

甲烷和氮气在强电场放电下的转化研究

詹科萍 白敏冬 高洪辉

(大连海事大学环境工程研究所, 大连, 116026)

摘要: 随着石油资源的日益短缺, 天然气将成为世界能源的重要支柱之一, 甲烷是天然气的主要成分。利用强电场电离放电技术把 CH_4 和 N_2 转化成附加值更高的化工产品, 具有重要的研究价值和学术意义。本文在常温、常压、无催化剂条件下, 利用介质阻挡强电离放电方法对 CH_4 和 N_2 的合成效果进行了实验研究。通过改变气体的放电电压、停留时间、体积比等参数, 考察了其对反应效果的影响规律。生成产物有 NH_3 、 C_2 烃、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、 H_2 和液体燃料油等。合成氨的浓度达到 8000ppm, 甲烷转化率达到 57%。收集到的燃料油中含有吡咯、2-甲基-1,4-戊二烯等 8 种主要物质, 其中含有重要的医药原料及其中间体、香料等高附加值产品。

关键词: 强电场电离放电 等离子体合成 介质阻挡放电 合成氨 合成燃料油

Synthesis conversion of methane and nitrogen by the DBD discharge

Zhan Keping, Bai Mindong, Gao Honghui

Abstract: The natural gas is more important energy in the world for the oil has being dried up. Methane is the mostly component. CH_4 and N_2 synthesize the valuable chemical by the DBD discharge. Observe and study the rule of the reaction through changing discharge voltage, settling time, gas ratio ,etc. The production include NH_3 , ethylene, propane, butane, hydrogen and fuel. The most concentration of synthetical ammonia is 8000ppm, and the most conversion of methane is 57%. The fuel production include pyrrole, 2-cymene-1,4-amyl alkene, etc.

1.引言

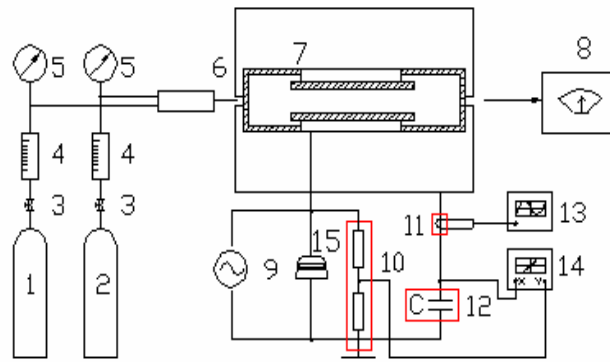
天然气是优质、高效、清洁的能源, 也是石油化学工业宝贵的原料。截至 1998 年底, 全国累计探明天然气地质储量近 $2.0 \times 10^{12} \text{m}^3$, 累计天然气可采储量达 $1.24 \times 10^{12} \text{m}^3$ ^[1]。随着石油资源的日趋短缺, 加之环境保护要求日益严格, 天然气将成为世界能源的重要支柱之一。甲烷作为天然气的主要成分, 其开发研究已有百年的历史, 主要有甲烷的间接氧化制合成气^[2-5], 再由合成气制成甲醇^[6]、汽油等液体燃料和合成氨; 甲烷氧化^[7]/氢化偶联制 C_2 、 C_3 化合物^[8-10]及芳构化; 甲烷催化氧化制含氧化物等。尽管甲烷的催化氧化研究已经做了不少的工作, 但仍难以实现高选择性条件下的较高转化率, 因此离工业化应用还有一定的距离。非平衡等离子体可突破热力学平衡的限制, 实现甲烷的“超平衡”转化, 近年来其应用于甲烷转化的研究日益活跃。早期的低压微波等离

