

УДК 533.9.01

О роли электронного удара в СВЧ-разряде в жидком *n*-гептане при атмосферном давлении*Ю. А. Лебедев, А. В. Татаринов, И. Л. Эпштейн*

*На основе двумерной самосогласованной модели исследована роль электронного удара в диссоциации *n*-гептана в СВЧ-разряде в жидком *n*-гептане при атмосферном давлении. Модель включала в себя систему уравнений Навье-Стокса для двухфазного дозвукового потока несжимаемой жидкости и сжимаемого газа, уравнение теплопроводности, уравнения Максвелла для СВЧ-поля, уравнение Больцмана для электронов плазмы и уравнения баланса для концентрации электронов и весовой доли *n*-гептана в паровой и жидкой фазах. Показано, что роль электронного удара мала на временах, больших 10^{-3} с.*

PACS: 51.50.+v, 52.25.-b, 52.40.Fd, 52.50.Dg, 52.50.Sw, 52.70.Ds

Ключевые слова: микроволновая плазма, СВЧ-разряд в жидкостях, разряд в углеводородах, математическое моделирование, двухфазная жидкость

Введение

Плазма в жидкостях в последнее время привлекает внимание исследователей. Это объясняется как возможными перспективными применениями ее в решении экологических задач, так и для получения различных газофазных и твердых продуктов [1—5]. При этом используются различные диэлектрические жидкости, включая углеводороды. Поскольку плазма создается в газовом пузыре внутри жидкости, эффективность физико-химических процессов под действием ее активных частиц и излучения оказывается большой. Соответственно велики и скорости образования продуктов. Отметим, что СВЧ-разряды тоже широко используются для этих целей.

Настоящая работа является развитием наших предыдущих работ [6—10], посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию процессов в СВЧ-разряде в жидком *n*-гептане при атмосферном давлении. Одним из важных вопросов, возникающих при исследовании

таких разрядов, является вопрос о роли электронного удара в разложении углеводородов. В [10] был кратко сформулирован вывод о том, что роль электронного удара мала.

В данной статье вопрос о соотношении каналов диссоциации *n*-гептана при электронном ударе и термической диссоциации рассмотрен более детально на основе ранее разработанной модели [9, 10].

Модель

Математическая модель подробно описана в [9, 10]. Результаты моделирования согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

В данной работе двумерное моделирование проводилось для цилиндрической осесимметричной камеры с металлическими стенками, внутри которой находился жидкий *n*-гептан (схематически камера изображена на рис. 1), Энергия от СВЧ-источника подводится по коаксиальному кабелю. Участок ABC пронизаем для СВЧ-волны, но не пронизаем для жидкости и пара. Имеется небольшая цилиндрическая каверна ОАВ. В начальный момент нижняя часть каверны заполнена перегретым паром. Она является зародышем пузыря перегретого пара, участвующего в дальнейшем процессе кипения. В пузыре возникает плазма в газообразном *n*-гептане, что приводит к локальному нагреву и росту пузыря как из-за увеличения температуры, так и интенсивного испарения углеводорода. Положение границы между жидкой и газовой фазой меняется со временем.

Лебедев Юрий Анатольевич, заведующий лабораторией.

Татаринов Алексей Викторович, старший научный сотрудник.

Эпштейн Ирина Львовна, ведущий научный сотрудник.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН).

Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29.

Тел. 8 (495) 647-50-27 доб. 322, 314.

E-mail: lebedev@ips.ac.ru; atat@ips.ac.ru; epstein@ips.ac.ru

Статья поступила в редакцию 23 марта 2016 г.

© Лебедев Ю. А., Татаринов А. В., Эпштейн И. Л., 2016



Рис. 1. Область расчета и распределение жидкой и паровой фаз n -гептана в начальный момент времени. Участок ABC проницаем для СВЧ-волны и непроницаем для n -гептана. $|OA| = 1,5$ мм (радиус центрального проводника коаксиального волновода), $|AB| = 1$ мм, $|BC| = 6$ мм.

Расчеты проводились на основе самосогласованной модели, включающей в себя систему уравнений Навье-Стокса для двухфазного дозвукового потока несжимаемой жидкости и сжимаемого газа, уравнение теплопроводности, уравнения Максвелла для СВЧ-поля, уравнение Больцмана для электронов плазмы и уравнения баланса для концентрации электронов и весовой доли n -гептана в паровой и жидкой фазах. При моделировании двухфазной смеси использовался метод фазового поля [11—13].

