УДК 533.6.011.8+533.599+ 543.51+544.277.4+544.277.6

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ИОНИЗОВАННЫХ АРГОНОВЫХ, МЕТАНОВЫХ И АРГОН-МЕТАНОВЫХ СВЕРХЗВУКОВЫХ ПОТОКОВ

Зарвин А.Е., Ходаков М.Д., Коробейщиков Н.Г., Каляда В.В.

Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта правительства РФ № 11.G34.31.0046 (ведущий ученый K.Hanyalich, НГУ) и Министерства образования и науки РФ, проект № 3.749.2011.

АННОТАЦИЯ

Приведено описание нового экспериментального комплекса ЛЭМПУС-2, обеспечивающего экспериментальные исследования в сверхзвуковых потоках газов и газовых смесей в условиях безмасляного вакуума. Выполнены модельные эксперименты в потоках чистого аргона с целью проверки и испытаний диагностической аппаратуры комплекса. Приведены экспериментальные исследования формирования кластерных пучков метана и аргон-метановых смесей для определения оптимальных условий формирования интенсивных молекулярных пучков кластеров метана. Получен интенсивный молекулярный пучок кластеров метана. Установлено, что в сверхзвуковой струе чистого метана кластеры большого размера не диагностируются по масс-спектру олигомерных осколков, тогда как в смесях аргона с малыми примесями метана в масс-спектре регистрируются, по-видимому, как олигомеры метана, так и смешанные кластеры аргон – метан. Подтверждено, что кластеризация метана начинается при меньших давлениях торможения, чем аргона и приводит к дополнительной задержке кластерообразования в аргоне. Показано, что для получения потоков кластеров метана большой интенсивности целесообразно использовать специально подобранные газовые смеси.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению процессов химических превращений метана, его конверсии в тяжелые, и прежде всего – жидкие углеводороды или оксигенаты непосредственно в местах газонефтедобычи обусловлен технологическими потребностями [1] и не ослабевает на протяжении многих лет [2-6]. К сожалению, до сих пор не удается осуществить синтез тяжелых углеводородов из природного нефтяного газа плазмохимическими методами, воздействуя на сырье самостоятельным [7-8] или несамостоятельным [9-10] разрядом. Существенный успех достигнут только в процессах деструкции, например, получении водорода из метана [11-12].

Неоднократно предпринимались попытки объединить плазмохимию с другими механизмами, способствующими процессам синтеза [13-14]. В частности, нами была предпринята попытка [15] совмещения электронно-пучковой активации сверхзвукового потока метана с формированием кластеров с целью инициации электрон-стимулированной конденсации, а также электронной сшивки молекул в кластере, при которой за счет взаимодействия с электронным пучком, из кластера выбиваются атомы водорода, а оставшиеся радикалы связываются в устойчивые молекулы более тяжелых углеводородов. В этой работе было установлено, что при больших давлениях, т.е. на стадии развитой конденсации, увеличивается число зарегистрированных частиц C_2H_M и C_3H_N [15]. К сожалению, имевшегося на момент публикации экспериментального оборудования оказалось недостаточно для детального изучения процессов, приводящих к полученному эффекту.

Целью настоящей работы является модернизация газодинамического стенда низкой плотности путем повышения расходных характеристик, перехода на полностью безмасляную высоковакуумную откачную систему, совершенство-

вание экспериментального оборудования и диагностических методов, апробация их на струях аргона, обсуждение полученных результатов по кластеризации потоков метана и его смесей, выявление условий формирования интенсивных кластерных метановых потоков для дальнейшего поиска путей оптимизации процесса плазмохимического углеводородного синтеза.

МОДЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Эксперименты выполнялись на газодинамическом комплексе ЛЭМПУС-2 отдела прикладной физики научно-исследовательской части НГУ. Для тестирования аппаратуры, методической проверки достоверности получаемых результатов, сопоставления с известными моделями и экспериментальными данными были проведены измерения в сверхзвуковом потоке аргона. Использован аргон высокой чистоты. Параметры системы следующие: расстояние сопло скиммер – 33мм, энергия электронов 40эВ, ток эмиссии 2мА, сверхзвуковое сопло (d * = 0,185 мм, d = 3,6 мм, L = 17 мм), скиммер 1мм. Типичный масс-спектр аргона, полученный детектором ExTorr XT300M на оси струи за сверхзвуковым соплом представлен на рис. 1.

