

激光诱导烷烃的等离子体化学反应

徐积仁 王立新 康宁 黄南堂

(中国科学院物理研究所)

提要: 报道了用 TEA CO₂ 激光诱导甲烷、乙烷等离子体化学反应生成乙炔、乙烯的实验装置和结果。甲烷转化乙炔的转变率为 93%；乙烷转变为乙炔和乙烯的转变率分别为 81.5% 和 19.3%。在甲烷、乙烷混合烃体系中，乙烷转变为乙烯的转变率为 37%，并对焦点区等离子体中的化学反应过程作了初步讨论。

Chemical reactions in plasma initiated by laser in hydrocarbon compounds

Xu Jiren, Wang Lixin, Kang Ning, Huang Nangtang

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing)

Abstract: We report here the experimental set-up and results of the chemical reaction in plasma initiated by TEA CO₂ laser in methane and ethane which have been changed to acetylene and ethylene. In methane, the degree of conversion to acetylene is 93%. In ethane, the degree of conversion to acetylene and to ethylene is 81.5% and 19.3% respectively. In mixture of methane and ethane, the degree of conversion from ethane to ethylene is as high as 37%. A brief discussion about the process of chemical reaction in focal region is given.

验装置和结果。

一、引言

用激光照射甲烷生成乙炔的实验工作近年来有所报道^[1,2]、Hitroyuki Kojima 等指出,由于激光的瞬时升温 and 快速猝灭的特性,使得该反应的转换率极高。日本富士气体工业公司和政府工业研究所合作,正准备将此过程实现商品化^[3]。

鉴于这一工作在工业上的重要意义,我们在国内首次开始了这项研究,并对甲烷与乙烷的混合物作了类似探索,取得较好的乙炔转变率及更高的乙炔生成率。本文报道实

二、实验装置和实验方法

实验装置如图 1 所示,真空系统采用玻璃或不锈钢卡套结构,所有阀门均采用无油阀门以消除真空油脂对反应原料和产物的影响。系统真空度 $\sim 10^{-3}$ Torr,反应池用玻璃或不锈钢制成内径 3 cm,长 10 cm,窗口用 KCl 窗片密封,反应池内激光焦点区加金属 Ni 靶以降低气体击穿阈值。取样器则根据实验需要可以另设。有时则直接以反应池代之。

收稿日期: 1986 年 12 月 30 日。

实验中以本组自制的 TEACO₂ 激光器为光源,自然输出最大为 5.5J/脉冲,选频输出最大为 3J/脉冲,重复频率每秒 1~3 次。激光输出根据需要分为选频和不选频两种,用光阑控制输入反应池的激光能量,用焦距为 5 cm 的 NaCl 透镜聚焦以形成气体击穿。

实验样品由石化总公司提供,纯与不纯样品的对比实验表明没有差异。实验中所使用的纯样品是经液氮冷冻提纯的。为了确定转换率等参数,我们在辐照前后对样品进行了红外光谱分析和气相色谱分析。

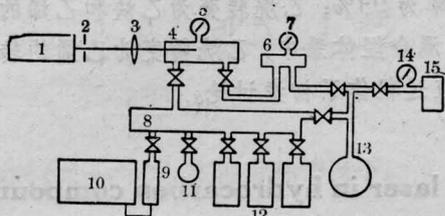


图 1

1—TEACO₂ 激光器; 2—光阑; 3—NaCl 透镜; 4—反应器; 5—真空压力计; 6—红外取样器; 7—真空压力计; 8—配气室; 9—热偶规管; 10—真空计; 11—液氮冷指; 12—样品; 13—真空泵; 14—真空压力计; 15—色谱仪

