Доклады Академии наук СССР
1978. Том 238, № 1

УДК 533.92 *ФИЗИКА*

Член-корреспондент АН СССР В. А. ЛЕГАСОВ, В. К. ЖИВОТОВ,
Е. Г. КРАШЕНИННИКОВ, М. Ф. КРОТОВ, Б. И. ПАТРУШЕВ,
В. Д. РУСАНОВ, Г. В. РЫКУНОВ, А. М. СПЕКТОР,
А. А. ФРИДМАН, Г. В. ШОЛИН

НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ CO_2 В В.Ч. и С.В.Ч. РАЗРЯДАХ

Возможность применения низкотемпературной неравновесной плазмы для интенсификации химических процессов интенсивно изучается в последнее время. В частности, большой интерес представляет разложение в плазме CO_2 до CO и O_2 с последующим использованием CO либо в металлургии в качестве восстановителя, либо для получения водорода в процессе $CO+H_2O \rightarrow H_2+CO_2$ ([1]). Кроме того, исследование разложения CO_2 как процесса, моделирующего широкий класс эндотермических реакций, представляется важным в связи с поиском наиболее энергетически эффективных и производительных режимов работы плазмохимических реакторов.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментов по разложению CO_2 в неравновесном с.в.ч. и в.ч. разряде с магнитным полем. Выбор этих плазмохимических систем, как наиболее перспективных, был связан с возможностью обеспечить в таких реакторах высокую степень термической неравновесности ($T_e/T_0 \sim 100$) при повышенном давлении (3—500 тор) в стационарном проточном режиме. Выбор оказался оправданным, ибо достигнутые энергетические показатели значительно превысили значения, характерные для других плазмохимических систем ([2]). Полученная высокая энергетическая эффективность разложения позволила предположить, что процесс идет через возбуждение колебательных уровней CO_2. Теоретический расчет к.п.д. и конверсии в рамках этого предположения сопоставлен с экспериментальными данными.

Эксперименты с с.в.ч. разрядом проводились на частоте 2300 Мгц. Излучение от генератора (номинальная мощность 2 квт) поступало по волноводу в реактор. Система направленных ответвителей позволяла измерять мощность, непосредственно вводимую в плазму, которая составляла 1,3—1,5 квт. Реактор представлял собой кварцевую трубку диаметром 3,7 см и эффективной длиной 3,5 см, пересекающую волновод под прямым углом. Давление нейтрального газа в реакторе изменялось от 100 до 500 тор, скорость потока составляла от 0,2 до 0,7 л·атм/сек.

В зависимости от режима температура нейтрального газа менялась в пределах $T_0=600-900°$ K; ее измеряли с помощью калиброванной термопары. Оценку электронной концентрации n_e и температуры T_e проводили на ЭВМ с учетом основных элементарных процессов в разряде. Для рассматриваемых скоростей потоков температура электронов слабо изменялась в диапазоне $T_e=1-2$ эв (степень неравновесности при этом $T_e/T_0=15-40$), концентрация $n_e \simeq 10^{12}$ см$^{-3}$. Анализ продуктов разложения (CO, O_2) проводился на масс-спектрометре СН-6 и по дефекту давления при вымораживании CO_2. Этими же двумя методами были получены энергетические характеристики процесса: к.п.д. η и конверсия x. Минимальные энергозатраты разложения составили 3,7 эв/молек. ($\eta \simeq 80\%$), максимальная конверсия $x \simeq 35\%$. Суммарные результаты эксперимента с с.в.ч. разрядом показаны на рис. 1, *б*.

Эксперименты с в.ч. разрядом проводились на частоте 21 Мгц в кварцевой камере диаметром 5 см. В плазму вводилась мощность до 1,5 квт. Вдоль оси камеры было приложено стационарное магнитное поле пробочной конфигурации (H=500—100 э, $H_{max}/H \simeq 1{,}46$, расстояние между максимумами магнитного поля 25 см). Принятая конфигурация поля способствует удержанию электронов в зоне разряда. Давление нейтрального газа варьировалось от 0,1 до 3 тор, скорость потока составляла 10^{19}—10^{21} сек$^{-1}$ ($4\cdot10^{-4}$—$4\cdot10^{-2}$ л·атм/сек).

