

磁驱动非平衡电弧等离子体转化甲烷制乙炔的研究

赵宇含,何贤俊,夏维东

(中国科学技术大学热科学和能源工程系,安徽合肥 230027)

摘要:利用滑移电弧放电能在同一放电周期中提供平衡和非平衡等离子体条件,给出相对高能电子和提高选择性化学转化的激活性电子、原子和分子,并提供较高的功率的特点,在非平衡滑移电弧放电反应器中进行了甲烷转化制乙炔的实验研究.实验在不同反应能量密度和外加磁场强度条件下进行,对实验结果进行分析后认为天然气中甲烷的转化率、产物中乙炔的收率和选择性以及生产乙炔的能耗都随能量密度的增加而增加;在增强外加磁场强度的实验条件下,可以有效地提高甲烷反应的转化率以及乙炔的选择性和收率,同时降低乙炔的生产能耗.

关键词:磁驱动滑移电弧;非平衡等离子体;甲烷;乙炔

中图分类号:O461 文献标识码:A

Methane conversion to acetylene under non-equilibrium gliding arc plasma driven by magnetism

ZHAO Yu-han, HE Xian-jun, XIA Wei-dong

(Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

Abstract: Gliding arc discharge can provide equilibrium and non-equilibrium plasma in one discharge cycle. It can provide high energy electrons, active electrons, atoms and molecules to enhance the chemical conversion reaction, as well as higher power. Methane conversion to acetylene was performed in the gliding arc reactor at different specific energies and magnetic field intensities. The experimental results show that specific energy and magnetic field intensity can affect the conversion rate of methane, selection and yield of acetylene, and energy consumption of acetylene.

Key words: gliding arc driven by magnetism; non-equilibrium plasma; methane; acetylene

0 引言

产生非平衡等离子体的放电方式有多种,不同方式产生的非平衡等离子体在转化甲烷的过程中都是通过气体放电使甲烷分子活化,从而发生化学反应^[1,2].但不同放电形式的物理特性存在差异,即平均电子能量等参数差异很大,导致甲烷转化的产物

不同. Czernichowski^[3]曾在滑移电弧放电非平衡等离子体中进行了天然气部分分解,甲烷转化率达到34%,主要产物是乙炔和氢气,但电弧能量消耗较高.朱爱民等^[4~6]利用脉冲电晕等离子体进行了一系列甲烷偶联与转化的实验研究,在正电晕条件下当脉冲频率为66 Hz,能量密度1 788 kJ/mol时,甲烷转化率可达44.6%,C₂ 烃单程收率可达31.6%,

收稿日期:2008-11-03;修回日期:2008-12-23

基金项目:中国高技术研究发展(863)计划(2007AA05Z105)和国家自然科学基金(10675122)资助.

作者简介:赵宇含,男,1980年生,博士生.研究方向:低温等离子体应用. E-mail:yuhanoo@hotmail.com

通讯作者:夏维东,博士/教授. E-mail:xiawd@ustc.edu.cn

其中 C_2H_2 单程收率达 30.1%。Kado 等^[7]利用直流脉冲电晕放电在常温常压下直接转化甲烷制乙炔, 甲烷的转化率在 16%~52% 之间, 乙炔的选择性达到 95% 以上。Liu 等^[8,9]利用电晕放电和分子筛共同作用, 在常温常压下转化甲烷制碳二炔, 比较了多种分子筛催化剂和多种共反应物的作用, 最高碳二炔收率达到 32%。但脉冲电晕放电由于放电体积比较小, 所以转化能力难以满足需求。其他一些研究人员利用等离子体射流等方式也进行过甲烷的转化实验^[10~14]。本文利用非平衡滑移电弧放电反应器在外加磁场驱动下进行天然气转化的反应, 期望能够得到较好的转化效果。

