

等离子体射流裂解天然气制乙炔的实验^{*}

陶旭梅 代伟 陈琦 印永祥 戴晓燕

(四川大学化工学院)

陶旭梅等.等离子体射流裂解天然气制乙炔的实验.天然气工业,2006,26(4):131-134.

摘 要 利用 250 kW 的中试装置,进行了常压下将天然气在氮等离子体射流中的裂解并转化为乙炔的实验。研究目的是考察输入功率、甲烷流量和反应器结构对反应转化率、选择性的影响。结果表明:天然气在氮热等离子体中热解反应强烈,其转化率主要由输入功率和甲烷流量决定,产品的选择性亦即乙炔的收率与反应器的结构密切相关。例如,在等离子体输入功率 100 kW,甲烷进量 10 m³/h 条件下,选择适当长度的反应器,甲烷转化率可达到 97%,乙炔收率可达到 90%。分析表明,较高的乙炔选择性是由于减少了乙炔在反应器中的停留时间,从而避免了乙炔进一步的热裂解所致。

主题词 天然气 等离子体射流 裂解 乙炔 实验室试验 反应器 技术 关键

以天然气为原料生产乙炔的方法很多,但工业化的仅有部分氧化法、电弧法,等离子体射流法正在开发中^[1-3]。等离子体法一般以 H₂ 和 N₂ 作为工作气体,通过在特定电极间的电弧放电,经气体、器壁和电磁压缩后,产生等离子体高温射流(成流气),再将天然气送入高温射流中使甲烷脱氢偶联生成乙炔、乙烯等产品。等离子体射流法具有能量集中和高温高速的特点,改变天然气进气位置或进气量,可以控制起始裂解温度,从而改变其反应选择性,获得较高的单程收率。

开展等离子体射流裂解天然气制乙炔研究工作具有代表性的是位于美国爱德荷州国家工程与环境实验室(INEEL)和匹兹堡的国家能源技术实验室(NETL)^[4]。他们在 2002 年发表的最好结果是等离子体功率 60 kW,每小时裂解天然气 7.25 m³,天然气转化率 96%,乙炔收率 93%。以此计算,每生产 1 t 乙炔,消耗天然气 1550 m³,单位产品的能耗为 12.9 kW·h/kg。

在此,着重介绍了实验中观察到的影响等离子体射流裂解天然气制乙炔的几个关键因素,并对其影响机制进行初步分析。

一、基本原理

甲烷 C-H 键的平均键能高达 414 kJ/mol,是最

为稳定的烃类化合物。等离子体射流能提供上万开尔文的高温,因而为活化甲烷分子提供了一种有效的手段。因此,等离子体裂解天然气制乙炔的过程实质上是一种高温化学反应过程,可以借助热力学理论对其进行研究。图 1 是烃类的生成自由能与温度的关系图^[5]。

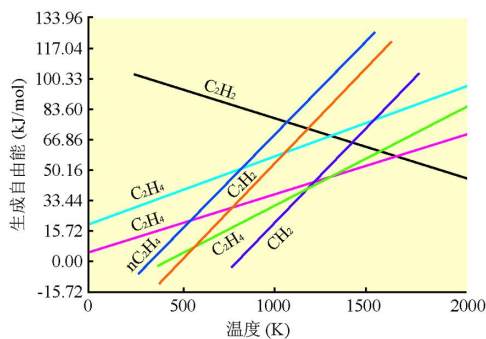


图 1 烃类物质随温度变化的生成自由能变化图

由图 1 可知,多数烃类化合物的生成自由能随温度升高而上升,但乙炔的生成自由能随温度的升高而逐渐降低。当反应温度小于 1800 K 时,多数烃类化合物的生成自由能均小于乙炔的生成自由能,但大约在 1800 K 以上后,乙炔的生成自由能就小于其他烃类化合物。这表明在高于 1800 K 后,乙炔将先于其他烃类化合物生成。这一点为碳氢体系高温化学反应中如何获得较高的乙炔选择性提供了理论依据。