子体甲烷转化获得产物主要为碳二烃^[11-13]，由于在低气压下操作，无法实现大规模工业化生产，且激发微波等离子体需要的能量高，所以生产能力很低，能耗也较大。在大气压条件下，通过电晕放电、介质阻挡放电实现甲烷转化，增加了甲烷的转化率，但同时也降低了烃类产品的选择性，与催化剂的协同作用虽可提高甲烷转化率和 C₂H₄/C₂H₆ 及 CO/CO₂ 的比例，但存在着所添加催化剂耗能大、中毒以及难置入放电间隙等难题。因此，开发利用由天然气高转化率生成合成气体及液体燃料的研究，具有重要的学术价值及经济意义。本文研究了甲烷和氮气在强电场放电条件下，不使用催化剂、吸收剂，一次合成了高浓度的 NH₃ (8000ppm)、液体燃料等化工原料，甲烷的转化率高达 57%。

2.实验

2.1 实验装置及方法

实验在常温常压条件下进行，实验系统如图 1 所示^[14]。将原料气体 CH₄ (纯度为 99.99%) 和 N₂ (纯度为 99.999%) 按一定的配比和流量经气体混合装置，混合均匀后通入介质阻挡放电反应器中，接通高频高压电源进行强电场电离放电。通过图 1 中的 10 和 11 设备来改变电压及电流，研究在不同的放电情况下甲烷转化及气体的合成。反应后气体通过设备 8 进行检测分析。



1 氮气瓶； 2 甲烷气瓶； 3 阀； 4 流量计； 5 压力计； 6 气体混合装置； 7 介质阻挡放电装置； 8 红外分析仪及气相色谱仪； 9 电源； 10 高压脉冲分压器； 11 电流传感器； 12 测量电容； 13、14 数字存储示波器； 15 静电电压表

图 1 强电场电离放电 CH₄ 与 N₂ 合成实验装置图

2.2 检测仪器

反应系统的电参数由 DS—8608A 数字存储示波器在线测定。反应后气体用 HP4890

气相色谱仪分析，PORAPAK N 80/100 色谱柱， CH_4 、 C_2 烃、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 用FID检测器（柱温 60°C ，进样器温度 80°C ，检测器温度 250°C ）， H_2 和 NH_3 用TCD检测器。燃料油用丙酮溶解，溶液用GC/MS（HP5890/5972）检测作定性分析。实验过程中用GXH—105红外线分析仪对生成的 NH_3 的浓度进行在线检测。

3.结果与讨论

3.1 激励电压的影响

通过改变激励电压（ $\text{CH}_4/\text{N}_2=3:1$ 、放电间隙为 0.47mm 、气体总流量 $Q=0.5\text{L}/\text{min}$ 、放电频率为 10.30kHz ），研究对 CH_4 转化率及合成 NH_3 浓度的影响。实验结果如图2所示，激励电压从 1400V - 2200V 的变化过程中， NH_3 的浓度和 CH_4 的转化率都随电压的升高而相应的增大。其中，合成氨的浓度从 3600ppm 增长到 7000ppm ；甲烷的转化率为 45.5% 增长到 57% 。可以看出，增大介质阻挡放电反应器的激励电压，使得放电电场强度增大，电子获得高能量，更多的 N_2 和 CH_4 分子被电离离解，合成 NH_3 和有机化合物。因此，合成氨的浓度与甲烷转化率不断增加。