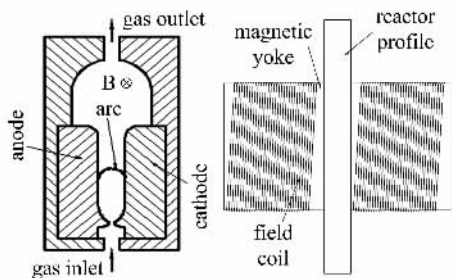


图1 磁驱动滑移电弧等离子体反应器装置简图

Fig. 1 Schematic representation of gliding arc reactor

1 实验装置及实验方法

实验所采用的电源装置见文献^[15,16]。磁驱动滑移电弧等离子体反应器实验装置结构如图1所示。两块羊角型平行金属电极放置在绝缘密闭罩内, 通过外加冷却水系统进行冷却。电极平行部分长度为 30 mm, 平行部分间距 10 mm, 电极下端最小间距为 2 mm, 反应器内空间大小约为 16.5 cm³。整个反应器放置在由密绕励磁线圈缠绕的磁轭之间, 磁场方向垂直于电极所处平面, 磁间距为 12 mm, 电弧运动的整个空间皆处于均匀的磁场之中。滑移电弧除受到气流吹动外, 还在外加磁场产生的洛伦兹力驱动下沿电极表面向上做周期性运动, 电弧因此可受到更充分的外部气体冷却, 从而降低气体温度即重离子温度, 有效提高等离子体的非平衡度^[17], 可望提高反应选择性。也因此未对无外加磁场、仅靠气流吹动的滑移电弧转化天然气实验进行研究。原料气天然气经过气体质量流量计(MFC)控制流量, 进入磁驱动滑移电弧放电反应器; 原料气在反应器中发生反应, 生成的气相产物和残余的原料气一起经过干燥管; 反应尾气通过皂膜流量计测量流量, 进

入在线气相色谱仪(GC102M)进行组分分析。实验过程中通过改变天然气进气流量和外加磁场强度来研究甲烷转化的反应情况。天然气流量分别为 200, 800, 1 400 mL/min。在外加磁场强度分别为 0.4 T 和 0.8 T 的条件下进行了实验。实验中电弧放电功率在 140 W 左右, 则对应不同的 CH_4 流量情况下的能量密度(specific energy)分别为 11.7, 2.92, 1.67 kW·h·m⁻³。

实验中的原料气为天然气(甲烷 98.1%, 乙烷 0.15%, 丙烷 0.075%, 丁烷 0.03%), 其转化的产物主要为乙炔、氢气、乙烷、乙烯等。本文主要分析产物中乙炔的相关结果。在对反应得到产物的结果分析中使用如下的计算方法:

能量密度(specific energy)=放电功率/天然气流量
 甲烷的转化率(X_{CH_4})=[(反应前甲烷的物质的量-反应后甲烷的物质的量)/(反应前甲烷的物质的量)]×100%;

乙炔的选择性($S_{C_2H_2}$)=(生成的乙炔的物质的量×2/转化的甲烷的物质的量)×100%;

乙炔的收率($Y_{C_2H_2}$)=(生成的乙炔的物质的量×2/反应前甲烷的物质的量)×100%= $X_{CH_4} \times S_{C_2H_2}$;

乙炔能耗(standard energy requirement for C_2H_2 , $SER_{C_2H_2}$)=放电功率/单位时间内产生的乙炔的质量

2 实验结果分析及讨论

2.1 能量密度的影响

在输入系统的能量一定时, 改变甲烷的流量意味着使单位甲烷所获得的裂解能量得到改变, 从而影响甲烷转化率以及乙炔的选择性和收率等。

图2为在不同的能量密度情况下, 甲烷的转化率和乙炔的选择性的变化情况。从图中可以看出, 在不同的外加磁场强度条件下, 甲烷转化率有着一样的变化趋势, 即随着能量密度的增加而增大。增大反应的能量密度可以促进甲烷的活化解离。增大能量密度主要通过减小甲烷气体的流量来增加甲烷解离的几率, 增加反应的发生可能性, 从而促进了甲烷的转化, 提高了甲烷的转化率。在能量密度为 11.7 kW·h·m⁻³, 外加磁场强度分别为 0.4 T 和 0.8 T 的情况下, 甲烷得到的最大转化率分别约为 60.2% 和 68.9%。乙炔的选择性有着一样的变化趋势, 也随着能量密度的增加而增大。在能量密度为 11.7 kW·h·m⁻³, 外加磁场强度分别为 0.4 T 和 0.8 T 情况下, 乙炔

