

大气压旋转螺旋状电极辉光放电等离子体催化甲烷偶联*

王达望¹ 马腾才¹ 崔锦华²(¹ 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116023; ² 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116021)

摘要 采用新研制的具有旋转螺旋状电极的大气压辉光放电等离子体反应器催化甲烷偶联制碳二烃. 实验采用铜电极和不锈钢电极分别考察了输入电场峰值电压和甲烷、氢气进料流量等参数对甲烷转化率和碳二烃收率、选择性的影响. 在长时间连续反应无明显积碳的情况下, 最佳试验结果是电极材料为金属铜, 进料流量为 60 mL·min⁻¹, V(CH₄)/V(H₂)=1 的条件下, 输入电场峰值电压为 2.3 kV 时, 甲烷转化率为 70.64%, 碳二烃单程收率及其选择性分别为 69.85%和 99.14%.

关键词: 辉光放电等离子体, 旋转螺旋状电极, 甲烷, 碳二烃

中图分类号: O644

石油资源的日益短缺和温室效应的加剧使人们对天然气能源的开发利用越来越重视. 目前, 天然气主要用作火力发电和民用燃料, 作为石化产品原料的用量还很少. 甲烷是天然气的主要成分, 作为石化产品原料利用时主要是将 C₁ 作为一个单元进行增碳, 由于甲烷分子的高稳定性, C—H 键平均键能为 414 kJ·mol⁻¹、CH₃—H 键的离解能为 435 kJ·mol⁻¹, 实现甲烷的有效活化和转化, 采用常规催化手段一直难以取得突破性的进展, 等离子体技术以其优越的反应条件为甲烷氧化偶联提供了崭新的活化手段, 近年来已成为物理和化学交叉学科前沿研究的热点^[1].

现有的低温等离子体反应器大多是尖端平板电极, 其等离子体放电区电场能量分布不均匀, 以至局部能量密度过大, 反应区较小, 并且大量积碳, 不能连续操作. Tanabe 等^[2]研制了一种带有两个叶片转动电极和一个平面固定电极的辉光等离子体甲烷偶联反应器, 他们获得 15.2%的 C₂ 烃单程收率, 但此工艺遭受大量积碳. Shigeru 等^[3]试图使用 H₂ 作为共存气体来稳定甲烷放电, 因为使用氧气会产生 CO 而降低 C₂ 烃的选择性, 但结果与纯甲烷反应相似, 不能稳定放电. 崔锦华等^[4]研制了一种多尖端旋转电极等离子体反应器, 可长时间连续反应无大量积碳, 获得了显著进展. Ren 等^[5]采用多针板电极结

构实现了大气压空气辉光放电等离子体.

我们采用新研制的大气压下旋转螺旋状电极的辉光等离子体反应器催化甲烷偶联, 反应器原理是利用旋转电极的螺旋型结构及时地切换放电通道, 控制通道的热量和荷电粒子密度, 以实现空间均匀稳定的辉光放电等离子体. 辉光放电既可提供反应活性物种, 同时又能使体系保持非平衡状态, 对甲烷偶联转化是一种非常合适的方法, 具有较高的甲烷转化率、碳二烃单程收率和选择性.

1 实验部分

1.1 实验装置

本实验装置如图 1 所示. 反应气体选用大连光明特种气体有限公司生产的纯 CH₄(> 99.9%)和 H₂(> 99.99%), 反应气体经过质量流量控制器, 混合后进入石英反应器, 该反应器即为等离子体发生器; 反应器内旋转螺旋状电极经绝缘连接件与磁流体密封装置相连, 再连接到转动机构上. 当通以交流高压达到气体击穿电压时, 反应气体在两电极之间形成的等离子体区发生化学反应, 在旋转的放电反应过程中反应物全部垂直通过等离子体区, 反应尾气经气相色谱仪作 TCD 在线分析, 由色谱工作站分析后, 经皂末流量计测量后放空.