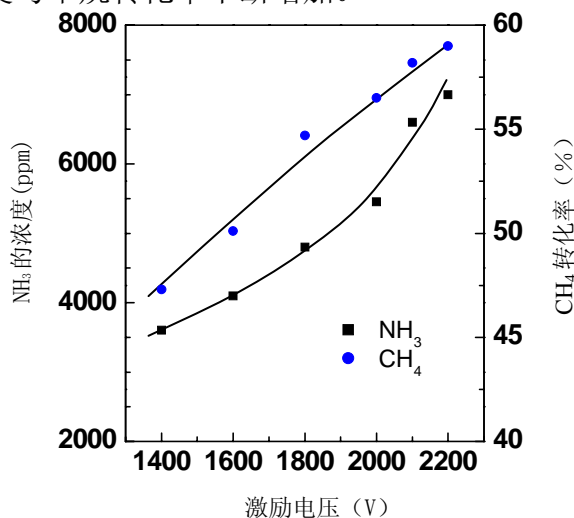


图2 激励电压对 NH_3 浓度和 CH_4 转化率的影响

3.2 单位面积放电功率的影响

实验过程中用DS—8608A数字存储示波器，采用电荷电压法在线测定发生器消耗的功率。对发生器施加不同的功率（ $\text{CH}_4/\text{N}_2=3:1$ ， $Q=0.5\text{L}/\text{min}$ ，发生器间隙 0.47mm ，放电面积 352cm^2 ，放电频率为 10.30kHz ），观察单位功率的变化对实验结果的影响。实验结果如图3所示，增大单位功率使 NH_3 的浓度和 CH_4 的转化率都随之增大。随着单位面积放

电功率的增加，有更多的 N_2 和 CH_4 气体分子被电离分解成活性粒子。单位功率从 $0.16W/cm^2$ 升高到 $0.87W/cm^2$ 的过程中，两条曲线均呈显著上升趋势。当单位放电功率继续升高时，生成的 NH_3 的浓度与甲烷转化率的变化趋于平缓。

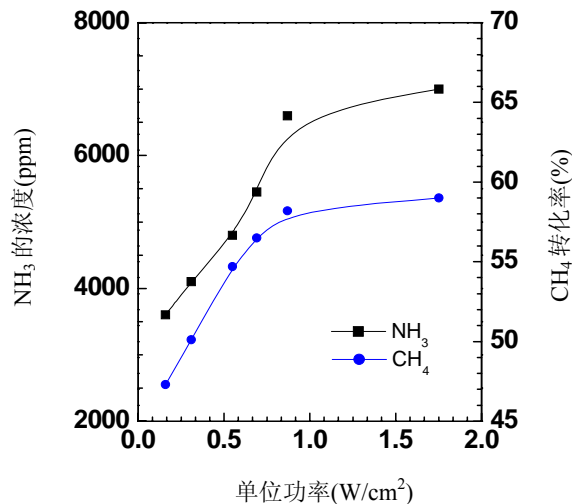


图3 单位功率对 NH_3 浓度和 CH_4 转化率的影响

3.3 CH_4/N_2 体积比的影响

控制原料气体总量为 $0.5L/min$ 不变，通入 $0.47mm$ 间隙的等离子体发生器，外加电压 $2200V$ ，放电频率 $10.30kHz$ 。从图4我们可以看出，当体积比从 $1/4$ 增加到 $1/2$ 的过程中， CH_4 的转化率呈显著上升，随后这种变化趋缓，在体积比为3时达到最大值 57% 。随着体积比的再增加， CH_4 的转化率稍有下降。对于合成 NH_3 浓度，当体积比从 $1/4$ 增加到2的过程中， NH_3 浓度增长幅度很大，当体积比变为3是 NH_3 浓度达到最大，为 $7000ppm$ 。 N_2 分子的解离能为 $9.176eV^{[15]}$ ($N_2 \rightarrow N+N, E=9.176eV$)，甲烷分子中每一个C-H键的解离能都较低^[15] ($CH_4 \rightarrow CH_3+H, E_1=4.15eV$; $CH_3 \rightarrow CH_2+H, E_2=4.16eV$; $CH_2 \rightarrow CH+H, E_3=4.16eV$; $CH \rightarrow C+H, E_4=3.15eV$)，在等离子体中由于电子能量具有较宽的能量分布，电子平均能量完全能够实现对反应物分子的活化。被活化的 N_2 分子比电子有更大的碰撞截面，在碰撞和交换能量过程中有利于 CH_4 的转化。起初 (CH_4/N_2 体积比从 $1/4 \sim 2$) N_2 的气体组分太大，能量大部分被 N_2 分子吸收，甲烷分子解离的少，甲烷转化程度不高。而在 CH_4/N_2 体积比为 $3 \sim 5$ 时， N_2 分子的比例低，被活化的 N_2 分子少， N_2 分子和 CH_4 分子之间发生非弹性碰撞的机会减少， CH_4 分子解离较少。在 CH_4/N_2 体积比为3时， CH_4 的转化率达到最高，此时 CH_4 与 N_2 的比例，使得 N_2 活化促进 CH_4 解离达到最好效果。 NH_3 浓度随 CH_4/N_2 体积比的增大而升高， CH_4/N_2 值较小时， N_2 分子的比例太大，电场施加的能