^{*} 本课题受到国家自然科学基金项目(No. 10475060)资助。

作者简介:陶旭梅,女,1980 年生,硕士研究生;主要从事等离子体化工研究。地址:(610065)四川省成都市。电话:13348865689。E-mail:hyyx0675@sina.com

如图2所示,在1000~5000℃范围内碳氢体系(H/C=4)的热力学平衡^[6]计算给出了天然气在高温下转化的更直接的结果。图2表明,在1000~2500℃的温度区间,甲烷裂解的平衡产物是固相碳和氢气;在大约2000℃时,体系中开始有乙炔生成;随着温度升高,乙炔浓度增加,到3100℃时,乙炔浓度的最大值约为0.23 mol,随后又迅速减少。值得注意的是,在温度范围介于2500~5000℃之间,一直有乙炔基(C₂H)存在,并在3500℃时达到最大值0.28 mol,但此时乙炔浓度仅为0.09 mol。从图2还可以看到,在3000℃以下乙炔收率都大幅降低。因此,为了得到较高的乙炔收率,必须采取有效的急冷措施,以截断乙炔的分解,并促进乙炔基的复合。

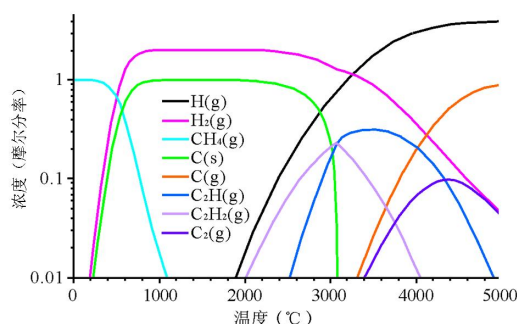


图2 H/C=4 热力学平衡图

如果考虑乙炔基获得氢原子而成为乙炔,则在 $T=3100\text{℃}$, $n_{\text{乙炔}}=0.23\text{ mol}$, $n_{\text{乙炔基}}=0.23\text{ mol}$,它们的总和达到最大值。由此从理论上得出最大的乙炔收率值:

$$\beta = \frac{(0.23+0.23) \times 24}{1 \times 12} \times 100\% = 92\% \quad (1)$$

从热力学角度分析高温下的碳氢体系,发现体系的反应产物取决于体系的温度且最佳的乙炔生成温度为3300~3600 K。由于热等离子体的高温是依靠电弧放电获取,而不是通过常规的有氧燃烧方式,这就为创造更高温度的反应环境提供了机会。

二、实验装置及方法

1. 实验装置

实验在等离子体功率为250 kW的装置上进行。该装置包括4部分:等离子体发生器、反应器、气固分离和气体分析系统。该装置每小时处理天然气10~30 m³。为了加强天然气与成流气在反应器的混合,采用了已申请专利的侧向双孔漏斗型绝热反应器。为了考察急冷对乙炔收率的影响,该反应器通道被设计为长型和短型两种分别进行实验。实验装

置和反应器概图见图3。

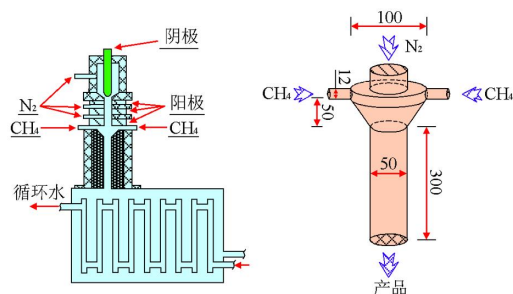


图3 等离子体反应示意图

图3为实验装置图。电弧等离子体发生系统由电源、等离子体发生器、冷却水及工作气体等部分组成。工作气体N₂在阴极和阳极间发生电弧放电,形成高温射流。这股高温射流进入下段反应器并裂解脱硫天然气得到反应气。反应气从反应器下端流入热交换器,急冷后的裂化气体经过布袋过滤器脱出碳黑后,部分送往气相色谱在线分析系统。实验表明,该等离子体发生器在累计工作约300 h后阳极烧损量不到5%,并能正常工作;阴极烧损量约为9.5%,需要更换。通过对发生器阴、阳极冷却水进出水温 and 流量的测量,发生器的热效率约为90%。

