



# 等离子体光谱法在天然气转化中的应用研究

贺建勋<sup>1</sup>, 韩媛媛<sup>2</sup>, 周引穗<sup>3</sup>, 高爱华<sup>3</sup>, 胡森<sup>1</sup>, 陆治国<sup>3</sup>

(1. 西北大学 化工学院, 陕西 西安 710069; 2. 华侨大学 化工系, 福建 泉州 362011; 3. 西北大学 物理学系, 陕西 西安 710069)

**摘要:**目的 检测和分析了天然气转化为碳二烃的反应器内的成分。方法 用一种光谱学的分析方法和装置研究了在等离子体中天然气转化为碳二烃的过程。结果 反应生成的碳二烃量越多, 其对应的特征谱线强度越大, 以此来选择最佳工艺条件。利用光电技术来代替常规的化学分析方法。结论 为新方法、新工艺、新思路的实现提供了实验依据。

**关键词:**等离子体; 天然气; 光电光谱

**中图分类号:** TQ1470 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274 X (2004)01-0063-03

目前, 我国的天然气主要作为燃料使用。在石油资源日益减少的今天, 储量丰富的天然气资源如能被有效利用, 有可能取代石油, 带来巨大的经济效益和社会效益<sup>[1]</sup>。

天然气的主要成分是甲烷, 甲烷是自然界最稳定的有机化合物分子之一, 因此, 甲烷转化反应条件苛刻, 工业化难度大。近年来, 除在传统化学、化工学科范围内展开了大量研究外, 对各种非常规方法的应用研究亦十分活跃, 其中包括等离子体在甲烷转化方面的研究<sup>[2]</sup>。

目前进行的甲烷等离子体转化, 反应后的气体检测是用色谱或色谱-质谱连用仪进行分析。这种分析方法, 显著优点是准确定量, 但实验仪器昂贵, 操作要求严格, 反应后的气体需要通过载气进入到色谱仪。在天然气转化的类似研究中, 这种分析测

试手段具有一定的难度与不便。我们在低温等离子体甲烷转化的研究中, 结合实验室的实际情况, 采用了一种光谱学方法, 这种分析检测方法不仅大大降低费用、快速、准确、结果显示灵敏, 而且分析测试仪器简单、便于智能化、操作方便、便于自动化控制, 不失为一种新工艺、新技术。

## 1 实验方法的介绍

### 1.1 实验方法的基本思想

用低温等离子体光谱的方法研究甲烷等离子体转化的过程, 其基本思想介绍如下。对甲烷及其反应物可能出现的光谱进行统计<sup>[3,4]</sup>, 结果见表1, 将其中数据绘制成图, 如图1所示。

表1 几种物质强谱线数据

Tab. 1 The strong spectrum data of several substances

物质	氢	碳	甲烷	乙烷	乙烯	乙炔
波长		0.589 9	0.516 5	2.199 74		3.34504
$\lambda/\mu\text{m}$	0.656 3	0.473 7	0.468 0	2.318 46	3.385 24	3.220 09
		0.436 5	0.410 2	2.371 75		3.042 29

收稿日期: 2003-02-21

基金项目: 陕西省科技攻关资助项目(2000K13-G19)(2002K09-G21)