量大部分使N₂分子激发活化成N₂^{*}，随着CH₄/N₂的增大，N₂分子被解离形成N^{*}的程度提高，使N^{*}与CH₄解离生成的H^{*}结合生成NH₃。

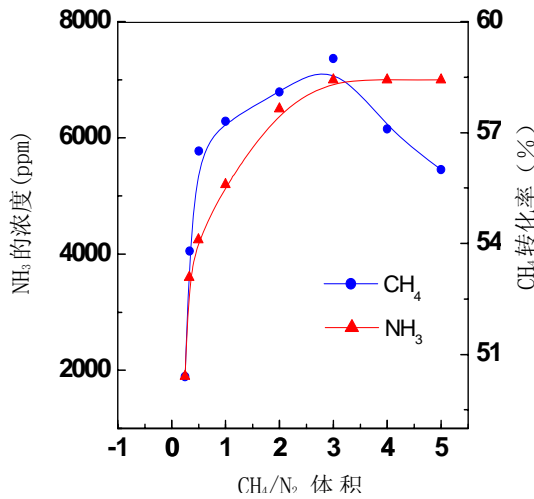


图 4 CH₄/N₂ 体积比对 NH₃ 浓度和 CH₄ 转化率的影响

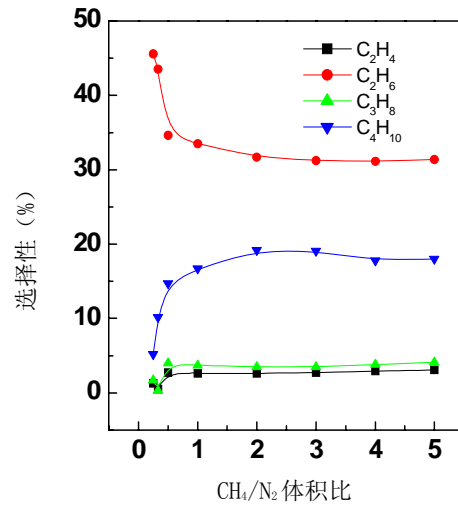


图 5 CH₄/N₂ 体积比对气态烃产物收率的影响

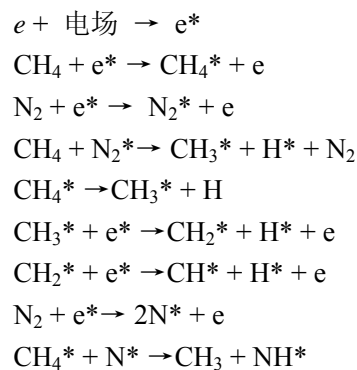
介质阻挡放电甲烷转化的实验中，产物气态烃中绝大多数为烷烃^[16]，不饱和烃的量较少。从图5中可以看出，实验过程中乙烷的选择性最高，乙烯的选择性最小。由于丁烷的分子量较大，所以丁烷的选择性（质量选择性）大于丙烷。

3.4 合成液体燃料

在实验过程中，我们在发生器出口管路中收集到深棕色油状粘稠物质。经过气相色谱和质谱分析合成产物，产物中含有吡咯、2-甲基-1,4-戊二烯、2-吡啶等液体燃料。

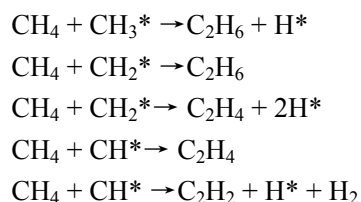
4. 反应机理探讨:

CH₄ 中的 C-H 键在高能量密度区裂解形成 CH₃^{*}，CH₂^{*}，CH^{*}，H^{*} 和 C:

