复旦大学激光化学研究室)

提要: 本文研究以单脉冲 TEA CO₂ 激光诱导乙烯-氧爆燃反应, 测定了激光频率、反应气体总压力、C₂H₂ 和 O₂ 的比例以及金属 Pt-Rh 及电解银表面对引爆功率阈值的影响。并以红外光谱分析了反应产物。发现当激光选频为 00⁰1~10¹0 的 P(14) 支线时, 所需的引爆阈值最小。当存在金属表面时阈值明显降低。反应主要产物为 C₂H₂、CO、CO₂、H₂O, 它们的相对含量与反应气体的总压及氧的相对含量有关。

Single-pulse CO₂ laser initiated deflagration of C₂H₄-O₂ mixtures

Jin Zhongkai, Sun Linghong, Chai Zhonghou, Xu Zhongliang, Qin Chizhong

(Laser Chemistry Laboratory, Fudan University)

Abstract: The deflagration of C₂H₄-O₂ mixtures initiated by a single pulse from TEA CO₂ laser has been investigated. It was found that the laser power threshold for initiating deflagration was a function of the laser frequency, the composition and total pressure of the gas mixture. The minimum laser power threshold was observed at the laser frequency of 947 cm⁻¹. In the presence of Pt-Rh or Ag surface, the power threshold was obviously decreased. The main product analyzed were C₂H₂, CO, CO₂ and H₂O. Their relative quantities were dependent on total pressure and ratio of C₂H₄ to O₂ in the gas mixtures.

一、前言

激光诱导的爆燃反应, 由于能提高对激光光子的利用效率, 因而引起人们的兴趣。至今已经研究过的由单脉冲激光诱导的爆燃反应体系有 SF₆+SiH₄^[1], NH₃+O₂^[2,3], CH₃CN 异构化^[4], SF₆+CH₄+O₂^[5,6], NH₃+CH₄+O₂^[7], 以及一些燃料化合物与氧混

合体系的爆燃反应^[8]。对于乙烯与氧的体系, 孔繁敖等曾以未选频的 TEA CO₂ 单脉冲激光引发了爆燃反应^[9]。W. M. Trott 等曾经测定了发生该反应的诱导期时间与反应温度的关系, 以及分子吸收截面对激光能量密度的关系^[8]。本文研究的是单脉冲 CO₂ 激光诱导乙烯-氧爆燃反应。

收稿日期: 1984年4月16日。

二、实 验

双放电式 TEA CO_2 激光器用红外阶梯光栅(150条/mm)选频,曾用 Rofin-7415 光子牵引器测得激光主脉冲的时间宽度为 200 ns,其能量约占整个脉冲的一半,伴有较长的拖尾。激光束用焦距 10 cm 的镀金凹面反射镜聚焦后进入反应池,光斑面积约为 0.33 cm^2 。安放反应池时使其焦距位于反应池中央或金属表面上。

反应池系硬质玻璃制成,呈 T 字形,中间一端接 14 号玻璃标准磨口,可以与真空系统接连以充气用,其余两端以铜法兰和硅橡胶垫圈固定 KCl 单晶窗片。反应池中部封接两根钨棒,可安放 Pt-Rh 网或电解银块等。所用 Pt(10%)Rh 网纯度为 99.99%,使用前经三氯乙烯、乙醚和蒸馏水浸洗处理^[10],再经煤气-氧焰活化 2 分钟,然后置反应池内。在真空条件下以 48 W 混频 CW CO_2 激光照射 45 分钟,使其表面充分活化。电解银具有疏松的多孔结构,置反应池内,在真空条件下以 0 W CO_2 激光照射至表面呈炽红约 5 分钟,以活化表面。

乙烯系上海高桥化工厂提供,纯度为 99.9%,并在真空系统中经两次液氮冷冻、抽真空、融化操作进行纯化。反应前后气体混合物的红外光谱分析由傅里叶变换红外光谱仪(西德 Bruker FTIR-113 V 型)测定。

