

六氟乙烷的热分解特性

何林¹, 韩军¹, 王光辉¹, Heejoon Kim², 姚洪³

- (1. 武汉科技大学湖北省煤转化与新型碳材料重点实验室, 武汉 430081;
2. 日本丰桥技术科学大学生态工程系, 丰桥 441-8580;
3. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要 采用管式炉研究了 950 ~ 1100 °C 温度区间 C₂F₆ 的分解特性, 并研究了 C₂F₆ 的初始浓度、反应温度、停留时间对 C₂F₆ 分解率的影响. 实验结果表明, C₂F₆ 初始浓度越低、温度越高、反应时间越长, C₂F₆ 分解率就越高. 同时, 热解反应的反应级数应该介于 0 和 1 之间. 在温度为 1100 °C, C₂F₆ 初始浓度为 223.21 μmol/L, 停留时间为 2 s 时, C₂F₆ 分解率高达 90%. 根据 Arrhenius 方程计算, 在 950 ~ 1100 °C, C₂F₆ 热分解反应的活化能(*E_a*)为 313.2 kJ/mol, 频率因子(*A*)为 8.8 × 10¹¹ s⁻¹.

关键词 六氟乙烷; 特性; 热分解

中图分类号 O642

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)01-0125-04

近年来全球气候反常, 造成环境生态的破坏, 也给人们的健康生活带来了极大的危害. 越来越多的研究表明这是地球温室效应造成的, 6 种主要温室气体为二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、氧化亚氮(N₂O)、六氟化硫(SF₆)、氯氟碳化物(CFC_s)和全氟碳化物(PFC_s). 其中, PFC_s 是一种人造强效温室气体, 常见于半导体的制造和铝业生产的废气中, 包括 CF₄, C₂F₆, C₃F₈ 等^[1,2]. 六氟乙烷(C₂F₆) 是一种具有不易燃、无色、无味、较易液化、稳定性高、无毒性、无腐蚀性和微溶于水等性质的气体. 由于它的不可燃性、热稳定性好而被广泛用于半导体的制造过程中, 代替 CFC-113 芯片清洗剂用来清洁化学气相沉积(CVD)腔体; 此外, 由于良好的传热性且不与树脂反应, 也被用作超级计算机的冷却剂. 在温室效应上, C₂F₆ 的危害约是等量 CO₂ 的 11900 倍; 因 C—F 键为强共价键, 平均键能高达 485.3 kJ/mol^[3], 这使得 C₂F₆ 非常稳定, 不易分解, 在大气层中的生命周期长达 10000 年, 而且此效应具有累积不可逆性.

目前, 关于 PFC_s 的分解技术主要有燃烧热分解法、燃烧氧化法、等离子体分解法、触媒氧化法、化学气相沉积(CVD)法、电磁填料床热分解法、无声放电法和脉冲电晕法^[4]等. 燃烧氧化分解法是利用燃料(H₂ 和 CH₄)、空气或氧气在 1200 °C 的高温下将低极性 PFC_s 转化成低分子量且具亲水性的极性或非极性化合物, 如 CO₂, HF, COF₂ 等, 再用水洗及吸附等方法除去危害性气体, PFC_s 的去除率可达到 90% 以上, 对 CF₄ 稍差一些(80%~92%)^[5]. Takaki 等^[6] 采用电磁填料床热分解法, 能耗为 2.2 g/(kW·h), C₂F₆ 的初始浓度为 134 μmol/L 时, C₂F₆ 分解率达到 20%; 能耗为 1.3 g/(kW·h), C₂F₆ 的初始浓度为 67 μmol/L 时, C₂F₆ 的分解率达到 40%. 如果采用电磁填料床与吸附剂混合法, 对 C₂F₆ 的去除率可达到 95%~100%^[7]. 但以上各种方法的研究都是在停留时间较长和流量较低的情况下才具有较好的去除率.

本文在温度为 950 ~ 1100 °C, 停留时间为 2 ~ 5 s 的条件下, 通过研究不同浓度 C₂F₆ 与湿空气混合进行加热分解, 产物经净化后, 再用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对尾气中的 C₂F₆ 含量进行分析, 获得了 C₂F₆ 的热分解特性.

收稿日期: 2008-05-04.

基金项目: 国家自然科学基金 NSFC-JST 重大国际合作项目(批准号: 50721140649)资助.