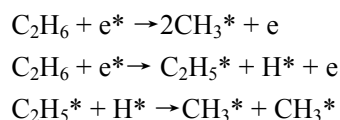


反应过程中甲烷的转化率最高位 57%，可知在反应区解离的甲烷分子较少，生成的自由基数目有限，自由基之间发生碰撞的概率很小，碳二烃生成主要是少量自由基和大

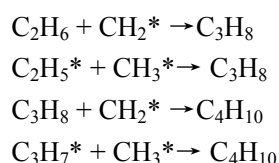
部分未解离的甲烷分子之间的非弹性碰撞进行的。其可能的过程为：



未能及时移出放电区产物碳二烃还可能继续发生离解连串反应：



碳三、碳四烃的可能形成过程：



5. 结论：

通过本实验研究，在强电离放电条件下甲烷与氮气进行合成，甲烷达到高转化率，最高达 57%。并一次合成高浓度的 NH_3 ，最高浓度达 8000ppm。同时合成 C_2 烃、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、 H_2 和液体燃料油。气态烃以乙烷为主，液体燃料的收率达 20%。研究结果表明，合成氨的浓度达到较高的水平，合成的 C_2 烃、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 也是有用的化工原料及液体燃料。

参考文献：

- [1] Campbell C J. Worldwide look at reserves and production. Oil Gas J,1997,95(25):42~43
- [2] 李明伟, 刘昌俊, 许根慧. 冷等离子体作用下 CH_4 - CO_2 转化制合成气. 应用化学.2000,17:593
- [3] 姜涛, 李明伟, 李阳. 无声放电和电晕放电转化温室气体比较研究. 天津大学学报.2002,35:19
- [4] Liu C J, Mallinson R G, Lobban L L. Nonoxidative methane conversion to acetylene over zeolite in a low temperature plasma[J]. J of Catalysis, 1998,179:326~334
- [5] 徐占林, 毕颖丽, 甄开吉. 甲烷催化二氧化碳重整制合成气反应研究进展. 化学进展.2000,12:121~130
- [6] Zhou L M, Xue B, Kogelschatz U, et al. Partial oxidation of methane to methanol with oxygen or air in a nonequilibrium discharge plasma[J].Plasma Chem. Plasma Proc,1998,18:375~393
- [7] LARKIN D W, CALDWELL T A, LOBBAN L. Carbon pathways, CO_2 utilization and in situ product removal in low-temperature plasma methane conversion to methanol[J]. Energy and Fuel,1998,12(4):740~746

- [8] Oumghar A, Legrand J C , Doamy A M, et al. *Plasma Chem Plasma Process*, 1994,14(3):229~249
- [9] Liu C J, Marafee, Bobby A H, et al. *Ind Eng Chem Res*, 1996,35(10):3295
- [10] 王保伟, 许根慧, 刘昌俊. 电促进甲烷偶联合成碳二烃研究进展,2001,4:14~18
- [11] Onoe K , Fujie A ,Yamaguchi T , Hatano Y. Selective Synthesis of Acetylene from Methane by Microwave Plasma Reactions. *Fuel* , 1997, 76(3): 281-282
- [12] Steven L Suib , Richard P Zenger. A Direct Continuous Low power Catalytic Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons *via* Microwave Plasmas. *J. Catal .*, 1993, 139: 383-391
- [13] Huang Jian, Steven L Suib. Dimerization of Methane Through Microwave Plasma. *J. Phys. Chem. ,* 1993, 97(37) :9403-9407
- [14] 王燕,赵艳辉,白希尧,张芝涛.DBD等离子体及其应用技术的发展.自然杂志,2002,24(5):277-282
- [15] 陈栋梁, 李庆, 于作龙等. 甲烷与氮气在微波等离子体下的转化研究. *天然气化工*, 2000, 25: 28-33
- [16] Zou Jijun, Li Yang, Zhang Yueping, Liu Changjun. Product Distribution of Conversions of Methane and Dioxide Using Dielectric Barrier Discharge. *ActaPhys12Chim. Sin.* ,2002, 18(8): 759-763