Как и следовало ожидать, зарегистрирован ряд убывающих по интенсивности пиков Ar_n^+ , где n = 1-7. Таким образом, приведенные здесь и аналогичные экспериментальные данные, полученные при вариации давления торможения в форкамере соплового блока от 100 до 400 кПа, выполненные в стационарном потоке как за сверхзвуковым (по Хагене - средний размер кластеров превышает 2500 атомов), так и за звуковыми (средний размер кластеров колеблется от единиц до десятков атомов в кластере) соплами подтверждают наличие олигомерной составляющей размеров кластеров аргона, являющейся, по-видимому, суперпозицией истинных малых кластеров, не выросших до среднего размера, и осколков больших кластеров, распавшихся при ионизации в масс-спектрометре. Полученные результаты свидетельствуют также о достоверности регистрируемых масс-спектров.

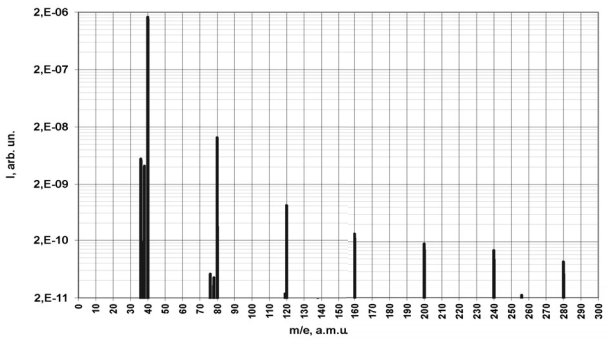

Рис.1 Масс-спектр аргона. Даление торможения 300кПа.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ ЧИСТОГО МЕТАНА

Как показывают оценки, метан конденсируется несколько лучше, чем аргон, вследствие чего было бы естественно ожидать в сверхзвуковых потоках метана аналогичного масс-спектра, включающего как мономеры, так и олигомеры метана. Однако первые же эксперименты продемонстрировали, что это не так.

Зарегистрированный масс-спектр (рис. 2) показал наличие группы пиков C_1^+ , т.е. CH_n^+, где n = 0 – 5, а также группы C_2^+. Отсутствие в масс-спектре олигомеров метана может быть следствием либо крайне высокой устойчивости больших кластеров метана к электронной ионизации, либо наоборот, практически стопроцентной деструкции при ионизации больших кластеров до мономеров.

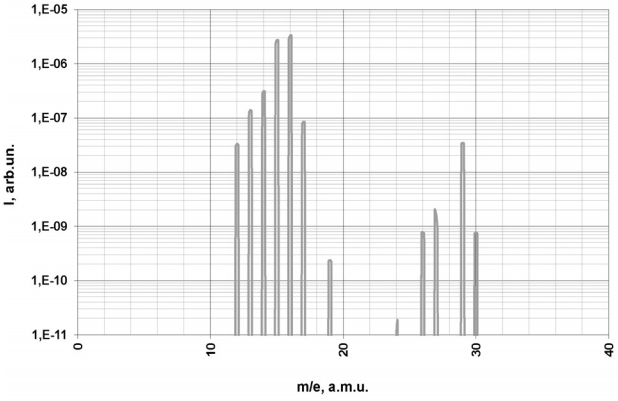

Рис.2 Масс-спектр метана. Даление торможения 300кПа.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ АРГОН-МЕТАНОВЫХ СМЕСЕЙ

Наибольший интерес представляют экспериментальные данные по аргон-метановым смесям, полученные в широком интервале давлений торможения для трех смесей с тремя разными концентрациями (2,5%, 5%, 10%) метана в аргоне. Выбор аргона в качестве газа – носителя обусловлен следующими причинами. Являясь малой примесью в аргоне, газодинамика метана будет аналогична газодинамике одноатомного газа. Аргон не вступает в химические реакции с метаном, тяжелее метана, вследствие чего не участвующие в конденсации мономеры метана должны вытесняться аргоном с оси струи. Аргон конденсируется несколько хуже, чем метан, следовательно, зародышами конденсации будут, в основном, малые кластеры метана [16], а выделяемое тепло конденсации поглощаться буферным газом – аргоном. Полученные масс-спектры в одном из исследованных режимов, при давлении торможения 300 кПа, приведены на рис. 3,а-в.