联系人简介: 韩军, 男, 博士, 副教授, 主要从事固体废物处理的研究. E-mail: hanjun77@gmail.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

C_2F_6 (南京伟泽科技有限公司, 纯度 99.99%), 压缩空气, 浓硫酸 (湖北潜江远达化工, 质量分数 98%), 所用水为蒸馏水; 指针式气体流量计 (2021FGS), E5AN 电子控温器, 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR-8400S), 管式反应器.

1.2 实验过程

实验流程见图 1. C_2F_6 与湿空气按一定的流量比进行预混合, 由于在半导体的制造中多用 223.21 ~ 892.86 $\mu\text{mol/L}$ 的 C_2F_6 清洗 CVD 腔体, 因此实验中 C_2F_6 的初始浓度也控制在 223.21 ~ 892.86 $\mu\text{mol/L}$ 之间. 混合气在反应管内停留时间约为 2 ~ 5 s, 反应温度为 950 ~ 1100 $^{\circ}\text{C}$, 由电子控温器进行控温. 反应结果后的气体先后通入水和浓硫酸的吸收装置进行清洗, 除去混合气中的 HF, H_2O 等气体后, 用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对尾气进行分析, 最后通过计算获得不同条件下 C_2F_6 的分解率, 并根据 Arrhenius 方程计算出 C_2F_6 在 950 ~ 1100 $^{\circ}\text{C}$ 之间的分解反应 (无催化剂存在) 的活化能和频率因子. 反应条件见表 1.

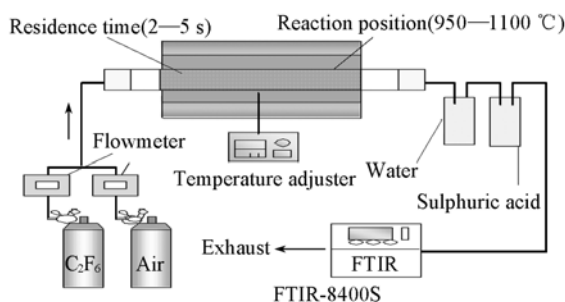


Fig. 1 Flow diagram of experimental apparatus

Table 1 Experimental conditions

Experimental program	Experiment 1 (reaction temperature change)	Experiment 2 (residence time change)	Experiment 3 (initial concentration change)
Initial concentration/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	223.21	334.82	223.21—892.86
Reaction temperature/ $^{\circ}\text{C}$	950—1100	1050	1050
Residence time/s	2	2—5	2

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 C_2F_6 分解率的影响

2.1.1 温度对 C_2F_6 分解率的影响 图 2 为 C_2F_6 分解率随温度的变化趋势. 温度的变化对 C_2F_6 分解率有较大的影响, 高温有利于 C_2F_6 热分解反应的进行. C_2F_6 初始浓度为 223.21 $\mu\text{mol/L}$, 停留时间为 2 s, 反应温度由 950 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 1100 $^{\circ}\text{C}$ 时, C_2F_6 分解率由 0 急剧上升到 90%. 另外, 温度高于 950 $^{\circ}\text{C}$ 时, C—F, C—C 键才发生断裂, 并生成其它具有比 C—F, C—C 键的键能更高的键, 如 C=O, H—F 等.

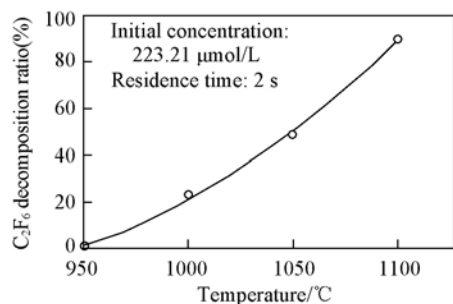


Fig. 2 Effect of temperature on C_2F_6 decomposition ratio

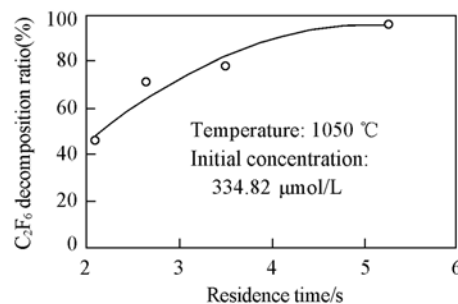


Fig. 3 Effect of residence time on C_2F_6 decomposition ratio

2.1.2 停留时间对 C_2F_6 分解率的影响 图 3 为停留时间对 C_2F_6 分解率的影响. 反应温度为 1050 $^{\circ}\text{C}$, C_2F_6 初始浓度为 334.82 $\mu\text{mol/L}$, 停留时间由 2 s 增加到 5 s 时, C_2F_6 的分解率由 44.78% 增加到 96.78%. 同时, 停留时间由 2 s 增加到 4.5 s, C_2F_6 分解率变化梯度较大; 在 4.5 s 以后, C_2F_6 分

解率变化梯度减少, C_2F_6 分解率随之趋于恒定. 这是因为反应温度和 C_2F_6 初始浓度一定, 混合气体总流量一定时, 延长停留时间, C_2F_6 得以更充分地反应, 其分解率也因此增大. 随着停留时间的进一步增加, C_2F_6 的浓度逐渐降低, 其分解率的变化也不断减缓, 直到反应接近平衡状态, C_2F_6 的分解率达到最大值.