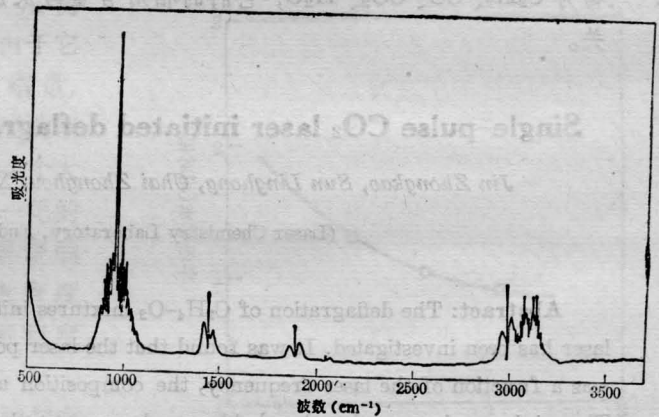
三、结果与讨论

1. 反应的引爆和反应产物

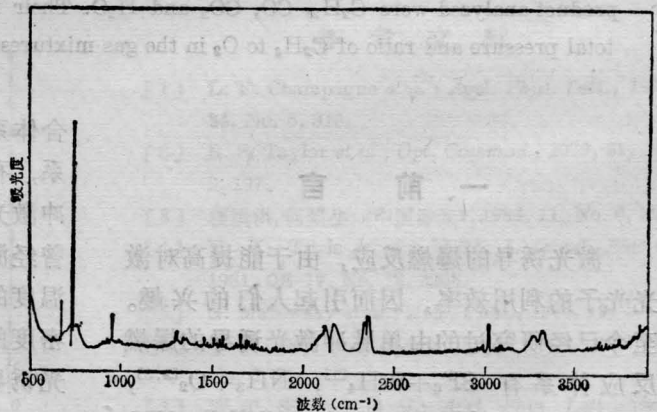
将 TEA CO_2 激光脉冲经聚焦后照射充约 40 Torr 乙烯-氧(1:1)

混合气体的样品池,激光选频为 $00^{\circ}1 \sim 10^{\circ}0 P(14)$ 支,发现当功率密度达到某一值时,单次脉冲辐照即可使样品池内发出强烈的闪光,表明已经诱发了爆燃反应。此时单次激光脉冲诱导爆燃反应所需的最低激光功率密度称为引爆阈值。

由红外光谱分析表明,经闪光后样品池内乙烯已经发生了反应。图 1(a)为激光照射前混合气体的红外光谱,此即为纯乙烯的红外光谱;图 1(b)表示 C_2H_4 和 O_2 混合气体经爆燃反应后的红外光谱。由图 1(b)可见,相应于 $\text{C}_2\text{H}_4 \nu_7$ 的 949.5 cm^{-1} 处的吸收峰在反应后已经残留很小或者消失,而同时出现许多新的吸收峰,表示形成许多产物,其中主要是 CO_2 、 CO 、 H_2O 和 C_2H_2 等。



(a) 反应前 C_2H_4 和 O_2 的混合气体红外光谱



(b) 反应后气体混合物的红外光谱

图 1

我们利用红外光谱研究了在不同总压和组成的乙烯-氧混合气体在爆燃反应后的产物组成,发现产物中 CO_2 、 CO 、 H_2O 和 C_2H_2 的相对含量与乙烯和氧的比例和总压有关。当氧的比例比较少时,则产物中明显有 C_2H_2 生成,并且还有残存的 C_2H_4 ,而 CO_2 的生成量较少。但当氧的比例增高时,则 CO_2 的相对比例增加,而 C_2H_2 的量减少以致消失。图2和图3表示产物中 C_2H_2 和 CO_2 生成量与混合气体总压力的关系。由图可知, C_2H_2 和 CO_2 的生成量都随压力升高而增加。实验还表明,产物中 CO 和 H_2O 含量也有着同样的规律。

