

# 多尖端旋转电极辉光放电甲烷偶联研究\*

崔锦华<sup>a</sup>, 许根慧<sup>a\*\*</sup>, 王家新<sup>b</sup>

(天津大学 a. C<sub>1</sub> 化工国家重点实验室, b. 理学院物理系, 天津 300072)

关键词: 甲烷偶联; 辉光放电; 旋转电极

中图分类号: TQ203.2; TE624.4 文献标识码: A

石油资源的日趋短缺使人们对世界大储量能源天然气的开发利用越来越重视。甲烷(CH<sub>4</sub>)是天然气的主要成份。由于CH<sub>4</sub>分子具有很高的稳定性,用CH<sub>4</sub>直接偶联制C<sub>2</sub>烃(乙烷、乙烯、乙炔)在热力学上十分不利,采用常规催化手段一直未取得突破性进展<sup>[1]</sup>,而辉光放电等冷等离子体对于CH<sub>4</sub>偶联是一种非常有效的方法,近年来已成为物理化学跨学科前沿研究热点。在本研究领域,利用脉冲电晕等离子体结合催化剂进行甲烷转化<sup>[2]</sup>,其等离子体在空间分布上是非连续的,活性较低,反应区较小,甲烷的转化率及C<sub>2</sub>烃收率必然是有限的,利用微波诱导甲烷在催化剂上转化制C<sub>2</sub>烃<sup>[3]</sup>,由于温度很高,能量密度太大,很容易使甲烷完全裂解,生成大量积碳,C<sub>2</sub>烃的收率也较低,利用介质阻挡放电使CH<sub>4</sub>偶联<sup>[4]</sup>,能耗太大,能量利用率很低。因此,冷等离子体CH<sub>4</sub>偶联实现工业化的课题就是要在提高CH<sub>4</sub>转化率及C<sub>2</sub>烃收率的同时降低能耗,以提高能量利用率。

1999年, Tanabe Shuji 等人研究常压辉光放电甲烷偶联<sup>[5]</sup>,曾以高速自转的刀刃状转动电极与固定平板电极间产生等离子体反应区,CH<sub>4</sub>最高转化率22.5%,相应C<sub>2</sub>烃收率15.2%,并形成大量积碳,未达到预期效果。

经研究发现,在刀刃上的放电是游动式的,实际效果仍相当于尖端-平板电极辉光放电。我们设计了另一种带有多尖端的转动电极和一个固定电极构成的反应腔,所形成的环形电场与反应物气流方向垂直,并且在反应过程中几乎全部反应物连续通过放电区,甲烷转化率及C<sub>2</sub>烃收率均有较大提高。

本实验流程如图1所示。主要包括气体流量控制、转动电极控制、高压电源、数字示波器及气相色谱分析五部分。反应气体选用北京分析仪器厂生产的分析纯CH<sub>4</sub>( > 99.9% )及天津四十六所生产的H<sub>2</sub>( > 99% )。反应气体流量通过D07系列质量流量控制器,并由D08-4C/ZM型流量显示仪显示。天津大学机械学院研制的高压电源工作频率20 kHz,最大输出功率300 W(300 W连续可调)。反应气体分两路经质量流量计显示流量后混合进入反应器。反应器内多尖端旋转电极经密封装置连接D-7401型10级转速马达(天津华兴科学仪器厂生产)。转动及固定电极均为金属钛。当通以交流高压电达到气体击穿电压时,垂直于电场

\* 中国石化总公司科技发展基金资助项目(X500005) 国家自然科学基金资助项目(29776037)

\*\* 通讯联系人, Email: jean@tju.edu.cn

收稿日期: 2001-07-02。

方向的反应气体在两极之间形成环形等离子体反应区。以 Tectronix 公司生产的高压探头 (P6015A) 接于高压电极端, 并引入 Tectronix 公司生产的数字示波器 (TDS-210) 显示电压值。电流探测采用在接地电极端串联一个  $1\text{ k}\Omega$  的电阻, 以南开大学电子仪器厂生产的 DA16B 型毫伏表测其两端电压值并求取电流值。反应尾气经六通阀取样, 用上海分析仪器厂生产的 102 型气相色谱仪作 TCD 在线分析, 使用 GDX-502 色谱柱 (不锈钢盘管  $\phi 2 \times 4000$ ) 以及 C-R3A 型色谱数据处理器给出色谱图。色谱操作条件: 载气  $\text{H}_2$  ( $>99\%$ ) 柱前压  $1.5\text{ kPa}$ , 桥电流

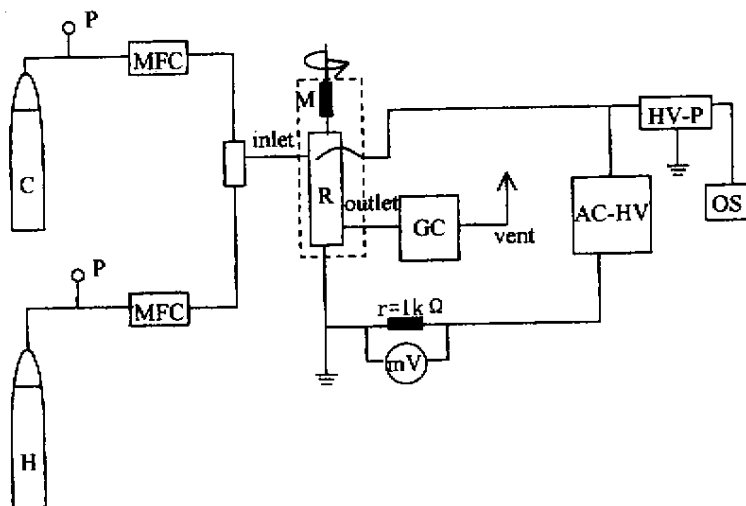


图1 旋转电极辉光放电  $\text{CH}_4$  偶联实验流程

虚线框: 电磁屏蔽罩; C:  $\text{CH}_4$  气体钢瓶; H:  $\text{H}_2$  气钢瓶; P: 压力计; MFC: 数字式质量流量计; R: 反应器; M: 马达; HV-P: 高压探头; GC: 气相色谱; OS: 数字式示波器; AC-HV: 交流高压电源。