Измерение концентрации электронов осуществлялось с.в.ч. интерферометром с длиной волны 8 мм. В ходе экспериментов n_e составляла 10^{12}—10^{13} см$^{-3}$. Оценка электронной температуры плазмы по соотношению интенсивностей линий He I 7065 Å и 7281 Å дает величину T_e<5 эв. Существенный разогрев нейтрального газа не наблюдался, степень неравновесности достигала $T_e/T_0 \sim$ ~100. Фотографирование разряда на CO_2 в интегральном свете с торца камеры и распределение интенсивности света по радиусу показали, что свечение плазмы неоднородно. Следует полагать, что плотность и температура электронов также неравномерны по радиусу. Анализ продуктов разложения (CO, O_2) проводился пролетным масс-спектрометром. Минимальные энергозатраты разложения составили 7 эв/молек. (к.п.д. 40%), максимальная конверсия превосходила 80%. Результаты этих экспериментов показаны на рис. 1, *в*.

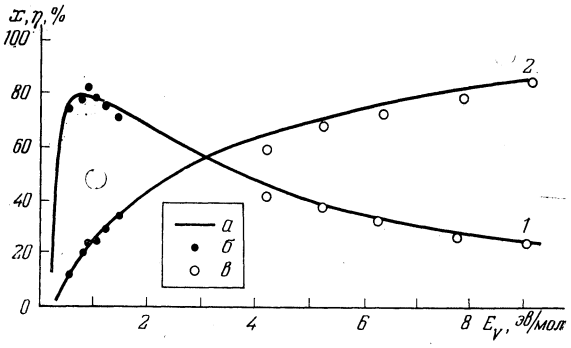

Рис. 1. Зависимость к.п.д. (*1*) и конверсии (*2*) при разложении CO_2 в неравновесной плазме. *а* — результаты расчетов, *б*, *в* — данные экспериментов с с.в.ч. разрядом (*б*) и в.ч. разрядом в магнитном поле (*в*)

Проинтерпретируем далее полученные экспериментальные результаты. Разложение CO_2 описывается суммарной реакцией

$$CO_2 \rightarrow CO + {}^1/_2 O_2, \quad \Delta Q \simeq 3 \text{ эв/молек.} \tag{1}$$

Рассмотрим основные элементарные процессы, определяющие реакцию (1) в плазме. Диссоциативное прилипание

$$e + CO_2 \rightarrow CO + O^- \tag{2}$$

обладает низким сечением (с максимумами $1\cdot10^{-19}$ см^2 при 4 эв и $3\cdot10^{-19}$ см^2 при 8 эв) и не может объяснить приведенные результаты. Предложенный в ([2]) механизм разложения через электронное возбуждение

$$e + CO_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow CO_2(^1B_2,\ ^3B_2) \rightarrow CO(^1\Sigma) + O(^3P) + e \tag{3}$$

требует на акт 8,5 эв/молек. и удовлетворительно описывает диссоциацию CO_2 в тлеющем разряде, где энергозатраты составляют 40—180 эв/молек (к.п.д. 0,6—8% ([2])). Однако столь высокие энергозатраты элементарного акта принципиально не могут объяснить к.п.д., достигнутый в неравновесных в.ч. и с.в.ч. системах. Возбуждение CO_2 ($^3B_2$) из предварительно колебательно-возбужденного состояния $CO_2^*(X^1\Sigma_g^+)$ ([2]) также не описывает приведенные значения к.п.д. и, кроме того, не соответствует наблюдаемой скорости диссоциации.