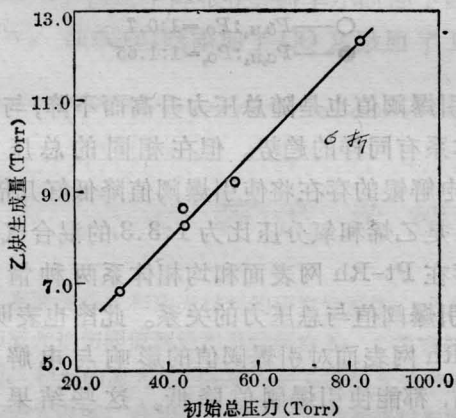


图2 $P_{\text{C}_2\text{H}_4}:P_{\text{O}_2}$ 为 1:0.7 的混合气体经爆燃反应后产物中 C_2H_2 生成量与初始总压力的关系

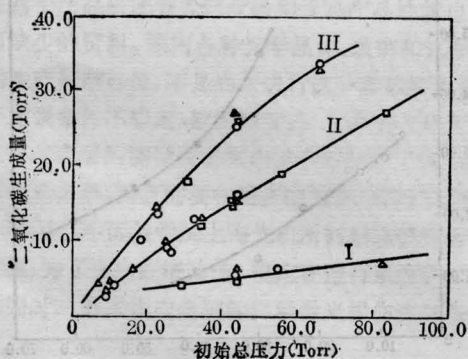


图3 不同比例的乙烯-氧混合气体经爆燃反应后产物中 CO_2 生成量与初始总压力的关系
 $P_{\text{C}_2\text{H}_4}:P_{\text{O}_2}$ I—1:0.7, II—1:1, III—1:1.65.
 ○—存在 Pt-Rh 表面; △—存在电解银表面;
 □—均相体系

我们还比较了均相体系和存在金属表面的复相体系在激光诱导爆燃反应后的产物。图3中列出了当反应池内加入 Pt-Rh 网和电解银后所得到的 CO_2 生成量,由图可知在此条件下复相体系和均相体系所得的 CO_2 量是相同的。红外光谱分析表明,反应池内引入金属表面,经爆燃反应后所得的产物与均相体系所得的相同。这些结果与 $\text{NH}_3\text{-CH}_4\text{-O}_2$ 的激光诱导爆燃反应体系相仿^[7]。

2. 影响引爆阈值的因素

实验表明,引爆阈值与激光频率、混合气体组成和总压力以及金属表面的存在等因素有关。

(1) 激光频率的影响

表1列出了不同频率的 CO_2 激光引爆 30Torr 乙烯-氧 (1:1) 混合气体所需的引爆阈值。由表可知,激光频率对引爆阈值有明显影响,当频率选择为 CO_2 激光的 $00^01\sim 10^00P(14)$ 支线时,所需的引爆阈值最低。这个频率接近于 C_2H_4 的 ν_r 振动模 (949.2 cm^{-1})。显然, C_2H_4 对于此频率激光可发生共振吸收,使体系中吸收的激光能量最大,有利于引爆反应。

表1 不同频率 CO_2 激光对乙烯-氧混合气体的引爆阈值

(引爆气体组成 $P_{\text{C}_2\text{H}_4}:P_{\text{O}_2}=1:1.5$, 总压力 30 Torr)

激光支线 ($00^01\sim 10^00$)	频率 (cm^{-1})	引爆能量阈值 ($\times 10^7\text{ W/cm}^2$)
R(20)	975.93	4.8
P(8)	945.55	2.8
P(12)	951.19	2.5
P(14)	949.48	2.1
P(16)	947.74	2.7
P(18)	945.98	2.7
P(20)	944.19	3.0
P(22)	942.38	3.1
P(24)	940.55	3.3
P(28)	936.80	3.6

