

热等离子体重整天然气和二氧化碳 制合成气实验研究^{*}

兰天石 冉 祎 龙华丽 王彧婕 印永祥

(四川大学化工学院)

兰天石等.热等离子体重整天然气和二氧化碳制合成气实验研究.天然气工业,2007,27(5):129-132.

摘 要 常压下利用 15 kW 的实验室装置,进行了天然气和二氧化碳在氢等离子体射流作用下重整制合成气的实验。考察输入功率、原料气流量和甲烷与二氧化碳的配比对反应转化率、选择性的影响。结果表明:转化率主要由输入功率和原料气流量决定,产品的选择性与原料气的配比密切相关。如在等离子体输入功率 8.5 kW,原料气进量 1.3 m³/h,原料配比 CH₄/CO₂ 为 4:6 条件下,甲烷转化率为 87.98%,二氧化碳的转化率 84.34%,一氧化碳的选择性 82.27%,能量产率达到 1.63 mmol/kJ。与电晕放电、介质阻挡放电等离子体过程相比,热等离子体射流重整反应具有处理量大,产物单一的优点,而且能量产率较高,显示出良好的应用前景。

主题词 天然气 二氧化碳 等离子体 射流 重整 合成气

合成气是合成多种化学产品的重要中间原料。工业上制备合成气的工艺主要是水蒸气重整甲烷:



当按式(1)进行反应时,所得合成气的 H₂/CO 比为 3:1,在合成甲醇(2:1)、醋酸(1:1)、乙二醇(3:2)等一系列下游产品时 H₂/CO 比显得过高;该过程又是一个强吸热和过分消耗甲烷的反应。从理论上讲,得到 1 mol 一氧化碳,至少需要 206 kJ/mol 热量和 1 mol 甲烷,由此造成能源和资源的高效利用。由于 H₂/CO^[1]或反应控制原因^[2],国内外积极寻找开发新的合成气重整技术。

注意到反应:



在热力学上可行,而且从理论上讲,得到 1 mol 一氧化碳,仅需要 123.5 kJ/mol 热量和 0.5 mol 甲烷,比反应式(1)分别降低 40% 和 50%。因此利用反应式(2)的原理开发合成气制备新工艺已引起国内外学者巨大的兴趣。此法若获突破,作为废气而限制排放的二氧化碳不仅将成为一种巨大的碳资源,而且可能大大降低合成气工业生产对能源和天然气资源的消耗。

目前,研究方法主要是二氧化碳—甲烷催化重整和二氧化碳—甲烷等离子体重整。Green 等人^[3]在 Rh/Al₂O₃、Ir/Al₂O₃ 催化剂上研究了甲烷与二氧化碳的重整反应,二氧化碳转化率可达 91%,甲烷的转化率可达 88%。由于催化反应积炭等因素,制备抗积炭能力强、工作稳定性好的催化剂是甲烷和二氧化碳重整反应过程能否实现工业应用的关键问题。目前研究重点是寻求性价比高的活性剂、载体和助剂。

等离子体重整目前研究较多的是 DBD 放电^[4]、电晕放电^[5]、辉光放电^[6]等冷等离子体形式,用热等离子体重整的研究还鲜有报道。虽然冷等离子体重整转化率普遍达到 70% 以上,但因为处理量不大,其工业应用前景还不明显。因此,笔者采用氢气作放电气体产生等离子体射流,甲烷和二氧化碳作为反应原料气送入高温射流中,使天然气和二氧化碳在此高温射流中进行重整反应制取合成气。

一、实验装置及分析

实验的核心装置是一个最大功率为 15 kW 的热等离子体反应器,它主要由等离子体发生器和反

^{*} 本文受到国家自然科学基金项目《等离子体增强的反应机理研究》资助,批准号 10475060。本文作者还有四川大学化工学院的戴晓雁。

作者简介: 兰天石,1981 年生,硕士研究生。地址:(601165)四川省成都市。电话:13880479958。E-mail:lovely_pip@163.com

应管两部分组成(见图1)。发生器由棒状钨材料阴极和筒状水冷铜阳极构成。反应管是一金属水冷套管,内衬石墨。氩气和氢气在两电极间被等离子化,形成高温气流从阳极口喷出,并在此喷出口处送入甲烷和二氧化碳气体。通过调整放电电流可以改变热等离子体反应器的功率,同时通过调节天然气和二氧化碳的量改变反应管中的温度。甲烷和二氧化碳在反应管中反应后,在膨胀罐中膨胀降温,并由引导管引出。