Отмеченная высокая энергетическая эффективность процесса (1) может быть объяснена реакциями через колебательно-возбужденные состояния реагентов. Действительно, в рассматриваемых системах энергия электронов (T_e=1—2 эв) недостаточна для разложения CO_2 через электронное

возбуждение и диссоциативное прилипание, и основной энерговклад разряда сосредоточивается в колебаниях CO_2. Этому способствует высокая скорость колебательного возбуждения CO_2 электронным ударом ($k_{eV} \simeq 3 \cdot 10^{-8}$ см^3/сек). Процесс разложения молекул CO_2 определяется при этом последовательными стадиями колебательного возбуждения электронным ударом заселения высоковозбужденных состояний благодаря $V-V$ релаксации и, наконец, реакциями с участием CO_2^*. Процесс (1) может осуществляться при этом посредством элементарных реакций

$$CO_2^* + CO_2^* \to CO + O + CO_2, \quad \Delta Q' = D = 5{,}5 \text{ эв}; \tag{4}$$

$$O + CO_2^* \to CO + O_2, \quad \Delta Q'' = 0{,}3 \text{ эв}. \tag{5}$$

В реакциях (4), (5) энергозатраты разложения составляют $\Delta Q \simeq 3$ эв/моль. Важно, что при колебательном возбуждении CO_2 ($T_V \geqslant 0{,}08$ эв) атомарный кислород быстрее вступает в реакцию (5), чем в трехчастичную рекомбинацию. Заметим, что аналогичный канал разложения ($CO_2^* + CO_2^* \to CO_3 + CO$, $CO_3 + CO_2^* \to CO + O_2 + CO_2$) характеризуется теми же энергозатратами и близкой кинетикой.

В приближении больцмановского характера колебательной заселенности константа скорости лимитирующей реакции (4) может быть найдена в виде

$$k_R(T_V, T_0) = k_0(T_0) \left(\frac{D}{T_V}\right)^{s-1} \exp\left[-\frac{D - \Delta(T_0)}{T_V}\right]; \tag{6}$$

здесь T_V, T_0 — колебательная и поступательная температура, $k_0(T_0)$ — скоростная константа столкновений CO_2, $s=4$ — число колебательных степеней свободы молекул CO_2, $\Delta(T_0) \leqslant 2{,}5\, T_0$ — малая поправка к активационному барьеру, связанная с учетом поступательных и вращательных степеней свободы. Заметим, что в равновесном случае ($T_V = T_0$) константа скорости в виде (6) легко сводится к своему известному значению ([3]).

Основная доля вкладываемой в разряд энергии сосредоточивается при $T_e = 1-2$ эв в колебаниях CO_2. Поскольку давление в системе достаточно велико и длина системы мала, то как вынужденным, так и спонтанным излучением можно пренебречь. Баланс колебательной энергии записывается при этом в виде

$$n_0 \frac{d}{dt}[c_V(T_V) T_V] = k_{eV} n_e n_0 \hbar\omega_1 - 2k_R(T_V, T_0) n_0^2 \Delta Q - k_{VT}(T_0) n_0^2 \hbar\omega_2; \tag{7}$$

здесь n_e, n_0 — концентрация электронов и нейтрального газа; ω_1 — частота колебаний CO_2, возбуждаемых электронным ударом, ω_2 — частота деформационных колебаний, ответственных за $V-T$ релаксацию ([4]); $k_{VT}(T_0)$ — константа скорости $V-T$ релаксации; $c_V(T_V)$ — колебательная теплоемкость. В активной зоне разряда выполняется условие

$$\frac{n_e}{n_0} \gg \frac{k_{VT}}{k_{eV}} \frac{\hbar\omega_2}{\hbar\omega_1}, \tag{8}$$

указывающее на малость потерь в $V-T$ релаксации. Скорость реакции при этом составляет

$$V_R = k_{eV} n_e n_0 \frac{\hbar\omega_1}{\Delta Q}. \tag{9}$$

Отсюда при $n_e = 10^{12}$, $n_0 = 10^{19}$ см$^{-3}$ получается $V_R \simeq 3 \cdot 10^{22}$ 1/(см^3·сек), что хорошо согласуется с экспериментальными результатами и, с другой стороны, значительно превышает скорость диссоциации CO_2 через электронно-возбужденные состояния (3), которая при приведенных параметрах должна составить $V_R \simeq 2 \cdot 10^{21}$ 1/(см^3·сек) ([2]).