三、实验结果和讨论

3.1 甲烷、乙烷击穿阈值的测定

甲烷、乙烷在 TEACO₂ 激光 10.6 μm 输出波长处均无强吸收,裂解是在激光击穿气体后所形成的等离子体内进行的。因此击穿阈值的测量十分重要。为此,我们将 CO₂ 激光器用 5cm NaCl 透镜聚焦在反应器中间,在样品池中分别充入 CH₄、C₂H₆ 气体,使气体在样品池内流动以保证产物对击穿过程无影响。调节放电电压以控制激光器输出能量,调节样品池进、出口流量以控制样品池内气压,将焦点区开始出现火花时的激光能量密度值定义为击穿阈值。图 2 给出了工作中测量的击穿阈值随气体压力的变化关系。

由图 2 可见,击穿阈值随气体压力的增加而降低。但在相同压力下,乙烷的击穿阈

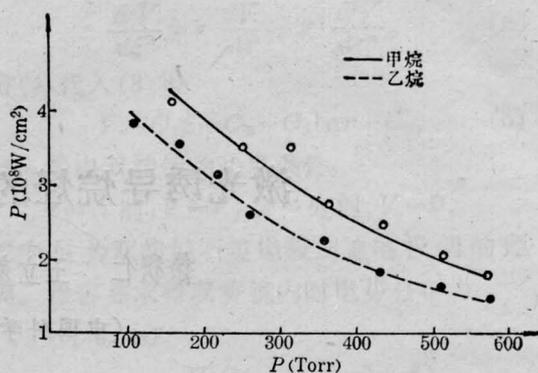


图 2 击穿阈值随压力的变化关系

值较甲烷小。实验未观测到击穿阈值随 TEACO₂ 激光选频波长的变化。

在焦点区域加金属靶,击穿阈值可降低两个量级^[4]。我们选用了不同的金属材料 (Ni、Cu、Al、Fe),未观测到几种金属材料间的明显差异,以后的实验均选用 Ni 作为靶材料。

3.2 甲烷转化为乙炔

实验发现,甲烷在激光脉冲击穿作用下,产物为乙炔和氢气,除窗片上稍许结炭外,未发现其它副产物出现。图 3 示出了用 4J/脉冲的激光辐照 100 Torr 甲烷前和作用 500 次后的红外吸收光谱。若反应产物中乙炔的分压为 $P_{C_2H_2}$,反应前的甲烷的分压为 P_{CH_4} ,定义甲烷转变为乙炔的转变率为

$$\eta = \frac{2P_{C_2H_2}}{P_{CH_4}}$$

式中因子 2 是因为一个乙炔分子的生成需消耗两个甲烷分子的缘故。定量分析表明,此时 η 高达 93%。

图 4 给出在不同 CH₄ 压力下, η 随激光脉冲次数 n 的关系,由图可见, η - n 关系呈指数形式,气压越高,转换率上升越缓慢;气压低时, η 达极大值后则有下降趋势。这是因为产物中的乙炔在激光作用下进一步分解为碳的缘故。