Для расчета термической диссоциации предварительно были проведены 0-мерные расчеты по полной кинетической схеме [14] и получено выражение для зависимости константы брутто-реакции разложения гептана от газовой температуры. Она записывалась в виде

$$k_T = 6,85 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{14461}{T-200}\right), \text{ с}^{-1}. \text{ Для расчета}$$

коэффициента скорости диссоциации гептана под действием электронного удара использовалось сечение возбуждения оптически разрешенных переходов, приведенное в [15]. При этом считалось, что этот процесс обязательно ведет к диссоциации [15]. Для расчета функции распределения электронов по энергии ввиду отсутствия полного набора сечений для n -гептана мы использовали набор сечений для пропана [16]. В [10] было показано, что константа скорости термической диссоциации n -гептана значительно превышает константу под электронным ударом, оцененную при максимальных значениях СВЧ-поля и концентрации электронов, полученных в наших расчетах, при газовых температурах, превышающих 1300 К.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показано пространственное распределение скорости изменения массовой доли гептана $m_{C_7H_{16}}$ под действием электронного удара W_e в момент времени $t = 4 \times 10^{-3}$ с. Здесь $W_e = m_{C_7H_{16}} n_e k_e \left(\frac{E_{mw}}{N}\right)$, с^{-1} , n_e — концентрация электронов, k_e — коэффициент скорости диссоциации гептана под действием электронного удара, E_{mw} — амплитуда СВЧ-поля, N — суммарное число частиц. На том же рисунке показаны две изолинии для температуры газа и две изолинии для величины конверсии n -гептана $x_{C_7H_{16}} = 1 - m_{C_7H_{16}}$. Как видно, температура газа не превышает 700 К, и поэтому термическая диссоциация на таких временах ничтожно мала. Диссоциация под действием электронного удара в этот момент времени существенна в очень малой области вблизи электрода, и степень диссоциации почти всюду не превосходит 5—6 %. Это связано с тем, что СВЧ-поле сосредоточено вблизи торца центрального электрода и очень резко падает вне его. Нагрев газа также осуществляется в узкой области, в которой сосредоточено СВЧ-поле (т. е. в окрестности точки А).

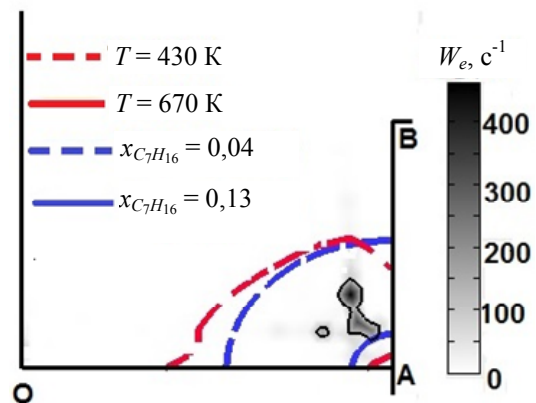


Рис. 2. Пространственное распределение скорости изменения массовой доли гептана $m_{C_7H_{16}}$ под действием электронного удара W_e в области каверны (помечено серым цветом) и изолинии для температуры газа и степени конверсии n -гептана в момент времени $t = 4 \times 10^{-3}$ с.

В дальнейшем за несколько микросекунд происходит нагрев газа плазмой до температур, при которых сначала сравниваются скорости изменения массовой доли гептана $m_{C_7H_{16}}$ за счет термической диссоциации $W_t = k_T \cdot m_{C_7H_{16}}$ и изменения массовой доли гептана $m_{C_7H_{16}}$ под действием электронного удара W_e . Затем, уже на временах $t = 6 \times 10^{-3}$ с, первая начинает преобладать (рис. 3, в).

Так как характерные времена теплопроводности больше времен нагрева за счет СВЧ-поля, диссо-

циация по-прежнему происходит только вблизи электрода (точка А) (рис. 3, а, б).

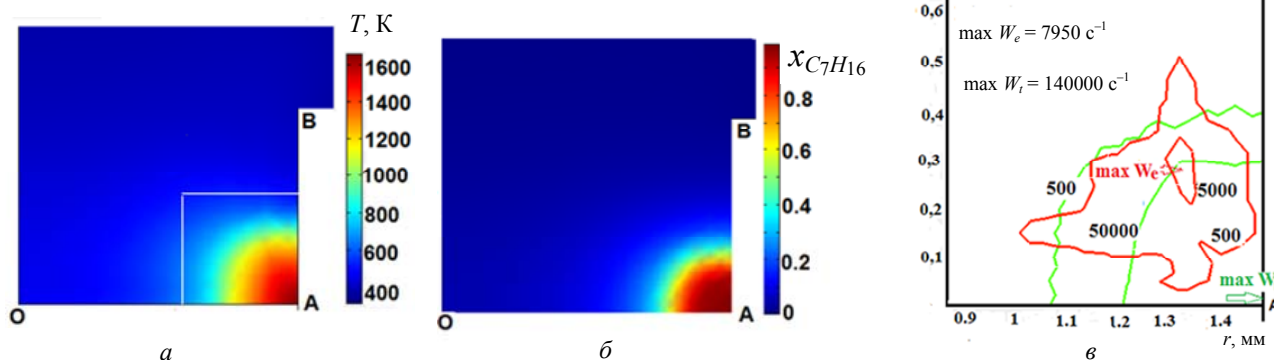


Рис. 3. Пространственное распределение температуры газа (а), степени конверсии *n*-гептана (б) и изолинии для W_e (красные линии) и W_i (зеленые линии) (в) в момент времени $t = 6 \times 10^{-3}$ с в области, ограниченной белыми линиями на рис. 3, а.