(2) 混合气体的总压力和组成的影响

引爆阈值与样品池内混合气体的总压力有关。曾对同组成的乙烯-氧混合气体在不

同的总压力下以 CO_2 激光脉冲引爆反应, 发现引爆阈值随总压力增大而降低。图 4 表明对 1:1 的乙烯-氧混合气体的引爆阈值与总压力的关系。

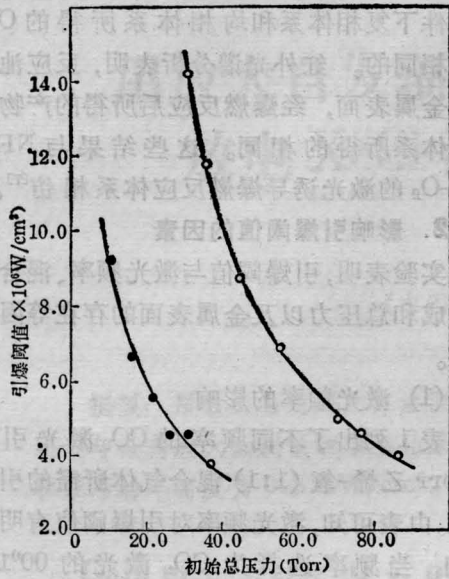


图 4 乙烯和氧分压比为 1:1 的混合气体引爆阈值与总压力的关系

○—均相体系
●—有电解银表面

混合气体中乙烯和氧组成的变化对于引爆阈值也有明显影响。曾试验过 C_2H_4 和 O_2 的分压比例为 1:0.35 (或者 O_2 的脉冲含量更低) 时, 当总压力增加到 46.5 Torr, 即使把激光脉冲功率增加至 $4 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ 也不能引爆反应。当氧相对含量增加, C_2H_4 和 O_2 的分压比在 1:0.7 至 1:3.5 范围内, 则容易引爆反应。但若进一步提高氧的相对含量达 $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=1:9$, 则又不能引爆反应。上述结果是与爆炸反应的一般规律一致的。图 5 表示了两种不同组成的混合气体引爆阈值与总压力的关系。

(3) 存在金属表面的影响

金属表面的存在对引爆阈值的影响十分明显。图 4 中已经表示出当存在电解银表面时, $\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}_2$ 体系的引爆阈值与总压力的关系。由图中可以看到, 当有电解银表面存在

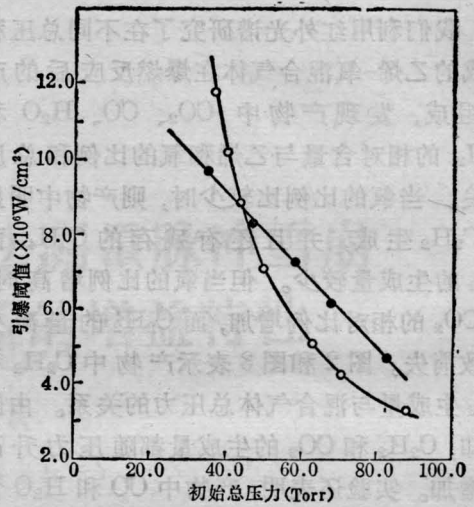


图 5 不同组成的乙烯-氧混合气体引爆阈值与总压力的关系

○— $P_{\text{C}_2\text{H}_4}:P_{\text{O}_2}=1:0.7$
●— $P_{\text{C}_2\text{H}_4}:P_{\text{O}_2}=1:1.65$

时, 引爆阈值也是随总压力升高而下降, 与均相体系有同样的趋势。但在相同的总压力下, 电解银的存在将使引爆阈值降低好几倍。图 6 是乙烯和氧分压比为 1:3.3 的混合气体在存在 Pt-Rh 网表面和均相体系两种情况下, 引爆阈值与总压力的关系。此图也表明, Pt-Rh 网表面对引爆阈值的影响与电解银相仿, 都能使引爆阈值降低。这些结果在