3.3 乙烷转变为乙炔、乙烯

实验结果表明,乙烷在 TEACO₂ 脉冲激

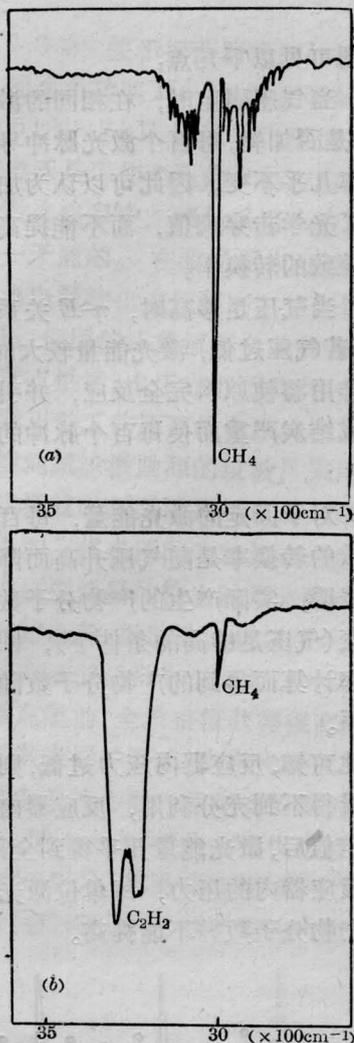


图3 甲烷经激光辐照前后样品的红外吸收谱

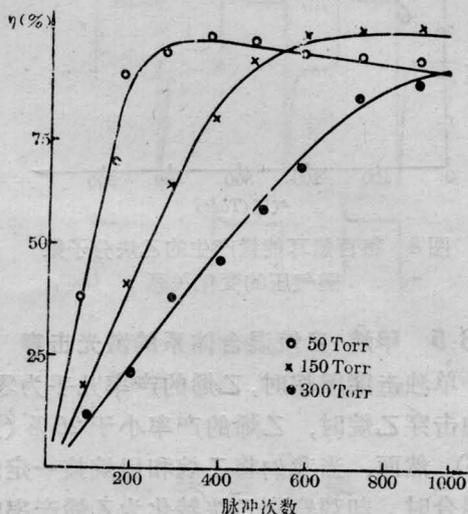


图4 转换率随激光脉冲次数的变化

光击穿作用下,反应产物中除大量乙炔外,还有数量可观的乙烯,图5(a)、(b)分别给出了100 Torr 乙烷经每脉冲4J 击穿500次(乙烯产率最大时)前、后的红外吸收光谱图。

若反应产物中乙炔、乙烯和反应前的乙烷的分压分别为 $P_{C_2H_2}$ 、 $P_{C_2H_4}$ 和 $P_{C_2H_6}$, 定义乙烷转变为乙炔和乙烯的转变率 $\eta_{C_2H_2}$ 、 $\eta_{C_2H_4}$ 分别为:

$$\eta = \frac{P_{C_2H_2}}{P_{C_2H_6}} \%$$

$$\eta_{C_2H_4} = \frac{P_{C_2H_4}}{P_{C_2H_6}} \%$$

定量分析表明,当脉冲次数合适时,乙烯的最高产率约为

$$\eta_{C_2H_4} = 19.3\%$$

若激光脉冲继续作用,则 $\eta_{C_2H_4}$ 将降低,但 $\eta_{C_2H_2}$ 则不断升高,其极大值可达

$$\eta_{C_2H_2} = 81.5\%$$

图6 给出乙烷在不同压力下 $\eta_{C_2H_4}$ 随激光脉冲次数 n 的变化情况。由图可见,开始时,

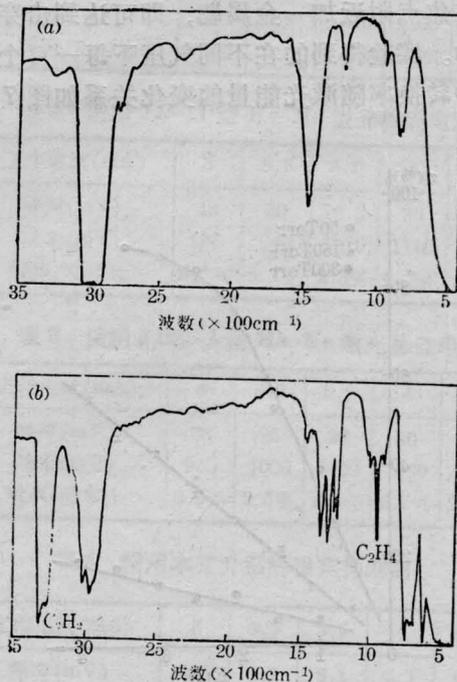


图5 辐照前后乙烷的红外吸收光谱图

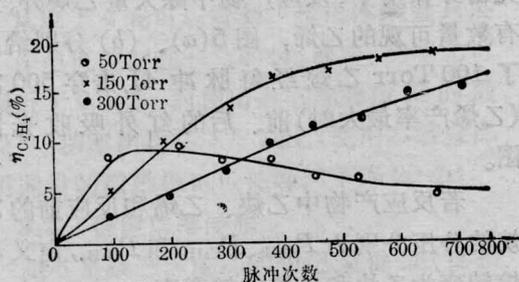


图6 乙烷转换为乙烯转换率随脉冲次数的变化

随激光脉冲次数的增加, $\eta_{C_2H_4}$ 呈指数上升, 达到一极大值后则呈下降趋势。而乙炔则与甲烷中的情形类似, 始终呈指数上升, 这显然是因为产物中乙烯在激光作用下进一步分解为乙炔的缘故。因此若希望获得大产率的乙烯, 则激光作用次数应适当, 并及时将产物移出反应区。