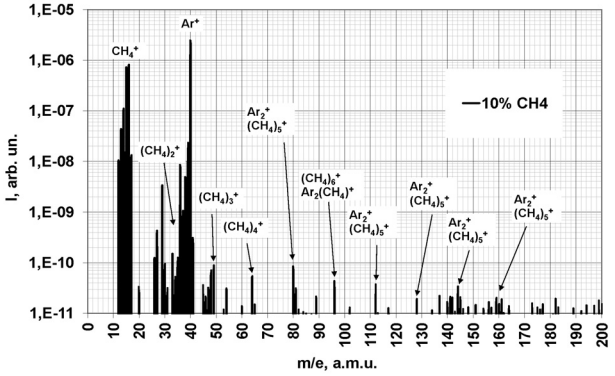

Рис.3а Масс-спектр аргон-метановой смеси. Даление торможения 300кПа.

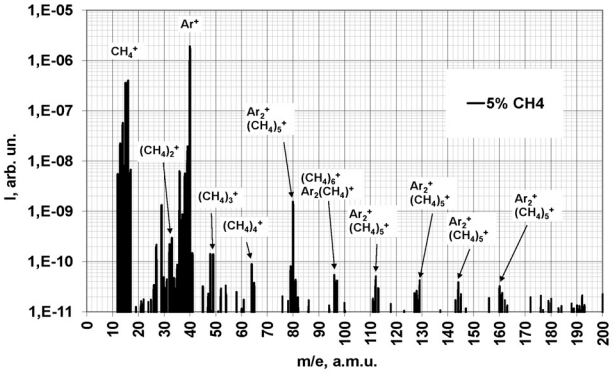

Рис.3б Масс-спектр аргон-метановой смеси. Даление торможения 300кПа.

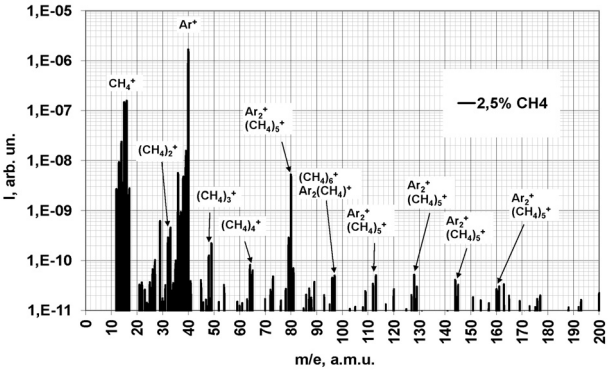

Рис.3в Масс-спектр аргон-метановой смеси. Даление торможения 300кПа.

Как видно из полученных результатов, амплитуда пиков группы C_1^+ возрастает с ростом концентрации метана в смеси, мономера аргона - меняется незначительно, димера аргона – падает почти на два порядка. Соотношение суммарных амплитуд пиков метана и аргона значительно отличается от концентраций в исходной смеси: доля метана в потоке оказывается выше и увеличивается с ростом исходной концентрации метана. В спектре обнаруживаются массовые пики, соответствующие массам метана и устойчиво регистрируются, несмотря на сравнительно малую амплитуду, во всем рассмотренном диапазоне. В то же время часть пиков олигомеров метана может быть также отождествлена со смешанными аргон-метановыми кластерами. Еще одной характерной особенностью масс-спектров смесей является наличие протонированных ионов одной из молекул метана, составляющих кластер. С ростом концентрации метана в смеси интенсивность протонированных пиков падает. Данная реакция возникает при ионизации частиц, следовательно, протонированные ионы метана образуются в ионизаторе масс-спектрометра и могут также служить маркером наличия кластеров метана при условии, если «шуба» из частиц газа – носителя не становится слишком толстой. Несмотря на малые амплитуды пиков и сравнительно высокий разброс данных, протонированные пики дублета, как правило, максимальны при наименьшей исходной концентрации метана в смеси (пики синего цвета). Можно отметить также, что соотношение отдельных массовых пиков группы C_1^+ приблизительно то же, что и в потоке чистого метана. Часть массовых пи-

ков малой амплитуды мы не идентифицировали и отнесли к шумам.