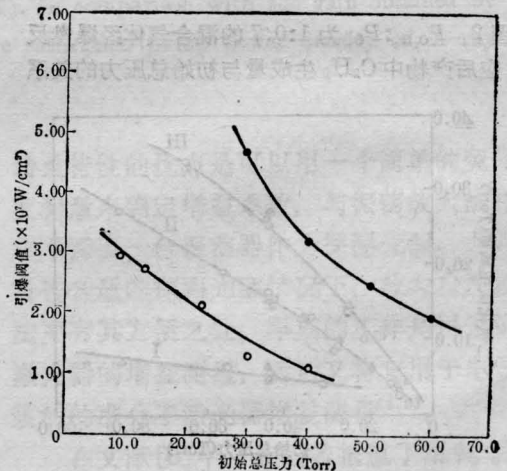


图 6 乙烯和氧分压比为 1:3.3 的混合气体引爆阈值与总压力的关系

△—均相体系
○—有 Pt-Rh 表面存在

$\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{-O}_2$ 体系和 $\text{NH}_3\text{-O}_2$ 体系中均有发现,其原因可能与反应机理有关^[7]。

四、小 结

1. 单脉冲 CO_2 激光能够诱导乙烯和氧混合气体的爆燃反应。引爆阈值随总压力的增加而降低,并与混合气体的组成以及激光频率有关。当激光频率选为 $\text{CO}_2(00^01\sim 10^00)P(14)$ 支时,引爆阈值最低。加入 Pt-Rh 或电解银能使引爆阈值明显下降。

2. 由激光诱导乙烯-氧爆燃反应的主要产物为 CO_2 、 CO 、 H_2O 和 C_2H_2 等。当混合气体中氧的相对含量较低时,则有相当量的 C_2H_4 会转化成 C_2H_2 ,当氧的相对含量提高时,则 C_2H_2 消失,产物主要为 CO_2 和 H_2O 。各种产物的相对含量与反应气体的总压力及

氧的相对含量有关。

余敏、金凤娣同志协助测定红外光谱,谨志谢意。

参 考 文 献

- [1] S. H. Bauer *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1978, **QE-14**, 233.
- [2] C. T. Lin, C. A. Bautrau; *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 2299.
- [3] P. Avouris; *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1797.
- [4] D. S. Bethune *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **57**, 479.
- [5] R. A. Hill, G. A. Laguna; *Opt. Commun.*, 1980, **32**, 435.
- [6] R. A. Hill; *Appl. Opt.*, 1981, **20**, 2239.
- [7] 秦启宗;《化学学报》,1984, **42**, No. 8, 775.
- [8] W. M. Trott; *J. Appl. Phys.*, 1983, **54**, No. 1, 118.
- [9] 孔繁敦等;1980 国际激光会议(上海)资料,1980.
- [10] J. A. Busey, D. L. Trium; *J. Catal.*, 1979, **60**, 430.

《中国激光》(英文版) 1986 年起—— 由美国物理学会(AIP)全文翻译、出版并发行世界各地

《中国激光》旨在忠实地记录、充分地反映、及时地报道我国激光科学技术在基础研究、实验探索、应用开发中所取得的新发现、新创造与新进展,受到国内、外读者的欢迎。

美国物理学会接受诺贝尔奖金获得者、杰出的美国激光科学家 A. Schawlow 教授和 N. Bloembergen 教授的共同推荐,并征得我国有关部门的同意,决定全文翻译出版《中国激光》英文版(月刊)。同时将《中国激光》的文章目录和作者索引贮存在美国物理学会计算机数据库,以利世界各地检索。

于 1985 年 7 月 23 日在上海签署了协议

书,该协议自 1986 年起正式实行。协议书的技术内容的实施,中方由《中国激光》编辑部全权负责。

这件事的意义不仅在于使《中国激光》的读者面扩大到世界范围,而且必将赢得更广泛的人士对中国激光科学技术发展的兴趣和关注,从而开创出一条新的技术交流渠道。

《中国激光》过去得到广大作者、读者和有关部门的支持,今后更加欢迎大家继续支持,把《中国激光》提高到一个新的水平。

《中国激光》编辑部