得到的最大选择性分别约为 66.7% 和 80.7%。同时乙炔可达到最大收率分别约为 40.2% 和 55.6%。

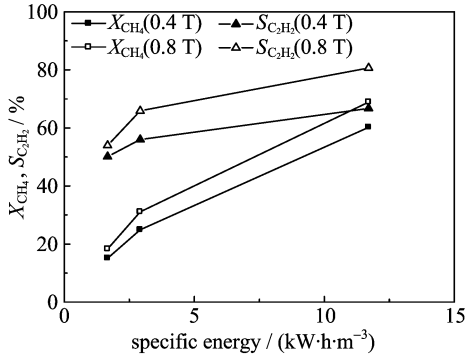


图 2 甲烷转化率、乙炔的选择性与能量密度的关系

Fig. 2 Variation of X_{CH_4} and $S_{\text{C}_2\text{H}_2}$ as a function of specific energy

图 3 为在不同的能量密度情况下,乙炔的能耗的变化情况。横轴为能量密度,纵轴为乙炔的能耗。由图可见,在不同的外加磁场强度条件下,乙炔的能耗大体上是随着能量密度的增加而增大的。由前面的分析可知,当能量密度增大时,乙炔的单位收率是随之提高的,但由于原料气甲烷进入反应区间流量的减小,乙炔的总产量必然是随之减小的,因而乙炔的生成能耗随之增加。当能量密度为 $2.92 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$,外加磁场强度分别为 0.4 T 和 0.8 T 时,乙炔的最小能耗分别约为 $35.89 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $24.96 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

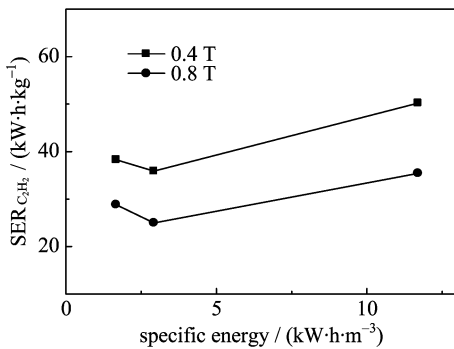


图 3 乙炔能耗与能量密度的关系

Fig. 3 Variation of $\text{SER}_{\text{C}_2\text{H}_2}$ as a function of specific energy

当能量密度为 $11.7 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$,外加磁场强度分别为 0.4 T 和 0.8 T 时,乙炔得到最大的收率分别约为 40.2% 和 55.6%;当能量密度为 $2.92 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$,外加磁场强度分别为 0.4 T 和 0.8 T 时,乙炔的最小能耗分别约为 $35.89 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $24.96 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可以看出乙炔的最大收率和最小能耗并不在同一反应条件下,因此不能一味地追求高产率或低能耗,应当综合考虑乙炔收率、能耗和产品气分离等因素,寻求最合适的工艺条件和

经济指标。

2.2 外加磁场的影响

由图 2 和图 3 我们还可以看到在增加磁驱动滑移电弧放电等离子体反应器的外加磁场强度后的作用,增强的磁场可以有效地提高甲烷的转化率、乙炔的选择性和收率,同时还可以降低能耗。

根据文献[16]中对磁驱动滑移电弧电场强度的测量可知,电弧的电场强度随外加磁场强度的增加而增大,因此增强的电场强度可以赋予等离子体放电反应区间内电子更高的能量,而引发甲烷活化的活性粒子主要是这些高能电子,因此增强的外加磁场可以引发甲烷活化出更多的 CH_3 、 CH_2 、 CH 和 H 自由基,从而促进整个反应的进行。