Вне активной зоны разряда, где $n_e = 0$ и колебательное возбуждение отсутствует, разложение (4), (5) продолжается эффективно с одновремен-

ным снижением T_V до тех пор, пока $k_R(T_V, T_0) \gg k_{VT}(T_0)$, т. е.

$$T_V > T_{V\,\min} = [D - \Delta(T_0)]\ln^{-1}\left[\frac{k_0}{k_{VT}}\frac{2\Delta Q}{\hbar\omega_2}\left(\frac{D}{T_{V\,\min}}\right)^{s-1}\right], \qquad (10)$$

что при приведенных параметрах означает $T_V > T_{V\,\min} \simeq 0{,}15$ эв.

В рамках сказанного выше, учитывая дополнительно потери на возбуждение CO в активной зоне разряда, можно записать уравнение, описывающее зависимость конверсии x от удельного энерговклада E_V в расчете на одну молекулу CO_2:

$$x = \frac{1}{\Delta Q}\left[E_V + \frac{\alpha x}{2}(T_V - E_V)\,\theta(E_V - T_V) + \right.$$
$$\left. + \frac{x\hbar}{2}\left(\omega^{\Sigma}_{CO_2} - \omega_{CO} - {}^1/_2\omega_{O_2}\right) + \frac{2\hbar\omega_2}{e^{\hbar\omega_2/T_0} - 1} - \frac{2\hbar\omega_2}{e^{\hbar\omega_2/T_{V\,\min}} - 1}\right] \qquad (11)$$

здесь $\alpha \geqslant 1$ — отношение скоростных констант колебательного возбуждения CO и CO_2, ω_{CO}, ω_{O_2} — частоты колебаний молекул, $\theta(E_V - T_V)$ — функция Хэвисайда, $\omega^{\Sigma}_{CO_2}$ — сумма частот всех нормальных колебаний CO_2. Аналогично к.п.д. описанного процесса разложения можно записать в виде

$$\eta = \frac{1}{E_V}\left[E_V + \frac{\alpha x}{2}(T_V - E_V)\,\theta(E_V - T_V) + \right.$$
$$\left. + \frac{x\hbar}{2}\left(\omega^{\Sigma}_{CO_2} - \omega_{CO} - {}^1/_2\omega_{O_2}\right) + \frac{2\hbar\omega_2}{e^{\hbar\omega_2/T_0} - 1} - \frac{2\hbar\omega_2}{e^{\hbar\omega_2/T_{V\,\min}} - 1}\right]. \qquad (12)$$

Полученные расчетные зависимости x, $\eta(E)$ приведены на рис. 1, *а*. Результаты экспериментов в неравновесных в.ч. и с.в.ч. разрядах в широком диапазоне энергий хорошо согласуются с расчетом. Это согласие позволяет сделать вывод о реальности предложенного механизма разложения через колебательное возбуждение реагентов. Достигнутая энергетическая эффективность значительно превышает показатели других плазмохимических систем и позволяет ставить вопрос о технологическом применении описанных неравновесных процессов.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило
16 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

[1] *В. А. Легасов,* Природа, № 3 (1977). [2] Теоретическая и прикладная плазмохимия, под ред. Л. С. Полака, М., «Наука», 1975. [3] *В. Н. Кондратьев,* Константы скорости газофазных реакций, М., «Наука», 1970. [4] *В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин,* Кинетика и механизм газофазных реакций, М., «Наука», 1974.