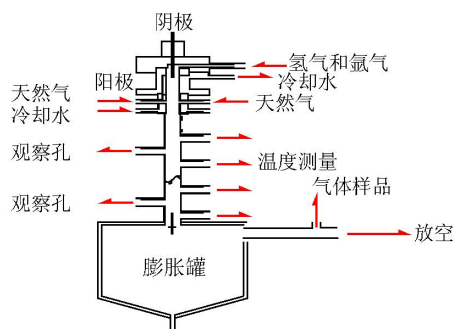


图1 等离子体反应器示意图

实验使用CNG罐装气,其组分的体积百分比为:甲烷99.5%、乙烷0.5%;二氧化碳罐装气组分:二氧化碳98.5%、其他1.5%。

产物的取样分析在引导管尾部,分析设备是上海分析仪器厂生产的102 G气相色谱仪,以氩气为载气,固定相为TDX-01(0115~0119 mm),柱长200×4 mm,柱温120℃,热导电流120 mA,热导池温度130℃,柱后流速25 ml/min,柱前压0.11 MPa。气相色谱分析方法采用面积外标法。实验流程见图2。

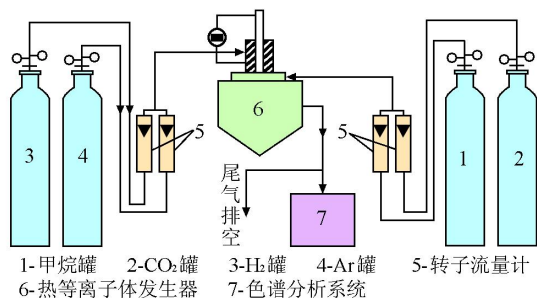


图2 为热等离子体射流制备合成气流程图

气相色谱仪分析给出的成分为 CH_4 、 CO_2 、 CO 、 H_2 ,以及各成分的质量百分比浓度。由于气相色谱载气为氩气,因此放电使用的氩气不能被检测,在本实验中,由于无氩化物生成,数据分析中以氩气的进气质量为参照物,给出下列各量。

$$\Delta M_{\text{CH}_4} = M_{\text{CH}_4} - P_{\text{CH}_4} M_{\text{Ar}} / P_{\text{Ar}} \quad (3)$$

$$\Delta M_{\text{CO}_2} = M_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2} M_{\text{Ar}} / P_{\text{Ar}} \quad (4)$$

$$\Delta M_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} M_{\text{Ar}} / P_{\text{Ar}} - M_{\text{CO}_2} \quad (5)$$

$$\Delta M_{\text{CO}} = P_{\text{CO}} M_{\text{Ar}} / P_{\text{Ar}} \quad (6)$$

式中: M_{CH_4} 、 M_{CO_2} 分别为甲烷和二氧化碳单位时间的进气质量; P_{CO_2} 、 P_{CO} 、 P_{H_2} 、 P_{CH_4} 、 P_{Ar} 分别为气相色谱仪测出的甲烷与二氧化碳反应后 CO_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 、 Ar 的质量百分数,其中 $P_{\text{Ar}} = 1 - (P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_4} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2})$; ΔM_{CH_4} 、 ΔM_{CO_2} 、 ΔM_{H_2} 、 ΔM_{CO} 分别为单位时间内甲烷和二氧化碳的转化量、氢气和一氧化碳的产量。另外,甲烷的转化率,各种产品的收率及选择性均按俗成约定。

二、甲烷和二氧化碳重整制合成气

1. 原料配比的影响

固定热等离子射流的输出功率为10 kW,同时固定等离子射流发生气氢气以及氩气的流量,改变天然气和二氧化碳的配比使总量保持为 1.67 m^3 ,反应结果示于图3。

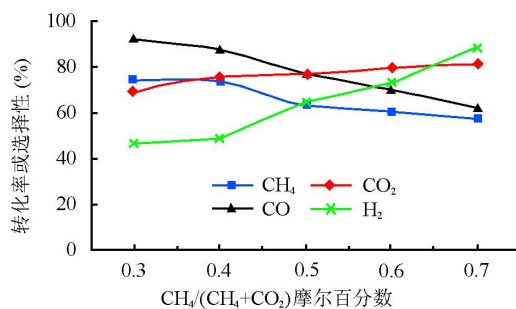


图3 CH_4/CO_2 (摩尔比)对 CH_4 和 CO_2 的转化率及 H_2 与 CO 的选择性的影响

图3表明,在保持原料气体总流量不变的情况下,随着原料中甲烷含量增加,甲烷转化率降低,二氧化碳转化率增加,氢气的选择性提高,一氧化碳的选择性降低。转化率随甲烷含量的变化符合热力学计算结果^[7]。选择性的变化可以这样理解:①随着甲烷含量增加,使甲烷裂解的H数目增加,另一方面,二氧化碳含量降低,使二氧化碳裂解提供的氧原子数目减少,两者共同作用的结果使水难以生成,导致氢的选择性增加;②热力学计算结果表明,甲烷在温度为1000~2000 K下的裂解产物是碳和氢气,较多的甲烷裂解产生较多的炭黑,同样由于二氧化碳含量降低,使二氧化碳裂解提供的氧原子数目减少, $\text{C}+\text{O}=\text{CO}$ 反应量减少,产物中一氧化碳的选择性降低,有积炭现象出现。需要说明的是,热等离子体