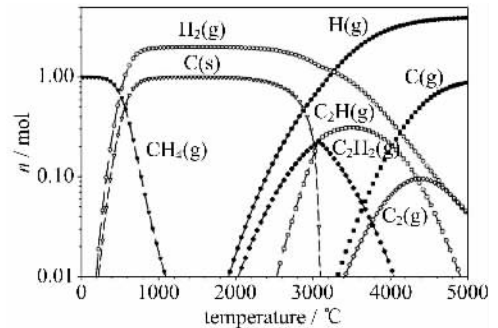


图 4 1 mol 甲烷的热力学平衡简图

Fig. 4 Simplified equilibrium diagram for one mole of methane

由图 4^[12,17]中可以看出,甲烷在相对较低的温度开始裂解生成 C 和 H;到 1 000 °C 左右时,甲烷几乎 100% 裂解;在 1 000~2 500 °C 的温度区间,甲烷裂解的主要产物是固相的碳和气相的氢气;在大约 2 000 °C 时,氢气裂解有少量的 H 生成,至此体系中开始有乙炔生成;随着温度升高,乙炔浓度增加,一直到 3 000 °C 时,乙炔浓度有最大值约为 0.23 mol,随后又迅速减少。而在我们的磁驱动滑移非热电弧等离子体反应器中的平均温度实际上远远低于热力学平衡计算出的甲烷热解生成乙炔所需的温度 2 000 °C。但在相对较低的温度下,通过滑移电弧偶联甲烷的产物中已经有乙炔产生。这是由滑移电弧等离子体的非平衡特性引起的。由于等离子体的非平衡性,电弧放电区间存在着大量的高温电子,而气体温度却低很多。滑移电弧放电所产生的功率并不是完全以加热的方式来促进甲烷的热解,而是通过高能电子来激发甲烷的活化进行反应。因此在增强外加磁场强度从而提高了滑移电弧等离子体的非平

衡度、同时促进了电场强度增强的情况下,甲烷反应的转化率以及乙炔的选择性和收率必然得到提高,乙炔的生产能耗也相应地减小。

3 结论

在磁驱动滑移非平衡电弧等离子体放电条件下,进行了甲烷偶联制乙炔的转化反应,得到如下结果:

甲烷的转化率、乙炔的收率和选择性以及生产乙炔的能耗都随能量密度的增加而增加。当能量密度为 $11.7 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$,外加磁场强度分别为 0.4 T 和 0.8 T 时,甲烷得到的最大转化率分别约为 60.2% 和 68.9%,乙炔得到的最大收率分别约为 40.2% 和 55.6%,最大的选择性分别约为 66.7% 和 80.7%。当能量密度为 $2.92 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$,外加磁场强度分别为 0.4 T 和 0.8 T 时,乙炔的最小能耗分别约为 $35.89 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $24.96 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

当用作等离子体源的时候,滑移电弧放电可以分别提供 $1 \sim 2 \text{ eV}$, $3\,000 \sim 5\,000 \text{ }^\circ\text{C}$ 的电子温度和重粒子温度,同时由于滑移电弧的非平衡性,可以产生大量的高能电子、带电粒子和自由基,可以促进甲烷转化率、乙炔选择性和产率的提高。

在相对较低的温度下,通过滑移电弧偶联甲烷的产物中已经有乙炔产生。在增强的外加磁场强度提高了滑移电弧等离子体的非平衡度、同时促进了电场强度增强的情况下^[18],甲烷反应的转化率以及乙炔的选择性、收率得到提高,乙炔的生产能耗也相应地减小。