Рассмотрим изменение масс-спектров смесей на фиксированном расстоянии сопло – скиммер, выбранном из соображений минимизации влияния скиммерного взаимодействия и влияния проникновения фонового газа из окружающего струю затопленного пространства, а также значительного удаления от области интенсивного кластерообразования, в зависимости от давления торможения. На рис. 4 представлено сравнение мономеров аргона и метана в чистых газах и трех рабочих смесях с нормировкой на величину доли метана в смеси. В целом изменения зависимостей для мономеров аргона незначительны и мало отличаются от данных для чистого аргона. Как и следовало ожидать, на ранней стадии конденсации, при формировании зародышей конденсации амплитуда массовых пиков мономеров аргона с ростом концентрации метана в смеси несколько снижается, что может быть объяснено увеличением выделяемого тепла конденсации с соответствующим ростом температуры газа – носителя и соответствующим падением плотности на оси струи.

Падение сигнала мономеров, начиная с давлений торможения порядка 100 кПа, характеризует переход к режиму так называемой развитой конденсации [17], в котором доля конденсата перестает увеличиваться и идет экстенсивный рост размера кластеров. В этой области амплитуда мономеров аргона выше при большей концентрации метана, что может свидетельствовать о формировании аргоновой шубы на кластерах аргона. В отличие от импульсных режимов истечения, в которых даже при использовании сопел со значительно большим диаметром звукового сечения (0,5 – 1 мм) можно было повышать давление торможения до 1,5 МПа и более, исследования в режиме стационарного истечения ограничены производительностью откачной системы. Поэтому максимальное давление торможения не превышало 400 кПа. Зависимости амплитуд мономеров метана от давления торможения проходят максимум при большем P_0, чем у аргона: при 120 кПа для смеси с минимальной концентрацией метана и 200 кПа – с максимальной, что, по-видимому, объясняется завершением роста доли метанового конденсата тем при больших давлениях торможения, чем выше концентрация. Это же предположение объясняет падение интенсивности мономеров аргона после прохождения максимума, где с ростом концентрации метана в смеси это падение более пологое.

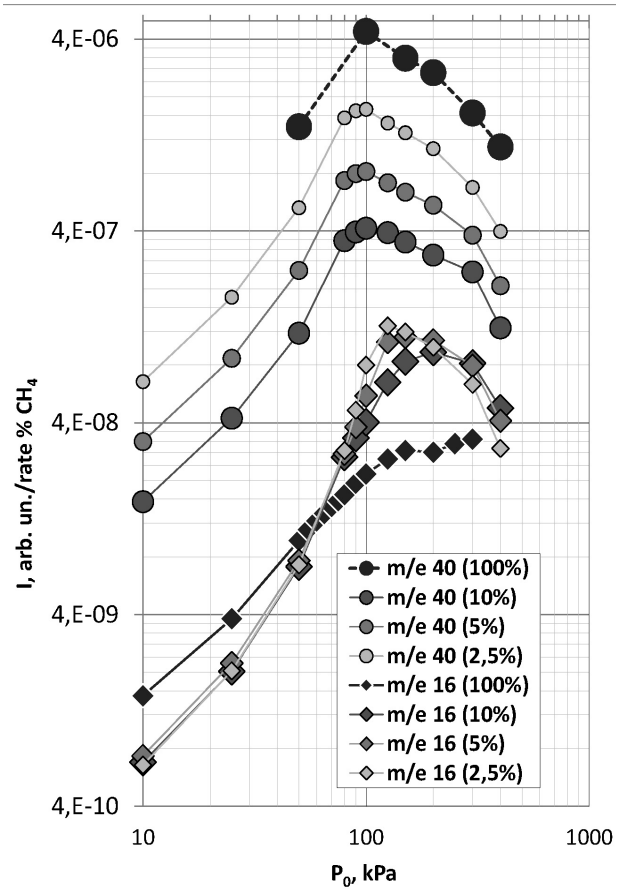

Рис.4 Зависимость амплитуд мономеров от давления торможения.