作者简介: 贺建勋(1956-), 男, 陕西户县人, 西北大学副教授, 从事石油天然气化工研究。

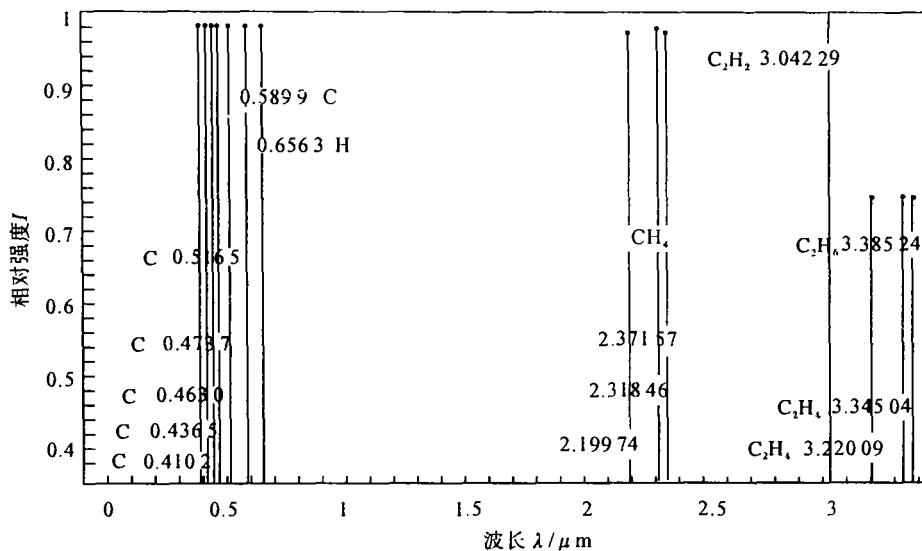


图 1 气态物质的特征谱线图

Fig. 1 The characteristic spectrum of gas substances

从图 1 可以看出,一碳的光谱集中在  $2\mu\text{m}$  附近,二碳的则集中在  $3\mu\text{m}$  左右,分解出的碳、氢线在可见光区。我们可以在不同条件下(放电电流、激励频率、气压、流量等因素)分别测量从  $0.4 \sim 3.5\mu\text{m}$  的光谱线强度随时间的改变,在线快速地反

映出反应器内生成物的种类和相对含量。

### 1.2 实验装置

由于一碳和二碳物质的光谱均在红外区,考虑到在线研究时设备调试不能太复杂,采用如下实验装置(见图 2)。

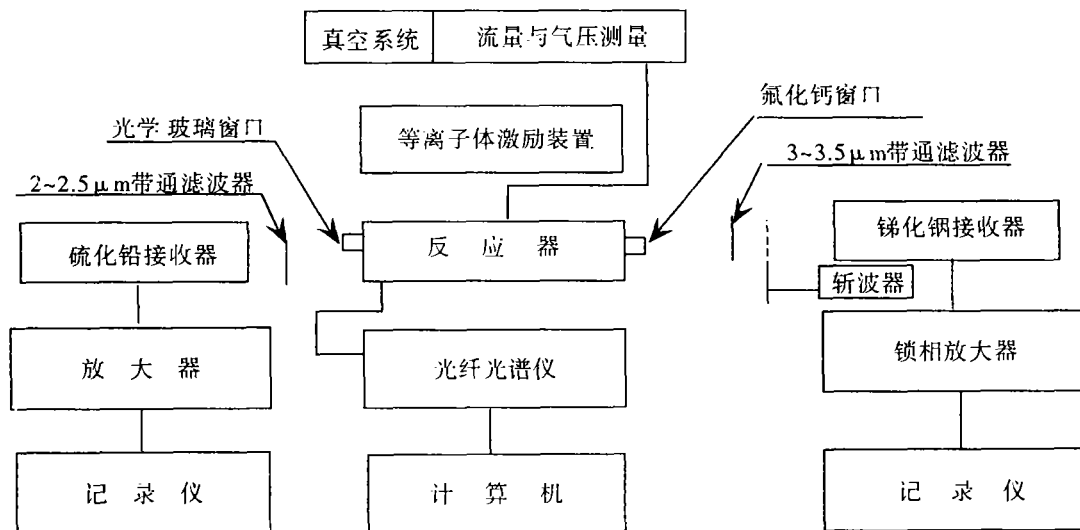


图 2 等离子体天然气转化测试系统简图

Fig. 2 Measurement and transformation system of plasma natural gas

天然气通过流量计进入到真空系统的反应器中,在电源的激励装置下(可以是直流、交流、脉冲、高频等激励方式),天然气形成等离子体,在等离子体场的作用下,天然气转化为碳二烃。反应管两端分别装有玻璃材质以及透红外物质材质的窗口。在甲烷转化为碳二烃的过程中,甲烷含量逐渐减少,碳二烃含量逐渐增多。由图 1 可知,甲烷在  $2.1\mu\text{m}$  左右有强的特征谱线,碳二烃的特征谱线集中在  $3.4\mu\text{m}$  左右,通过选择合适的滤光片、窗口以及接受