2. 分析方法

产品气体的分析采用上海分析仪器厂生产的102G气相色谱,色谱柱为不锈钢填充柱,以氢气为载气,固定相为TDK-01(80~100目),柱长200×4 mm,柱温160℃,热导电流180 mA,热导池和柱出口温度也为160℃,柱后流速70 mL,柱前压0.1 kgf/cm²。数据处理采用浙江大学生产的N-2000色谱工作站,各种气体的质量相对校正因子为:氮气0.65,甲烷0.58,二氧化碳1.18,水7.05,乙烯7.5,乙炔1.05。

实验采用的天然气组成是:甲烷95.12%,乙烷3.32%,丙烷0.53%,丁烷以上0.23%,氮气0.65%。工作气体氮气为高纯钢瓶气。计量采用空气转子流量计,并根据气体分子量和进气压力按公式(2)将转子流量计读数换算为标准立方米。

$$V = V_0 \times \sqrt{\frac{p_2^2 \times T_1^{20} \times \rho}{p_1 \times T_2 \times \rho}} \quad (2)$$

3. 数据处理

为了获得甲烷的转化率,C₂烃和碳黑的收率,通过气相色谱得到的数据进行了如下处理。装置中发生的主要反应为:



假定进入反应器的甲烷流量为 V_1 , 氮气流量为 V_2 , 则氮气质量流量为 $28V_2/22.4$ kg/h。以氮气质量为计算基准, 由气相色谱检测得尾气中氮气的质量百分含量为 a , 乙炔的质量百分含量为 α , 甲烷的质量百分含量为 α 。色谱检测结果中还有二氧化碳、乙烯等其他碳化合物, 由于含量特别少, 有关它们的计算可忽略不计, 计算简化如下:

甲烷的初始质量为: $y_1 = \frac{16V_1}{22.4}$ kg/h

反应后的气体总质量为: $y_2 = \frac{28V_2}{22.4a}$ kg/h

未反应的甲烷的质量为: $y_3 = y_2 \times a$ kg/h

反应后生成的乙炔的质量为: $y_4 = y_2 \times \alpha$ kg/h

甲烷的转化率为: $\alpha = \frac{y_1 - y_3}{y_1} \times 100\%$

乙炔的质量收率为: $\beta = \frac{y_4}{y_1} \times 100\%$

碳黑的质量收率为: $\eta = \alpha - \beta$

三、实验结果和讨论

实验选择长、短类型的反应器进行。反应器的长短决定反应物的停留时间。对给定的反应器, 可选择的工艺参数是放电功率和原料进量。图 4~6 分别给出了使用长型反应器和短型反应器的实验结果。