1.2 主要设备

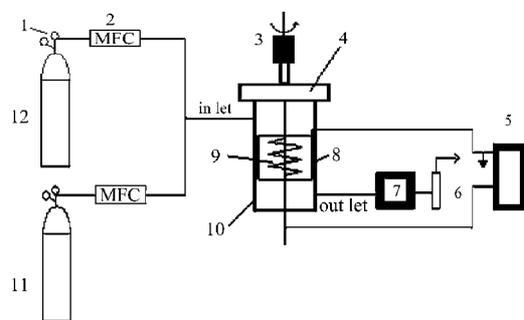


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

- 1) pressure gauge; 2) mass flow controller; 3) agitator shaft;
- 4) magnetofluid seal cover; 5) AC pulse high voltage generator;
- 6) soap film flow meter; 7) GC: gas chromatograph;
- 8) fixed cylinder electrode; 9) rotary helix electrode;
- 10) quartz reactor; 11) CH₄ tank; 12) H₂ tank

双极性高压脉冲电源,可产生交流高压,工作频率为 20 kHz,电压范围 0~10 kV 连续可调,占空比在 0~80%之间连续可调; Tektronix TDS 3032B 型示波器及 Tektronix P6015A 高压探头; GC-9800 型气相色谱仪(上海科创色谱仪器有限公司); 色谱柱 GDX502 (60~80 目, 不锈钢盘管 $\phi 2 \times 4000$); N-2000 双通道色谱工作站(浙江大学智达信息工程有限公司); JJ-1 增力电动搅拌器(江苏环宇科学仪器厂); 磁流体密封装置(杭州维科磁电技术有限公司)。

1.3 主要参数

实验考察的主要参数分别按下式^[6]计算:

$$X_{\text{CH}_4} = (1 - n_{\text{CH}_4} / n_{\text{CH}_4}^0) \times 100\%,$$

$$Y_i = X_{\text{CH}_4} \times S_i \times 100\%,$$

$$S_i = [2n_i / (n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4})] \times 100\%,$$

$$S_{\text{C}_2} = [2n_{\text{C}_2} / (n_{\text{CH}_4}^0 - n_{\text{CH}_4})] \times 100\%,$$

其中 X_{CH_4} 为甲烷转化率, Y_i 为 C₂ 烃单程收率, S_i 为 C₂ 烃的选择性, $n_{\text{CH}_4}^0$ 为 CH₄ 反应前的摩尔数, n_{CH_4} 为未反应的 CH₄ 摩尔数, n_{C_2} 为 C₂ 烃产物的总摩尔数, i 代表 C₂ 烃, 即 C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂。

2 结果与讨论

2.1 输入电场峰值电压对甲烷偶联的影响

实验在金属铜电极, 脉冲电源的占空比为 9%, 原料气流量为 60 mL·min⁻¹, 甲烷与氢气的体积比为 1:1 的条件下进行, 考察了输入电场峰值电压对反应的影响。结果表明, 甲烷转化率和 C₂ 选择性和收率随电场电压的增大而增加(图 2)。当输入电场电压升高时, 相应的两极间的电场强度也随之升高, 这使

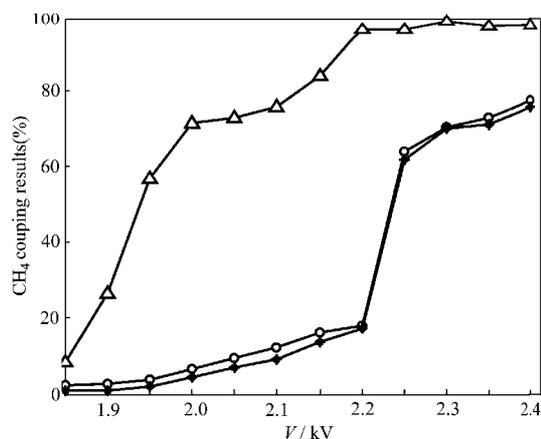


图2 输入电场峰值电压对甲烷偶联的影响

Fig.2 Effect of the input electric voltage on coupling of methane

copper electrode, o-CH₄ conversion; Δ -C₂ selectivity;
 \blacklozenge -C₂ yields

得放电间隙中具有高能电子的密度也增加, 而放电产生的高能电子数目的增加使得甲烷分子 C—H 键断裂的可能性增大, 且由于螺旋状电极的转动, 拖曳气体, 加快了气体流动, 从而减小了停留时间, 防止进一步的深度裂解, 提高了甲烷的转化水平。