器,使得我们可以明确且快速地检测到甲烷(碳二烃)减少(增多)的趋势及强度以及甲烷裂解的深度(由碳线的谱线强度来确定)。

图 2 中光纤单色仪可以快速记录可见光区氢、碳等光谱线的变化,预示了甲烷裂解的程度。为了直接测得一碳谱线的变化又避免使用红外单色仪,采用了  $2 \sim 2.4\mu\text{m}$  带通滤光片和硫化铅接收器。同理,在二碳化合物的测量中使用了  $3 \sim 3.5\mu\text{m}$  滤光片和铋化钢接收器,二碳的红外强度信号较弱,因此

采用锁相放大器。用上述实验方案进行测试分析,结果如下:放电开始 1 min 后,能观测到甲烷在 2.0 ~ 2.4  $\mu\text{m}$  下谱线强度的快速变化,当甲烷气体的压力在 200 Pa 以下时,谱线强度单调下降,最后趋于稳定。然而,当气压较高时,谱线强度先上升经最大值后下降,最后也趋于稳定,历时约为 1 min,这说明了甲烷的分解规律。随后,测到 3.2 ~ 3.5  $\mu\text{m}$  处谱线的逐渐上升,经最大值后又下降,预示了碳二烃的形成。

实验中,还测到氢的 656.3 nm 的强线,其光谱线强度也随时间变化,而且与气压和放电电流有关,揭示了甲烷的分解信息。

若在天然气中混入空气,由于碳的沉积,则可观测到较强的碳线,若真空系统真空度高时(低于  $10^{-2}$  Pa),则观察不到碳的沉积。

## 2 讨 论

此方法研究甲烷等离子体转化快速,对甲烷等离子体空间的物理化学过程可以直接及时地反映出来,对研究甲烷等离子体转化的动力学过程有益。

在甲烷的等离子体空间,有多种原子、分子气体存在并相互碰撞,同种粒子间的能量交换以及不同

粒子间的能量转移,光谱线不会是单一成分的简单组合。但是,我们还是能找到一些较强的特征线的存在,只是强度与单一成分时不同,其可见光谱线即实际测得的几条相关谱线。

结果表明,仅用带通滤光片测量放电等离子体中的复杂成分是不够的,应该用更高分辨率的单色仪来仔细研究碳二烃的成分,因为在 3.0 ~ 3.5  $\mu\text{m}$  区间还有一条甲烷的谱线混入。

毫无疑问,这种方法涉及到多种混合气体成分的反应,其光谱分布与强度有待进一步研究,其实质表明了等离子体化学反应的动力学过程。

致谢:感谢焦博、李艳辉同学在实验方面的鼎力合作;感谢李贵、林云跃同学在计算机操作方面的帮助。

## 参考文献:

- [1] 廖巧丽,米镇涛. 化学工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2001. 8-10.
- [2] 王保伟,许根慧,刘昌俊. 等离子体技术在天然气化工中的应用[J]. 化工学报,2001,52(8):559-561.
- [3] [俄]O II 波契柯娃,施雷捷尔 E. 气体混合物的光谱分析[M]. 何乃宽,徐庆斌译. 北京:科学出版社,1958. 65-77.
- [4] [加]赫兹堡 G. 分子光谱与分子结构. 第 2 卷[M]. 王鼎昌译. 北京:科学出版社,1986. 503-506.

(编辑 陈德文)

## The plasma spectrum method on-line used in natural gas transformation

HE Jian-xun<sup>1</sup>, HAN Yuan-yuan<sup>2</sup>, ZHOU Yin-sui<sup>3</sup>,  
GAO Ai-hua<sup>3</sup>, HU Miao<sup>1</sup>, LU Zhi-guo<sup>3</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Department of Chemical Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011, China; 3. Department of Physical, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** **Aim** Detecting and analysing the composition of the reactor where natural gas is converted to hydrocarbons. **Methods** A kind of spectrum method has been set up in the research on natural gas converted to C2 hydrocarbons in plasma state. **Results** The more the quantity of C2 hydrocarbons is, the stronger the intensity of characteristic spectrum of C2 hydrocarbons. The optimum process conditions are selected according to this method. Photoelectric technology is used to displace the regularly chemical analytic method. **Conclusion** That has laid the experimental foundation for new method, new technology and new train of thought.

**Key words:** plasma; natural gas; photoelectric spectrum