Так же видно, что в отсутствие и в начальной стадии кластерообразования амплитуды массовых пиков мономера метана растут одинаковым образом. Расслоение возникает при переходе к режиму развитой конденсации, при этом в области максимума амплитуды относительная интенсивность сигнала мономера метана выше при наименьшей его концентрации в смеси, даже по сравнению с чистым метаном.

Проведя нормировку суммы амплитуд массовых пиков метана на аналогичную сумму для аргона мы убедились (рис. 5), что при переходе к режиму развитой конденсации, начиная приблизительно с P_0 = 90 кПа, в относительно узком диапазоне давлений торможения концентрация метана на оси молекулярного пучка резко возрастает по сравнению с исходной, причем для всех трех смесей происходит примерно восьмикратный рост, после которого

это новое соотношение парциальных концентраций компонентов смеси при дальнейшем повышении давления торможения остается неизменным.

Конечно, конкретная цифра роста может меняться при изменении конфигурации газодинамической системы. В дальнейшем будет проверена возможность сочетания в смеси метана с другими газами – носителями, а также опробованы различные варианты исходных концентраций компонентов. Однако уже на данном этапе можно с уверенностью говорить о перспективности использования смесей для достижения максимальной интенсивности потока интересующего газа.

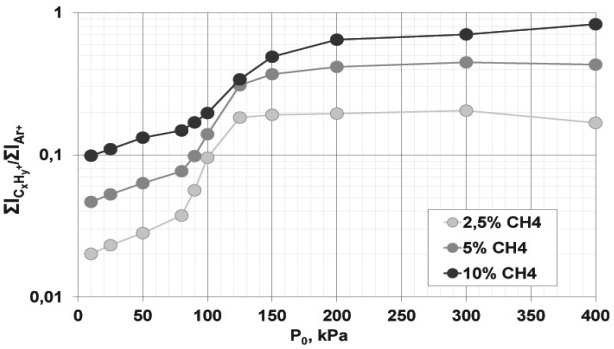

Рис.5 Зависимость отношения сумм амплитуд метана и аргона от давления торможения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на новом комплексе ЛЭМПУС-2 получен интенсивный молекулярный пучок кластеров метана. Установлено, что в сверхзвуковой струе чистого метана кластеры большого размера не диагностируются по масс-спектру олигомерных осколков, что может быть обусловлено либо их фрагментацией на мономеры, либо устойчивостью к деструкции при ионизации электронами с энергией 40 – 100 эВ. В то же время, в смесях аргона с малыми примесями метана в масс-спектре регистрируются, по-видимому, как олигомеры метана, так и смешанные кластеры аргон – метан, что свидетельствует о сложной структуре больших кластеров, зародышами образования которых является метан. Подтверждено, что кластеризация метана начинается при меньших давлениях торможения, чем аргона и приводит к дополнительной задержке кластерообразования в аргоне. Показано, что для получения потоков кластеров метана большой интенсивности целесообразно использовать специально подобранные газовые смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грунвальд А.В. Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз его потребления в период до 2030 г. // Нефтегазовое дело, 2007, http://www.ogbus.ru Grunvald A.V. Ispol'zovanie metanola v gazovoy promyshlennosti v kachestve ingibitora gidratoobrazovaniya i prognoz ego potrebleniya v period do 2030 g. // Neftegazovoe delo, 2007
2. Hagena O.F. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows // Surface Science Volume 106, Issues 1–3, 1 May 1981, Pages 101–116
3. Seinfeld J.H., Pandis S.N. // Atmospheric chemistry and physics. New York: J. Wiley & Sons, 1998. 1326 p.
4. Krainov V.P., Smirnov M.B. Cluster beams in the super-intense femtosecond laser pulse // Phys. Rep., 2002. V. 370. P.237-331.
5. Liu Y., Wiemann M., Suhm M.A. Extension of panoramic cluster jet spectroscopy into the far infrared: Low frequency modes of methanol and water clusters // Phys. Chem. Chem. Phys., 2004. Vol. 6. P. 3315-3319.
6. I. Yu. Doroshenko. Matrix isolation study of the formation of methanol cluster structures in the spectral region of C–O and O–H stretch vibrations // Low Temp. Phys. 2011. Vol. 37, P. 604-608.
7. Fincke J.R., Anderson R.P., Hyde T.A.. Plasma Pyrolysis of Methane to Hydrogen and Carbon Black // Ind. Eng. Chem. Res., 2002. Vol. 41. P. 1425-1435.
8. Kozlov K.V., Michel P., Wagner H.-E. Synthesis of organic compounds from CH_4-CO_2 - mixtures in barrier discharges with different dielectric materials // 14th Internat. Symp. on Plasma Chemistry, 1999. Vol. IV. P. 1849-1854.