二氧化碳—甲烷重整实验结果表明,即使反应过程出现积炭,对实验的稳定进行不会带来太大的影响。

通过上述分析,我们认为热等离子体作用下二氧化碳—甲烷重整制合成气反应的机制为:在等离子体射流中甲烷裂解为炭黑和氢气,二氧化碳裂解为一氧化碳和氧,然后炭黑和氢气相互争夺氧,生成一氧化碳和水。

2.原料气流量的影响

保持等离子射流发生气氢气及氩气的流量,放电功率 8.5 kW,原料气甲烷含量 40%,改变原料气的总流量,反应结果如图 4 所示。

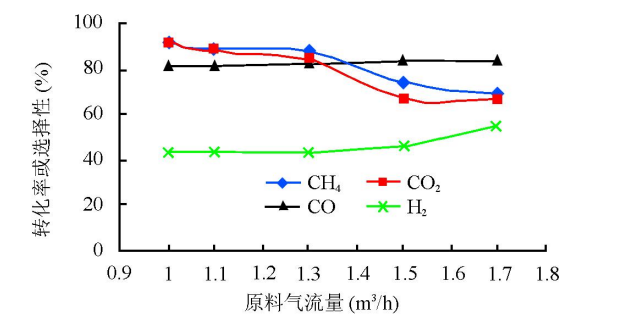


图 4 原料气流量变化对 CH₄ 和 CO₂ 的转化率及 H₂ 与 CO 的选择性的影响

图 4 表明,随着原料气总流量增加,甲烷和二氧化碳的转化率均随之下降,一氧化碳的选择性基本不变,但氢气的选择性有所增加。转化率降低是由于在输入功率一定的情况下,随着原料气总流量的增加,提供给单位原料体积的平均能量降低,反应空间的温度降低所致;而选择性的变化趋势表明,与 C + O = CO 比较, H₂ + O = H₂O 的反应对温度更敏感。

3.功率的影响

保持等离子射流发生气氢气及氩气的流量,原料气甲烷含量 40%,原料气的总流量 1.7 m³/h,改变放电功率,反应结果如图 5 所示。

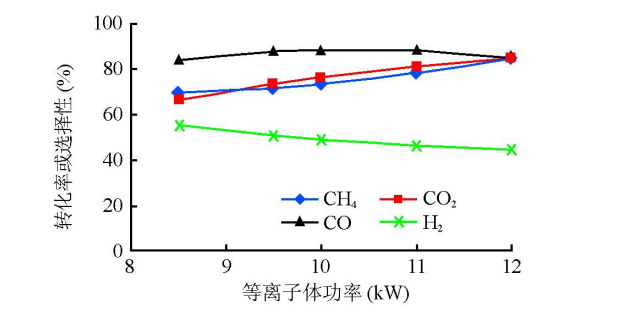


图 5 等离子体功率对 CH₄ 和 CO₂ 的转化率及 H₂ 与 CO 的选择性的影响

图 5 表明,随着输入功率的增加,导致反应空间的能量密度和温度增加,其直接的结果与图 4 一样,致使甲烷和二氧化碳的转化率增大,一氧化碳的选择性基本不变,氢气的选择性有所降低。比较图 4 可以推断,反应空间的温度对氢气和一氧化碳的选择性影响不大,而 CH₄/CO₂ (摩尔比)才是影响选择性的主要因素。

4.能耗分析

能量产率(或转化能力),即单位能量下原料中甲烷和二氧化碳的总摩尔转化量,代表了工艺的能耗水平。

能量产率 =
$$\frac{(F_{CH_4} X_{CH_4} + F_{CO_2} X_{CO_2}) \times 10^6}{22.4 \times 3600 P}$$

式中: F_{CH_4} 为原料中甲烷流量, m³/h; F_{CO_2} 为原料中二氧化碳流量, m³/h; X_{CH_4} 为甲烷转化率; X_{CO_2} 为二氧化碳转化率; P 为输入功率, kW。能量产率的单位为 mmol/kJ。