Fig. 1 The experimental flow diagram for the glow discharge reactor with rotating poly-tip electrodes

Line of dashes, electromagnetic shield; C:  $\text{CH}_4$  tank; H:  $\text{H}_2$  tank; P: pressure gauge; MFC: digital mass flow controller; R: reactor; M: motor; HV-P: high voltage probe; GC: gas chromatograph; OS: digital oscilloscope; AC-HV: A.C. high voltage power supply.

150 mA, 柱温及检测温度 313 K。实验所考察的主要参数分别按下式计算<sup>[1]</sup>:

$$X_{\text{CH}_4}(\%) = \left(1 - \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CH}_4}^0}\right) \times 100$$

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

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

$$(i = \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6)$$

其中,  $n_{\text{CH}_4}^0$  为反应前  $\text{CH}_4$  的摩尔数;  $n_{\text{CH}_4}$  为反应后  $\text{CH}_4$  的摩尔数;  $n_i$  为各  $\text{C}_2$  烃产物的摩尔数;  $S_i$  为各  $\text{C}_2$  烃产物的选择性;  $Y_i$  为各  $\text{C}_2$  烃产物的单程收率。反应尾气通过皂气流量计测量后放空。

本实验在常压条件下观察到辉光放电等离子体形成环形反应区,如图2所示。

从图2和表1可见,本实验用旋转电极形成的等离子体反应区呈一片均匀明亮的辉光。由于反应物气体须全部通过放电区,能量利用率较高,甲烷转化率及碳二烃单程收率与当前国际同类研究结果<sup>[5]</sup>相比均有明显提高,在大于1h的长时间反应不积碳的情况下,甲烷转化率达56.1%。本实验乙炔选择性很高,并且随放电能量的增加,乙炔选择性提高。本实验结果仅为初步探索,有希望在此基础上调节各反应器、电极工艺参数以及放电参量而继续向工业化迈进,对旋转电场的物理性质也可作相应的探讨,因此本研究具有明显的学术与应用前景。



图2 旋转电场辉光放电冷等离子体

Fig.2 Circular cold-plasma formed by glow discharge with rotating poly-tip electrodes

表1 旋转电场放电参量对CH<sub>4</sub>偶联的影响

Table 1 Effects of discharge parameters of the electric field with rotating poly-tip electrode on coupling of methane

Power consumption(PS)		Discharge power			Y <sub>C<sub>2</sub></sub> / %			X <sub>CH<sub>4</sub></sub> / %
Voltage/V	Current/A	Voltage/V		Current/mA	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
		Versus peak	rms					
36	0.7	4120	794	9.2	17.4	3.6	0.8	27.9
40	0.8	4880	856	10.8	26.6	3.7	0.4	42.6
52	1.0	6160	1010	14.0	38.9	3.5	0.2	62.3

Electrodes :Ti. Reactants : molar ratio of feed flow of CH<sub>4</sub>H<sub>2</sub> = 11

## 参 考 文 献

- [1] Zhu Aimin(朱爱民), Gong Weimin(宫为民), Zhang Xiuling(张秀铃), et al. . *Science in China B* (中国科学 B), 2000, **43** : 208
- [2] Abdulathim Marafee, Liu Changjun, Xu Genhui, et al. . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36** : 632
- [3] Kopytko N, Baronnet F. *Can. J. Chem.*, 1998, **76** : 1875
- [4] Thanyachotpaiboon K, Chavadej S, Caldwell T A, et al. . *AIChE Journal.*, 1998, **44** : 2252
- [5] Tanabe shuji, Okitsu Kenji, Matsumoto Hiroshige, et al. . *Nagasaki Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku.*, 1999, **29**(53) : 329

## Study on Coupling of Methane in Glow – discharge Reactor with Rotating poly-tip Electrodes<sup>\*</sup>

Cui Jinhua<sup>a</sup>, Xu Genhui<sup>a\*\*</sup>, Wang Jiabin<sup>b</sup>

( *a. The State Key Laboratory of C<sub>1</sub> Chemical Techniques,*

*b. Department of Physics, Tianjin University, Tianjin 300072* )

**Abstract** Coupling of methane in the presence of hydrogen to C<sub>2</sub> hydrocarbons operated at atmospheric pressure in order to evaluate a newly – developed plasma reactor with rotating poly-tip electrodes, in which circular glow discharge plasma zone between a stator and a rotor with poly-tip electrodes is vertical to the way of the stream of flowing reactants. No substantial amount of carbon formation was observed on the surface of the electrodes after a long period of the reaction( > 1 h ) when the molar ratio of feed flow of CH<sub>4</sub>H<sub>2</sub> is 11 and the A.C. glow discharge at 20 kHz, input power of 856 W ( rms ). C<sub>2</sub> hydrocarbons single pass yield is 42.6%, in which C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 38.9% and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 3.5% respectively, with 62.3% methane conversion but with carbon formation when input power is 1010 W ( rms ).

**Key words** Coupling of methane, Glow discharge, Rotating poly-tip electrodes

\* Project supported by Science and Technology Development Foundation from the National Petrochemical Corporation of China( No. X500005 ) and by the National Natural Science Foundation of China( 29776037 ).

\*\* To whom correspondence should be addressed, Email : jean@tju.edu.cn.