如图 2, 在输入电场峰值电压为 2.25 kV 时, 甲烷转化率和 C₂ 收率显著增加, 这是因为放电方式发生了改变。在 2.2 kV 以下反应是在很少的几个或十几个尖端的电晕放电中进行的, 因此此时甲烷转化率、C₂ 烃的收率和选择性只是随着电压的增加而缓慢增大, 而在 2.25 kV 时其放电方式过渡到辉光放电, 反应气体在旋转螺旋状电极和固定筒电极之间突然形成连续的蓝色明亮的等离子体反应区(图 3); 当输入电场峰值电压超过 2.3 kV 时, 随着电压的增加其放电反应区由蓝色逐渐变为黄色, 并开始出现



图3 峰值电压为 2.25~2.3 kV 时旋转螺旋电极产生的辉光放电

Fig.3 Glow discharge with rotary helix electrode at peak voltage 2.25~2.3 kV

积碳,且积碳量也随电压增加.这是因为电压越高,电子能量就越高,则甲烷裂解得更彻底,目标产物裂解的可能性也越大,析碳的可能性也随之加大,因此目标产物的选择性和收率都将会降低.实验中,在输入电场峰值电压为 2.4 kV 时,积碳明显,故未继续增大输入电压,但从理论上分析和文献上记载可以得出再继续增加电压,碳二烃的收率和选择性必然会降低.

2.2 反应物流率对甲烷偶联的影响

依据上面对输入电场峰值电压对甲烷偶联影响的讨论,选择输入电场峰值电压 2.3 kV 的条件,以考察不同反应物流率对甲烷偶联的影响,考虑到本研究的目的是致力于工业生产,所以在试验范围内选择尽可能大的流率.图 4 为金属铜电极,甲烷与氢气的体积比为 1:1,电源占空比为 9% 的条件下,不同的反应物流率下甲烷偶联反应的实验结果.由图 4 可知,增大反应物的流率,甲烷的转化率和 C₂ 烃的收率降低. C₂ 烃的选择性均在 90% 以上,随反应物流率的增加稍有降低,其原因是流量的增大使反应停留时间减小,从而相对反应分子数减少.对于本反应器,最佳进料量为 60 mL·min⁻¹,此时甲烷转化率为 70.46%,相应的 C₂ 烃的选择性和单程收率分别为 99.14% 和 69.85%.对于常压放电旋转电场等离子体甲烷偶联优化工艺条件是在一定的甲烷转化率要求下,选择适宜的输入电场电压和尽可能大的流率为好.

2.3 电极材料对反应的影响

实验还考察了不锈钢电极对甲烷偶联反应的影

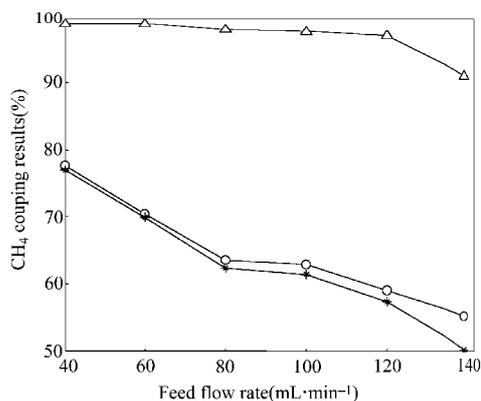


图 4 气体流量对甲烷偶联的影响

Fig.4 Effect of the feed flow rate on coupling of methane

copper electrode, o—CH₄ conversion; △—C₂ selectivity;
* —C₂ yields

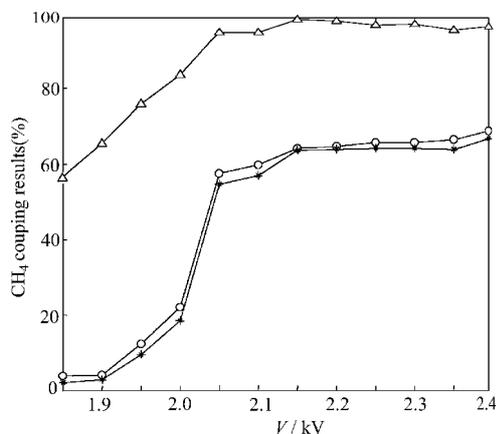


图 5 输入电场电压对甲烷偶联的影响

Fig.5 Effect of the input electric voltage on coupling of methane

stainless steel electrode, o—CH₄ conversion;
△—C₂ selectivity; * —C₂ yields

响.在脉冲电源的占空比为 9%,原料气流量为 60 mL·min⁻¹,甲烷与氢气的体积比为 1:1 的条件下,考察了输入电场峰值电压对反应的影响(图 5),甲烷转化率及其碳二烃收率和选择性的变化规律与铜电极变化趋势基本一致,只是起辉电压有所提前.