2.1.3 C_2F_6 初始浓度对 C_2F_6 分解率的影响 图 4 为 C_2F_6 初始浓度的变化对 C_2F_6 分解率的影响. 温度为 $1050\text{ }^\circ\text{C}$, 停留时间为 2 s , C_2F_6 初始浓度由 $223.21\text{ }\mu\text{mol/L}$ 增大到 $892.86\text{ }\mu\text{mol/L}$ 时, C_2F_6 的分解率由 47.98% 下降到 36.14% , 说明在其它条件不变的情况下, 增加 C_2F_6 初始浓度, 不利于 C_2F_6 的分解. 从反应程度来看, 这是因为在反应气体总流量不变时, 增加 C_2F_6 初始浓度, 反应速率也增加, 但后者的增加幅度比前者小, 即对于单位量的反应物而言, 其停留时间相对减少, 所以 C_2F_6 的分解率会下降; 从动力学的角度上看, 对于一级反应, 反应物的转化率与其初始浓度无关. 其关系式为 $x_A = 1 - \exp(-kt)$, 式中, x_A 为转化率; k 为速率常数; t 为停留时间. 对于零级反应, 反应物的转化率随其初始浓度增加而呈反比例关系下降, 即 $x_A = kt/c_{A0}$, 其中 c_{A0} 为反应物初始浓度. 在实验中, C_2F_6 的分解率随其初始浓度的增加而降低, 但其下降趋势相对较小, 故本反应应为小于一级但接近一级的反应^[8]. 此时实验得到的数据见表 2.

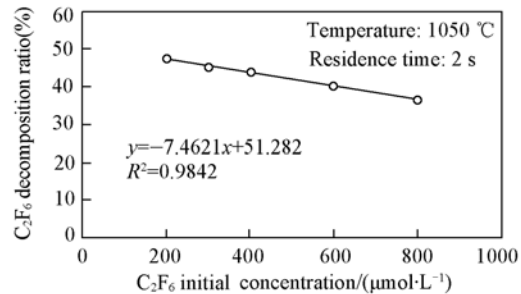


Fig. 4 Effect of C_2F_6 initial concentration on C_2F_6 decomposition ratio

Table 2 Concentration changes under different initial concentrations

Initial concentration/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	223.21	334.82	446.43	669.64	892.86
Final concentration/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	116.10	184.87	249.65	398.32	570.22
Residence time/s	2	2	2	2	2

2.2 动力学计算

2.2.1 反应速率常数的计算 根据相关文献对气体反应动力学的研究^[9,10], 反应速率方程式:

$$-\frac{d[c]}{dt} = k[c]^n \quad (1)$$

式中, c 为反应物的浓度; t 为停留时间; k 为反应速率常数; n 为反应级数. 由以上实验结果可知, 取反应级数 $n=1$, $t=0$ 时, $c=c_0$, 代入式(1)积分可得:

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad (2)$$

式中, c_0 为反应物初始浓度. 很显然, 在初始浓度 c_0 和反应速率常数 k 不变的情况下, $\ln(c/c_0)$ 与停留时间 t 应当成线性关系. 当温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$, C_2F_6 初始浓度为 $223.21\text{ }\mu\text{mol/L}$ 时, 作 $\ln(c/c_0)-t$ 曲线(图 5). 从图 5 可知, 实际情况与理论假设吻合较好, 故此反应可视为一级反应. 同理, 依次对不同温度下的 $\ln(c/c_0)$ 与 t 作图, 得到不同温度下的反应速率常数 k_T .