9. Sharafutdinov R.G., Karsten V.M., Khmel S.Ya. et al. Epitaxial silicon films deposited at high rates by gas-jet electron beam plasma CVD // Surface and Coatings Technology, 2003. Vol. 174 –175. P. 1178–1181.
10. R. G. Sharafutdinov, A. E. Zarvin, V. Zh. Madirbaev, V. V. Gagachev, and G. G. Gartvich. Hydrogen production from methane in electron-beam-generated plasma // Technical Physics Letters. 2005. Vol. 31. No. 8. P. 641-643.
11. А.М. Анпилов, Э.М. Бархударов, Н.К. Бережецкая, С.И. Грицинин, А.М. Давыдов, Ю.Н. Козлов, И.А. Коссый, М.А. Мисакян, С.М. Темчин, В.Г. Ральченко, П.А. Гущин, Е.В. Иванов. Конверсия метана в многоочаговом скользящем разряде в двухфазной среде вода−газ // Журнал технической физики, 2011, том 81, вып. 11. Стр. 48-51. A.M. Anpilov, E.M. Barhudarov, N.K. Berezhetskaya, S.I. Gritsinin, A.M. Davydov, Yu.N. Kozlov, I.A. Kossyj, M.A. Misakyan, S.M. Temchin, V.G. Ral'chenko, P.A. Guschin, E.V. Ivanov. Konversiya metana v mnogoochagovom skol'zyaschem razryade v dvuhfaznoy srede voda−gaz // Zhurnal tehnicheskoy fiziki, 2011, tom 81, vyp. 11. Str. 48-51.
12. Столяревский А.Я. Технология получения синтез-газа для водородной энергетики // Альтернативная энергетика и экология 2005 Том №2. выпуск 22. Стр 26-32. Stolyarevskiy A.Ya. Tehnologiya polucheniya sintez-gaza dlya vodorodnoy energetiki // Al'ternativnaya energetika i ekologiya 2005 Tom №2. vypusk 22. Str 26-32.
13. N. G. Korobeishchikov, A. E. Zarvin, V. Zh. Madirbaev and R. G. Sharafutdinov. Condensation of argon, monosilane and their mixture in a pulse free jet // Plasma Chem. Plasma Proc. 2005. Vol. 25. P. 319-349.
14. E. Zarvin, N. G. Korobeishchikov, V. V. Kalyada, V. Zh. Madirbaev. Formation of mixed clusters in a pulsed helium - oxygen - isoprene supersonic jet // Eur. Phys. J. D. 2008. Vol. 49. P. 101-110.
15. V. Zh. Madirbaev, A. E. Zarvin, N. G. Korobejshikov Effect of the Condensation on the Composition of Natural Gas Pulsed Supersonic Jets Activated bu an Electron Beam // Vestnik Novosibirsk State University. 2008. Volume 3, Issue 2, pages 34-39 (in Russian).
16. N. G. Korobeishchikov, A. E. Zarvin, V. V. Kalyada, V. Zh. Madirbaev. Formation of mixed supramolecular complexes oxygen-isoprene in pulsed supersonic jet // Vestnik Novosibirsk State University. 2011. Volume 6, Issue 4, pages 55-69 (in Russian).
17. Khmel S.Ya., Sharafutdinov R.G., Belikov A.E. et al. // Preprint of Inst. Thermophysics. No. 271. Novosibirsk, 1994. 93 p.

© Зарвин А.Е., Ходаков М.Д., Коробейщиков Н.Г., Каляда В.В.