图 6 是输入电场峰值电压在 2.15 kV,甲烷与氢气的体积比为 1:1,电源占空比为 9% 的条件下,不同的反应物流率下甲烷偶联反应的实验结果.其甲烷偶联参数的变化与铜电极变化趋势相同,但是总体上来说甲烷转化率和碳二烃收率、选择性均低于金属铜电极.

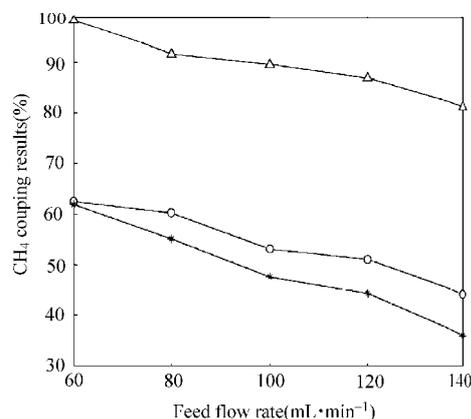


图 6 气体流量对甲烷偶联的影响

Fig.6 Effect of the feed flow rate on coupling of methane

stainless steel electrode, o—CH₄ conversion; △—C₂ selectivity; * —C₂ yields

3 结 论

(1)实验适宜的工艺条件为:采用金属铜电极,输入电场峰值电压 2.25~2.35 kV,进料流量为60~100 mL·min⁻¹, V(CH₄)/V(H₂)=1,脉冲电源占空比为9%.

(2)甲烷转化率和碳二烃收率随输入电场峰值电压的升高而增大,随进料流量的增大而减小;碳二烃的选择性随输入电场电压的升高而升高,随进料流量的增大而降低,且基本在90%以上.

(3)在无积碳的情况下,最佳试验结果是电极材料为金属铜,在进料流量为40 mL·min⁻¹, V(CH₄)/V(H₂)=1的条件下,输入电场峰值电压为2.3 kV时,甲烷转化率为70.46%,碳二烃单程收率及其选择性分别为69.85%和99.14%.

(4)等离子体反应区随电压的增加由刚开始的尖端的电晕放电突然形成明亮的蓝色辉光放电,随

着电压的继续增加,逐渐转变成黄色弧光放电,放出大量的光和热,同时伴随积碳生成.

References

- 1 Wang, D. W.; Ma, T. C.; Cui, J. H. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, **2003**, *54*(9): 1193 [王达望, 马腾才, 崔锦华. 化工学报(*Huagong Xuebao*), **2003**, *54*(9): 1193]
- 2 Tanabe, S.; Okisu, K.; Matsumoto, H. *The Research Meeting of University of Nagasaki Engineer Department*, **1999**, *29*: 329
- 3 Shigeru, K.; Yasushi, S.; Kaoru, F. *Chem. Commun.*, **1999**: 2485
- 4 Cui, J. H.; Xu, G. H.; Liu, C. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, *20*(5): 557 [崔锦华, 许根慧, 刘昌俊. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, *20*(5): 557]
- 5 Ren, C. S.; Ma, T. C.; Wang, D. Z.; Wang, W. C.; Zhang, J. L.; Wang, Y. N. *Plasma Science*, **2005**, *33*(1): 210
- 6 Zhu, A. M.; Gong, W. M.; Zhang, X. L.; Zhang, B. A. *Sicence in China B*, **2000**, *20*(2): 167 [朱爱民, 宫为民, 张秀玲, 张报安. 中国科学 B(*Zhongguo Kexue B*), **2000**, *20*(2): 167]

Methane Coupling in Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasma with a Rotary Helix Electrode*

WANG, Da-Wang¹ MA, Teng-Cai¹ CUI, Jin-Hua²

¹State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116023; ²Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116021)

Abstract Methane coupling to produce C₂ hydrocarbons was studied with a newly developed rotary helix electrode in glow discharge plasma at atmospheric pressure. Effects of peak electric voltage and feed flow rates of methane and hydrogen on CH₄ conversion, C₂ yield, and the selectivity were investigated using copper or stainless steel electrode. 69.85% of C₂ single process yield, 70.46% of CH₄ conversion, and 99.14% of C₂ selectivity were obtained at optimized conditions.

Keywords: Glow discharge plasma, Rotary helix electrode, Methane, C₂ hydrocarbons