1. 长型反应器

(1) 放电功率的影响

实验在采用固定氮气和甲烷流量, 改变放电功

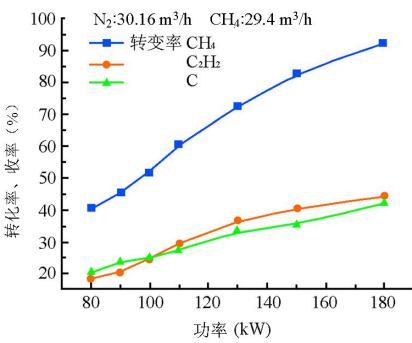


图 4 甲烷转化率、乙炔和碳黑收率随功率的变化图

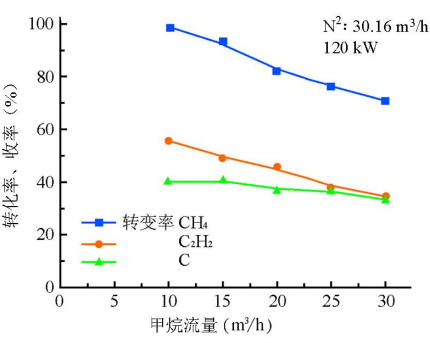


图 5 甲烷转化率、乙炔和碳黑收率随甲烷流量的变化图

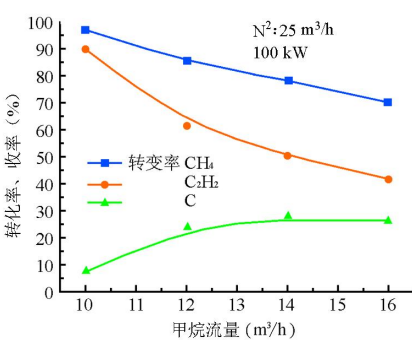


图 6 甲烷转化率、乙炔和碳黑收率随甲烷流量的变化图

率的条件下进行。表 1 中的数据均为氮气流量 30.16 m³/h, 甲烷流量 29.4 m³/h 的情况下取得的。

表 1 甲烷转化率、乙炔和碳黑收率随功率的变化表

实验编号	输入功率 (kW)	甲烷转化率 (%)	乙炔收率 (%)	碳黑收率 (%)
9425—802930	80	40.4	18.5	20.3
9430—902930	90	45.3	20.5	23.7
9450—1002930	100	51.9	24.8	24.8
9469—1102930	110	60.7	29.7	27.5
9473—1302930	130	72.4	36.6	33.4
9480—1502930	150	82.8	40.4	35.2
9490—1802930	180	92.3	44.2	42.1

在图 4 的条件下, 改变功率的实质是改变反应温度。功率越大, 反应温度越高, 反应越容易进行, 甲烷转化率呈上升趋势, 并且这一趋势基本上是线性相关。但是, 由于采用了长型反应器, 过长的停留时间使生成的乙炔可能发生裂解, 造成较高的碳黑选择性。

(2) 甲烷流量的影响

实验中, 固定氮气和放电功率, 研究甲烷流量的改变对实验结果的影响。表 2 中的数据均为保持氮气流量 30.16 m³/h 时, 等离子体放电功率 120 kW 的情况下取得的。

表 2 甲烷转化率、乙炔和碳黑收率随甲烷流量的变化表

实验编号	甲烷流量 (m ³ /h)	甲烷转化率 (%)	乙炔收率 (%)	碳黑收率 (%)
120—1030	10	99.1	55.8	40.2
120—1530	15	92.9	49.3	40.8
120—2030	20	82.3	45.4	37.1
120—2530	25	76.5	38.1	36.9
120—3030	30	70.8	34.6	33.4

在电源输入功率固定情况下,改变甲烷流量,实际上等于改变反应器中的温度。甲烷流量增加,反应器中温度降低。因此,图 5 表明随着甲烷流量的增加,甲烷转化率、乙炔收率和碳黑收率呈下降趋势,而且这一下降趋势也是线性相关的。同样,由于采用了长型反应器,过长的停留时间使生成的乙炔可能发生裂解,造成较高的碳黑选择性。

值得注意的是,在使用长型反应器的情况下,无论输入功率和甲烷流量大小,碳黑的选择性都较高,例如实验 120—1030 和 120—3030。但是两者生成碳黑的机制是不一样的。由于反应器过长,前者的乙炔生成后未能及时离开高温区而造成乙炔进一步解离形成碳黑收率较高。这种碳黑接近于乙炔碳黑,品位较高。但如果甲烷流量过量也可能出现较多的碳黑,这种碳黑主要由甲烷在较低温度下直接热裂解产生,其品位不如前者所得碳黑。关于不同情况所得碳黑的测试报告对上述结论给予了很好的支持^[7-8]。