Дальнейший нагрев газа ограничивается эндотермичностью реакции разложения *n*-гептана, и максимальная температура газа не превосходит 1700 К (рис. 4, а). Эта температура согласуется с газовой температурой, полученной ранее из обра-

ботки полос Свана в эмиссионных спектрах. Конвекция и теплопроводность приводит к выравниванию температуры внутри каверны (рис. 4, б). Диссоциация гептана осуществляется только термически (рис. 4, в).

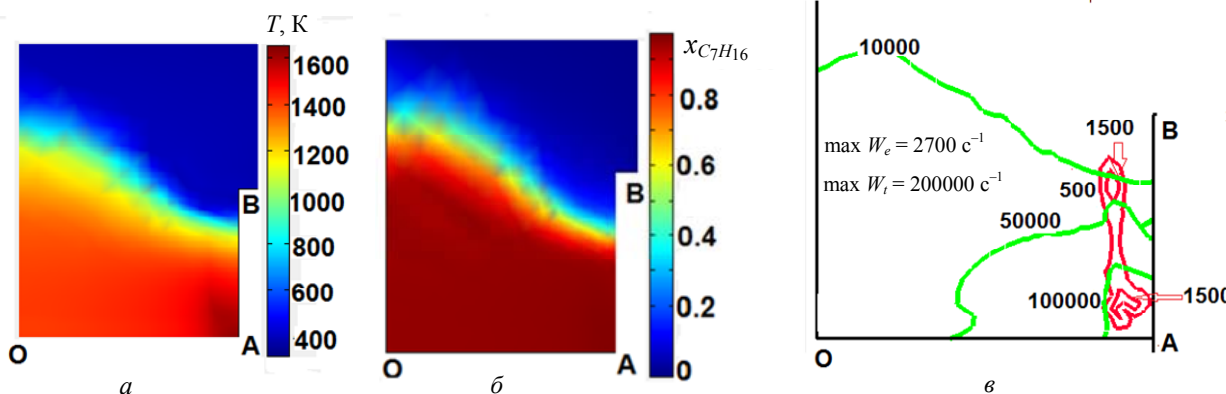


Рис. 4. Пространственное распределение температуры газа (а), степени конверсии *n*-гептана (б) и изолинии для W_e (красные линии) и W_i (зеленые линии) (в) в момент времени $t = 10^{-2}$ с.

Заключение

Двумерное моделирование СВЧ-разряда в жидком *n*-гептане позволило сформулировать следующие выводы о роли электронного удара в разложении *n*-гептана.

- Диссоциация под действием электронного удара происходит только в небольшой области вблизи электрода, так как СВЧ-поле сосредоточено вблизи торца центрального электрода и резко падает при удалении от него.
- Электронный удар влияет на диссоциацию гептана только на малых временах ($\sim 10^{-3}$ с), когда газовая температура мала.
- На больших временах диссоциация *n*-гептана осуществляется термическим путем.

- Роль плазмы в разложении *n*-гептана сводится к нагреву среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J. C., Murphy A. B., Gutsol A. F., Starikovskaia S., Kortshagen U., Boeuf J.-P., Sommerer T. J., Kushner M. J., Czarnetzki U., and Mason N. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. Vol. 45. P. 253001.
2. Bruggeman P., Leys C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 053001.
3. Yang Y., Cho Y. I., Fridman A. Plasma discharge in liquid: Water Treatment and Application. — CRC Press, Boca Raton, FL. 2012.
4. Graham W. G. and Stalder K. R. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. Vol. 44. P. 174037.
5. Hattori Y., Mukasa S., Nomura S., and Toyota H. // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 063305.