3.4 转换率随激光能量的变化

为研究转换率随激光能量变化的关系, 我们在反应器内充一定量 CH_4 气体, 通过光阑控制激光能量。脉冲击穿一定次数后, 进行产物分析, 当激光功率不足以击穿气体时, 则在焦点附近加一金属靶, 即可达到击穿的目的。实验得到的在不同气压下每一百个脉冲的转换率随激光能量的变化关系如图7所示。

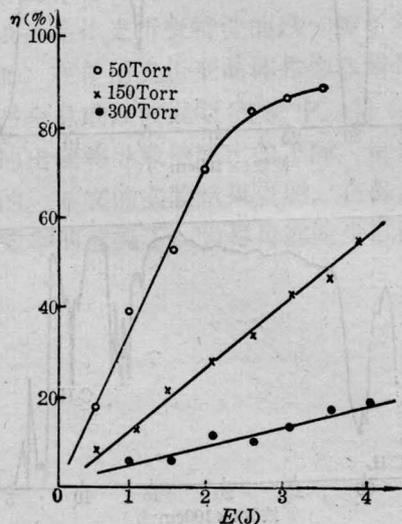


图7 转换率随激光能量的变化

由图可见以下几点:

(1) 当气压固定时, 在相同的激光能量下, 不论是否加靶, 每百个激光脉冲导致的乙炔转换率几乎不变。因此可以认为加金属靶只降低了光学击穿阈值, 而不能提高单位激光能量导致的转换率。

(2) 当气压足够高时, $\eta-E$ 关系呈直线形成, 但若气压过低, 激光能量较大时, 则百个脉冲作用将使原料完全反应, 并引起产物分解造成结炭严重而使每百个脉冲的产率降低。

(3) 对于固定的激光能量, 每百个脉冲作用导致的转换率是随气压升高而降低的。但计算表明, 实际产生的产物分子数则不随气压而变(气压足够高的条件下), 图8示出由转换率计算而得到的产物分子数随气压的变化关系。

由此可知, 反应器内压力过低, 则每脉冲激光能量得不到充分利用, 反应器内压力提高至一定值后, 激光能量几乎得到全部利用, 再加大反应器内的压力, 每单位激光能量所导致的产物分子数并不能提高。

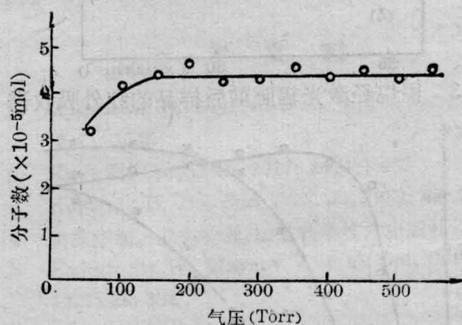


图8 每百焦耳能量产生的乙炔分子数随气压的变化关系

3.5 甲烷-乙烷混合体系的激光击穿

单独击穿甲烷时, 乙烯的产率几乎为零; 单独击穿乙烷时, 乙烯的产率小于20% (见图6), 然而, 当我们将乙烷和甲烷按一定比例混合时, 却观察到乙烷转化为乙烯产率的大幅度提高。图9示出了在不同配比但保持

乙烷含量为 60 Torr 的情况下, 乙烷转化为乙烯的转换率随脉冲次数的变化情况。

由图 9 可见, 当 $P_{CH_4}:P_{C_2H_6} = 3:1$ 时, 乙烷产率极大值达 37%; 当甲烷和乙烷比例为 3:1 时, 乙烷产率极大值随甲烷比例减小而减小; 但当甲烷乙烷之比超过 3:1 时, 产率极大值则不随甲烷的比例而变化, 且随甲烷分压的提高, 达到乙烷产率极大值所需的脉冲数亦增加。因此从能耗和产率两方面综合考虑, 甲烷、乙烷比例以 3:1 为合适。