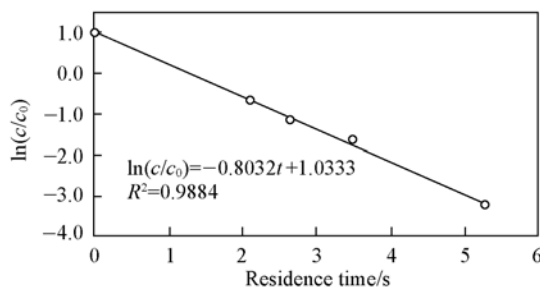


Fig. 5 Relationship between $\ln(c/c_0)$ and residence time

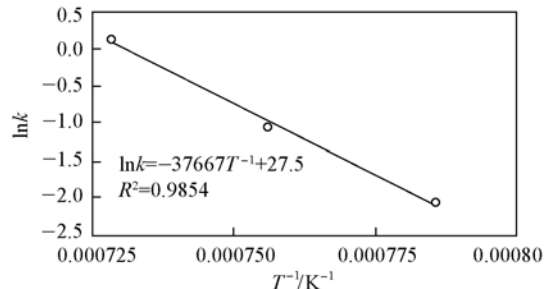


Fig. 6 Relationship between $\ln k$ and $1/T$

2.2.2 反应活化能与频率因子的计算 由以上所得数据及推导结果, 根据 Arrhenius 方程:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

式中, A 为频数因子; E_a 为反应活化能; R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度. 对式(3)两边取对数, 得

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (4)$$

在温度变化不大的情况下, 反应活化能 E_a 基本保持不变. 故 $\ln k$ 与 $1/T$ 呈线性关系(图6). 从图6可得:

$$\ln k = -37667/T + 27.5 \quad (5)$$

并由此可得到 C_2F_6 热分解反应的活化能 E_a 为 313.2 kJ/mol, 其频率因子 A 为 $8.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

参 考 文 献

- [1] Laurie S. B. . Reduction of Perfluorocompound(PFC) Emissions[R], International Sematech Manufacturing Initiative, 2005
- [2] Urashima K. , Kostov K. G. , Okayasu Y. , *et al.* . IEEE Transactions on Industry Applications[J], 2001, **37**(5): 1456—1463
- [3] XU Shou-Chang(徐寿昌). Organic Chemistry, Second Ed. (有机化学, 第二版)[M], Beijing: Higher Education Press, 1993: 7—9
- [4] Takayuki W. , Taira T. . Thin Solid Films[J], 2008, **516**: 4391—4396
- [5] ZENG Neng-Fang(曾能芳). Steam Plasma Torch Equipment in Treating the Waste Gases of Semiconductor Etching Processes[D], Taiwan: National Central University, 2005
- [6] Takaki K. , Urashima K. , Chang J. S. . Thin Solid Films[J], 2006, **506/507**: 414—417
- [7] Urashima K. , Kostov K. G. , Chang J. S. , *et al.* . IEEE-IAS Annual Meeting[C], 1999, **2**: 1136—1143
- [8] ZHANG Lian(张濂), XU Zhi-Mei(许志美), YUAN Xiang-Qian(袁向前). Chemical Reaction Engineering, Second Edition(化学反应工程原理, 第二版)[M], Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2007: 66—69
- [9] ZHAO Xiao-Lei(赵晓雷), JI Yue-Meng(姬越蒙), LI Jing-Yao(李靖尧), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(4): 809—811
- [10] HUANG Nian-Hua(黄年华), ZHANG Qiang(张强), LI Zhi-Hua(李志华), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(11): 2219—2224

Characteristics of Perfluoroethane Thermal Decomposition

HE Lin¹, HAN Jun^{1*}, WANG Guang-Hui¹, Heejoon Kim², YAO Hong³

(1. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Materials,
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580, Japan;

3. Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract Perfluorocarbons(PFCs) gases have high global warming potential(GWP) and a long lifetime in the atmosphere. It is difficult to decompose these gases due to their tetrahedral structure arising from strong C—F bonds. This paper discussed C_2F_6 (one of PFCs gases) thermal decomposition characteristic under 950—1100 °C in a laboratory scale reactor. The effects of C_2F_6 initial concentration, reaction temperature, residence time on C_2F_6 decomposition ratio were also investigated. The experimental results indicate that the lower initial C_2F_6 concentration, higher reaction temperature, longer residence time can promote C_2F_6 decomposition ratio. On the basis of the results, it can be drawn that the reaction order of C_2F_6 thermal decomposition is between 0 and 1. Above 90% C_2F_6 decomposition ratio can be achieved under a temperature of 1100 °C, 223.21 $\mu\text{mol/L}$ initial C_2F_6 concentration and 2 s residence time. Basis on the calculation, the activation energy(E_a) and the frequency factor(A) of C_2F_6 thermal decomposition in the temperature range of 950—1100 °C were 313.2 kJ/mol and $8.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, respectively.

Keywords C_2F_6 ; Characteristic; Thermal decomposition

(Ed. : S, I)