6. Lebedev Yu. A., Epstein I. L., Shakhmatov V. A., Yusupova E. V., Konstantinov V. S. // High Temperature. 2014. Vol. 52. P. 319.
7. Лебедев Ю. А., Константинов В. С., Яблоков М. Ю., Щеголихин А. Н., Сурин Н. М. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. С. 496.
8. Buravtsev N. N., Konstantinov V. S., Lebedev Yu. A., Mavlyudov T. B. / Microwave Discharges: Fundamentals and Applications. Proc. VII Int. Workshop, 10–14 September, Zvenigorod, Russia, ed. by Lebedev Yu. A. 2012 — Yanus K., Moscow. P. 167.
9. Татаринов А. Ю., Лебедев Ю. А., Эпштейн И. Л. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. С. 149.
10. Lebedev Yu. A., Tatarinov A. V., Epstein I. L., Averin K. A. // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. Vol. 36. P. 535.
11. Sun Y., Beckermann C. // Physica D. 2004. Vol. 198. P. 281.
12. Jamet D. <http://pmc.polytechnique.fr/mp/GDR/docu/Jamet.pdf>
13. Jacqmin D. // J. Comp. Phys. 1999. Vol. 155. P. 96.
14. Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., Westbrook C. K. // Combustion and Flame. 1998. Vol. 114. P. 149.
15. Словетский Д. И. Разложение углеводородов в тлеющем разряде. В сб.: Химия плазмы под ред. Б. М. Смирнова. — М.: Энергоиздат, 1981.
16. Morgan database, www.lxcat.net, retrieved August 29, 2014.

A role of an electron impact in a microwave discharge in the liquid *n*-heptane at atmospheric pressure

Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, and I. L. Epstein

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences (TIPS RAS)

29 Leninskii prospect, Moscow, 119991, Russia

E-mail: lebedev@ips.ac.ru; atat@ips.ac.ru; epstein@ips.ac.ru

Received March 23, 2016

*A role of an electron impact in the decomposition of *n*-heptane in microwave discharge in liquid *n*-heptane at atmospheric pressure has been investigated on the basis of two-dimensional self-consistent model. The model includes the Navier–Stokes equations for two-phase subsonic flow of incompressible fluid and compressible gas, the heat conduction equation, the Maxwell equations for the microwave field, the Boltzmann equation for the plasma electrons and the balance equation for the electron density and weight fraction of *n*-heptane in the vapor and liquid phases. It is shown that the effect of electron impact is negligible when time passes 10^{-3} s.*

PACS: 51.50.+v, 52.25.-b, 52.40.Fd, 52.50.Dg, 52.50.Sw, 52.70.Ds

Keywords: microwave plasma, microwave discharge in liquids, discharge in hydrocarbons, mathematical modeling, two-phase fluid.

REFERENCES

1. S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J. P. Boeuf, T. J. Sommerer, M. J. Kushner, U. Czarnetzki and N. Mason, J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 253001 (2012).
2. P. Bruggeman and C. Leys, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 053001 (2009).
3. Y. Yang, Y. I. Cho, and A. Fridman, *Plasma discharge in liquid: Water Treatment and Application*. (CRC Press, Boca Raton, FL, 2012).
4. W. G. Graham and K. R. Stalder, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 174037 (2011).
5. Y. Hattori, S. Mukasa, S. Nomura and H. Toyota, J. Appl. Phys. **107**, 063305 (2010).
6. Yu. A. Lebedev, I. L. Epstein, V. A. Shakhmatov, E. V. Yusupova, and V. S. Konstantinov, High Temperature. **52**, 319 (2014).
7. Yu. A. Lebedev, V. S. Konstantinov, M. Yu. Yablokov, A. N. Shchegolikhin, and N. M. Surin, High Energy Chem., **48**, 385 (2014).
8. N. N. Buravtsev, V. S. Konstantinov, Yu. A. Lebedev, and T. B. Mavlyudov, in *Proc. VII Int. Workshop: Microwave Discharges: Fundamentals and Applications* (September 10-14, 2012; Zvenigorod, Russia). Ed. by Lebedev Yu. A. (Yanus K., Moscow. 2012). P. 167.
9. A. V. Tatarinov, Yu. A. Lebedev, and I. L. Epstein., High Energy Chem. **50**, 144 (2016).
10. Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein, and K. A. Averin, Plasma Chem. Plasma Process. **36**, 535 (2016).
11. Y. Sun and C. Beckermann, Physica D, **198**, 281 (2004).
12. D. Jamet. <http://pmc.polytechnique.fr/mp/GDR/docu/Jamet.pdf>
13. D. Jacqmin, J. Comp. Phys., **155**, 96 (1999).
14. H. J. Curran, P. Gaffuri., W. J. Pitz, C. K. Westbrook, Combustion and Flame **114**, 149 (1998).
15. D. I. Slovetkii, *Decomposition of hydrocarbons in the glow discharge*. In Book: Proceedings of the chemistry of plasma. Ed. by B.M. Smirnov (Energoizdat, Moscow, 1981) [in Russian].
16. Morgan database, www.lxcat.net, retrieved August 29, 2014.