保持等离子射流发生气氢气及氩气的流量,放电功率 8.5 kW,原料气甲烷含量 40%,改变原料气的总流量,能量产率与流量的关系如图 6。

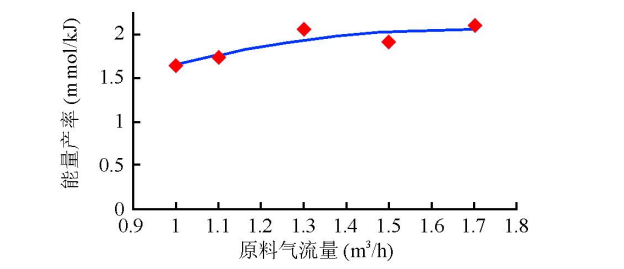


图 6 原料气对能量产率的影响图

图 6 表明,随着原料气总流量的增加,反应的能量产率随之增大,考虑到反应的单程转化率降低,宜采用 1.3 m³/h 流量。为了比较本实验结果,表 1 给出了不同的放电形式重整甲烷、二氧化碳制合成气的能量产率。

三、结 论

对天然气和二氧化碳重整制备合成气实验的分析,关键是看目标产物的产率、选择性和单一性。

(1)用热等离子射流重整甲烷—二氧化碳制合成气可实现较高的转化率和能量产率,并且副产物仅是少量的水,无 C₂ 烃生成。

(2)甲烷和二氧化碳的单程转化率随输入功率增大,但能量产率有所降低;甲烷和二氧化碳的单程转化率随反应原料气流量的增大而减小,但能量产

表 1 不同放电形式重整甲烷、二氧化碳制合成气的转化率、选择性和能量产率表

等离子体类型	反应气体	流量 (mL/min)	功率 (W)	转化率(%)		选择性(%)			转化能力 (mmol/kJ)
				CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	
脉冲电晕放电 ^[8]	CH ₄ +CO ₂	25	42	63.7	60.2	11.8	0.69	62.6	0.26
直流电晕放电 ^[9]	CH ₄ +CO ₂	60	50	36.0	26.6			80.9	0.75
介质阻挡放电 ^[10]	CH ₄ +CO ₂	500	500	40	20			88.5	0.18
介质阻挡放电 ^[11]	CH ₄ +CO ₂	150	500	64.3	55.4	1.2	1.2	33.3	0.13
热等离子体射流	CH ₄ +CO ₂	21666	8500	87.9	84.3				1.628

率有所上升。

(3)产物中一氧化碳选择性不随功率、流量改变而变化,仅与原料配比有关,氢气的选择性与反应温度和原料配比有关,并随温度升高而有所降低。

(4)综合考虑各种因素,反应的适宜条件如下:CH₄/CO₂(摩尔比)为4/6、原料气总流量1.3 m³/h及功率8.5 kW;此时,甲烷和二氧化碳的转化率分别为87.98%和84.34%,一氧化碳和氢气的选择性分别为82.27%和43.48%,能量产率为1.63 mmol/kJ。

参 考 文 献

[1] MARK E D. The Fischer-Tropsch Process: 1950-2000 [J]. Catalysis Today, 2002, 71: 227-241.

[2] HUFF M, TORNIAINEN P W, SCHMIDT L D. Partial oxidation of alkanes over noble metal coated monoliths [J]. Catalysis Today, 1994, 21(1): 113-128.

[3] ASHCROFT A T, CHEETHAM A K, GREEN M L H, et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide[J]. Nature, 1991, 352(11): 225-226.

[4] JI-JUN ZOU, YUE-PING ZHANG, CHANG-JUN LIU, et al. Starch-enhanced synthesis of oxygenates from methane and carbon dioxide using dielectric- barrier dis-

charge[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003, 23(1): 69-82.

[5] 张军旗, 杨永进, 张劲松, 等. 常压、脉冲微波强化丝光等离子体作用下甲烷与二氧化碳的反应研究[J]. 化学学报, 2002, 60(11): 1973-1980.

[6] GROSS B, CRYCZ B, MIKLOSSY K. 等离子体技术[M]. 过增元, 傅维标, 译. 北京: 科学出版社, 1980: 422.

[7] 代伟. 大气压反常辉光放电下 CO₂/CH₄ 制合成气的数值模拟[D]. 四川大学, 2006.

[8] DAI B, ZHANG X L, GONG W M, et al. Study on the methane coupling under pulse corona plasma by using CO₂ as oxidant [J]. Plasma Sci Tech-nol, 2000, 2(6): 577-580.

[9] 姜涛, 李明伟, 李阳, 等. 无声放电和电晕放电转化温室气体比较研究[J]. 天津大学学报, 2002, 35(1): 19-22.

[10] ZHOU L M, XUE B, KOGELSCHATZ U, et al. Non-equilibrium plasma reforming of greenhouse gases to synthesis gas[J]. Energy & Fuels, 1998, 12(6): 1191-1199.

[11] FRIDMAN A A, RUSANOV V D. Theoretical basis of non-equilibrium near atmospheric pressure plasma chemistry[J]. Pure & Appl Chem, 1994, 66: 1267-1278.

(收稿日期 2007-04-06 编辑 赵 勤)