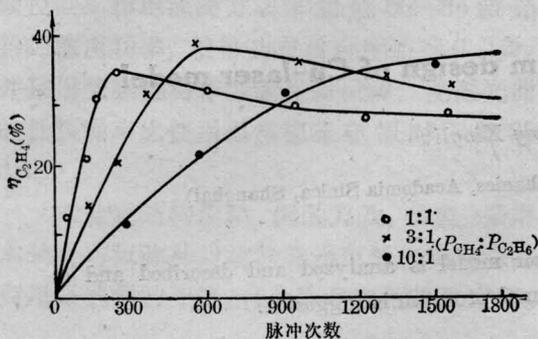


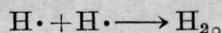
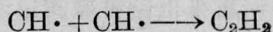
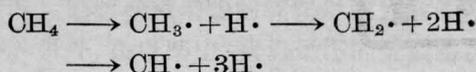
图 9 混合烃体系乙烯转换率随脉冲次数的变化

四、反应动力过程的分析与讨论

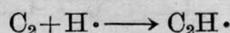
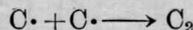
激光焦点区的光学击穿是一种级联过程^[5]。因多光子离化而从原子中释放出来的自由电子, 由于逆韧致辐射而得到足够的能量又使其它原子离解产生电子, 这种电子雪崩离化使得入射光很容易通过离子场中的自由-自由跃迁而被电子吸收, 这就导致了等离子体的剧烈加热, 使等离子体以球面波形式产生流体动力学激波, 由此可见, 在焦点区发生的化学反应, 受以下几个因素影响: 第一, 击穿过程涉及分子电离; 第二, 焦点区的强声激波, 使分子在波前分解; 第三, 焦点区形成的局部、瞬时高温, 造成分子热解。对焦点区温度作的粗略估算表明该温度达 $10^4 K$ 。如此高的温度加上等离子体的快速猝灭, 使得转换率之高是普通热化学方法难以比拟的。

关于甲烷的解离通道, 目前国内外文献均未给出讨论, 我们初步认为有以下两种可

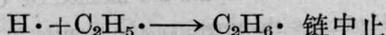
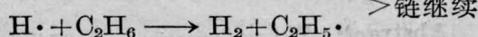
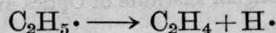
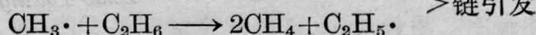
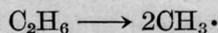
能的途经, 一是



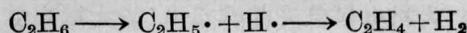
还有一种可能是



乙烷转变为乙烯的通道, 一种可能是传统热化学中占主要地位的链式反应通道^[6]



另一种可能通道为脱氢通道



等等。

由于反应过程的复杂性, 确切的反应通道还有待探索。我们正用激光光谱手段对上述反应的中间过程进行诊断, 已获初步成果, 有关文章正在整理准备发表。

本工作是在中国石油化学工业总公司发展部的资助下完成的; 西北师范学院王雪峰同志参加了部分工作; 张志三先生给予本工作极大关心; 物理所 306 组其他同志给予了协助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 Yogeve A, Loernsten-Benmair R M. Yada Research and Development CO. Ltd. GB-Pat, 1429426(1976)
- 2 Hitroyuki Kojima, Kazuo Naito. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1981; **26**: 396~399
- 3 *Technocrat*, 1983; **16**(3): 78
- 4 Архипов Н В et al. *Вестн. электр.*, 1986; **13**(1): 103~109
- 5 Raizer Usp. Fiz. Nauk., 87, 29, 1965
- 6 傅献彩等编. 物理化学(下册), 高等教育出版社, p. 243-246