2. 短型反应器

为了提高乙炔选择性,设计了短型反应器,以缩短反应停留时间。如图 6 所示,此举收到了明显的效果。表 3 中的数据是在等离子体功率保持 100 kW 不变,氮气流量保持 25 m³/h 条件下取得的。

表 3 甲烷转化率、乙炔和碳黑收率随甲烷流量的变化表

实验编号	甲烷流量 (m ³ /h)	甲烷转化率 (%)	乙炔收率 (%)	碳黑收率 (%)
4149—1031025	10	97.2	89.8	7.4
4151—1021225	12	85.1	61.7	23.4
4171—1031425	14	78.4	50.5	27.5
4172—1031625	16	70.1	41.7	26.3

在图 6 所取的工艺参数范围内,当甲烷流量较低时,反应器中较高的温度使反应体系达到平衡图所示的最佳工艺点(约 3100 ℃),此时乙炔的平衡浓度最高。由于采用了短型反应器,缩短了反应停留时间,使反应产物及时离开高温区,限制了乙炔产品的解离并促进了乙炔基的复合,所以大幅度地提高了乙炔选择性。随着甲烷流量的增加,反应体系的温度从平衡图所示的最佳点向左移动,此时乙炔选择性逐渐降低,碳黑选择性逐渐提高。因此,为了得到高的乙炔选择性,必须保证反应空间温度在 3000 K 左右的基础上选择反应器的长度,以保证甲烷在反应器中的停留时间。在本实验中,短型反应器长度为 300 mm,长型反应器长度为 500 mm。在表 3 给出的工作条件下,得到的最佳能耗指标为 13kW·h/kg(乙炔)。

四、结 论

(1)等离子体射流能很好的裂解甲烷,其主要裂解产品是乙炔、碳黑和氢气:①如果放电气体亦即成流流量、甲烷进料流量不变,甲烷的转化率随功率增加几乎线性增加,这是由于放电功率增加提高了反应空间的温度所致;②如果放电气体流量和放电功率不变,甲烷转化率随甲烷流量增加几乎线性降低,这是由于甲烷流量增加降低了反应空间的温度所致。

(2)在保证良好转化率的情况下,亦即选择适当的放电功率和进气流量保证反应空间适合的温度,裂解产品的选择性依赖于反应器的结构。本研究选择适当的反应器长度,得到了甲烷转化率 97%,乙炔收率 90% 的良好效果。根据对碳黑形貌的分析测试结果,初步推测这种情形下乙炔收率增加是由于使用短型反应器减少了乙炔在反应器中的停留时间,从而避免了乙炔进一步裂解。

参 考 文 献

- [1] 郭春文,戴晓雁,印永祥. 氮气和天然气流量比对等离子体射流裂解天然气制 C₂ 烃的影响[J]. 天然气工业, 2004, 24(8): 105-107.
- [2] ANDERSON R P, FINCKE J R, TAYLOR CE. Conversion of natural gas to liquids via acetylene as an intermediate[J]. Fuel, 2002, 81(7): 909-925.
- [3] 尚书勇,印永祥,李娟,等. 热等离子体共裂解天然气和煤合成 C₂H₂ 和 C₂H₄[J]. 化工学报, 2004, 55(8): 1380-1383.
- [4] FINCKE J R, ANDERSON R P, HYDE T. Plasma thermal conversion to acetylene[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2002, 22(1): 105-136.
- [5] BAYMOND F, JOHN IWASYK. Reaction between elemental carbon and hydrogen at temperatures above 2800K [J]. I&EC Process Design and development, 1962, 169(3): 176.
- [6] PLOOSTER M N B. Carbon-hydrogen-acetylene equilibrium at high temperatures[J]. J Chem Phys, 1959, 66(31): 72.
- [7] FINCKE J R, ANDERSON R P, HYDE T. Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002, 41(6): 1425-1435.
- [8] 罗义文,漆继红,唐聪明,等. 等离子体裂解天然气制纳米碳黑和乙炔[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 733-735.

(修改回稿日期 2006-02-23 编辑 居维清)