纵观整个反应的结果,甲烷的转化率、乙炔的选择性和收率不是很高,乙炔的能耗较大,原因之一是甲烷反应后的产物气体没有进行有效的快速冷却:甲烷反应的最终平衡产物是 C 和 H_2 ,乙炔只是中间产物,极易分解为 C 和 H_2 ,所以产物气体需要有效的急速冷却以防止乙炔的分解;在本实验中,产物气体是通过反应器出口的金属管进行冷却,冷却效率并不理想。另外在反应器中甲烷未能全部从电弧放电区间通过,部分甲烷气体未发生反应直接从放电电弧旁流过反应器,也导致甲烷转化率等转化结果并不理想。在后续实验中将进行相应改进。

参考文献(References)

[1] Eliasson B, Kogelschatz U. Nonequilibrium volume plasma chemical processing [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 1991, 19 (6): 1 063-1 077.

[2] Conrads H, Schmidt M. Plasma generation and plasma sources [J]. Plasma Sources Science and Technology, 2000, 9 (4): 441-454.

[3] Czernichowski A, Czernichowski P. Pyrolysis of natural gas in the gliding arc reactor [J]. Hydrogen Energy Progress XI, 1996, 1: 661-669.

[4] 朱爱民, 宫为民, 张秀玲, 等. 脉冲电晕等离子体应用于甲烷偶联的探索研究 [J]. 天然气化工, 1997, 22 (2): 1-5.

[5] Zhu Aimin, Gong Weimin, Zhang Xiuling, et al. Coupling of methane under pulse corona plasma (I): In the absence of oxygen [J]. Science in China Series B: Chemistry, 2000, 43(2): 208-214.

[6] 朱爱民, 张秀玲, 宫为民, 等. 脉冲电晕等离子体作用下甲烷偶联反应的研究: II 反应添加气的影响 [J]. 应用化学, 1999, 16 (4): 70-73.

[7] Kado S, Sekine Y, Fujimoto K. Direct synthesis of acetylene from methane by direct current pulse discharge [J]. Chem Commun, 1999, 24: 2 485-2 486.

[8] Liu Changjun, Mallinson R, Lobban L. Nonoxidative methane conversion to acetylene over Zeolite in a low temperature plasma [J]. J Catal, 1998, 179: 326-334.

[9] Liu Changjun, Mallinson R, Lobban L. Comparative investigations on plasma catalytic methane conversion to higher hydrocarbons over zeolites [J]. Appl Catal A, 1999, 178: 17-27.

[10] Anderson R P, Fincke J R, Taylor C E. Conversion of natural gas to liquids via acetylene as an intermediate [J]. Fuel, 2002, 81(7): 909-925.

[11] Fincke J R, Anderson R P, Hyde T A, et al. Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon black [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002, 41(6): 1 425-1 435.

[12] 陶旭梅, 代伟, 陈琦, 等. 等离子体射流裂解天然气制乙炔的实验 [J]. 天然气工业, 2006, 26(4): 131-134.

[13] 罗义文, 漆继红, 唐聪明, 等. 等离子体裂解天然气制纳米炭黑和乙炔 [J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21 (5): 733-735, 730.

[14] 余徽, 印永祥, 戴晓雁. 等离子体射流裂解甲烷制乙炔的数值模拟 [J]. 化工学报, 2006, 57(10): 2 319-2 326.

[15] 赵宇含, 马强, 袁家涛, 等. 磁驱动滑移电弧直径的研究 [J]. 核技术, 2006, 29 (10): 750-753.

[16] Zhao Yuhuan, Ma Qiang, Xia Weidong. Study and measurement of glidarc driven by magnetic field [J]. Plasma Science and Technology, 2008, 10 (1): 65-69.

[17] Anderson R P, Fincke J R, Taylor C E. Conversion of natural gas to liquids via acetylene as an intermediate [J]. Fuel, 2002, 81(7): 909-925.

[18] 李磊, 夏维东, 赵宇含. 磁驱动滑移电弧非平衡等离子体的研究 [J]. 核技术, 2004, 27(5): 350-353.