

文章编号: 0253-2409(2016)02-0192-09

旋转滑动弧氩等离子体裂解甲烷制氢

张 浩, 朱凤森, 李晓东*, 吴昂键, 薄 拯, 岑可法

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 采用切向气流和磁场协同驱动的旋转滑动弧氩等离子体, 先通过光谱分析法计算了其电子温度和电子密度, 了解其物理特性, 将其应用于甲烷裂解制氢, 研究了进气流量和 CH_4/Ar 比对反应效果的影响。结果表明, 该滑动弧系统电子温度为 $1.0\text{--}2.0\text{ eV}$, 电子密度高达 10^{15} cm^{-3} , 是介于热与低温等离子体之间的一种等离子体形式, 具有独特的物理特性, 可以在达到较高反应效率的同时, 保持较大的处理量; 在 CH_4 裂解制氢实验中, CH_4 转化率可达 $22.1\%\text{--}70.2\%$, 并随进气流量和 CH_4/Ar 比的增大均逐渐降低; H_2 选择性为 $21.2\%\text{--}61.2\%$, 并随进气流量的增大先基本不变后有所增大, 随 CH_4/Ar 比的增大逐渐降低; 与应用于甲烷裂解的不同形式的低温等离子体对比(如微波、射频、介质阻挡放电等)可以发现, 旋转滑动弧在获得较高甲烷转化率、较高 H_2 选择性和较低制氢能耗的同时, 还可以保持较大的处理量, 即进气流量可达 $6\text{--}20\text{ L/min}$ 。

关键词: 旋转滑动弧; 等离子体; 光谱分析; 甲烷裂解; 氢气

中图分类号: TK91 **文献标识码:** A

Rotating gliding arc plasma assisted hydrogen production from methane decomposition in argon

ZHANG Hao, ZHU Feng-sen, LI Xiao-dong*, WU Ang-jian, BO Zheng, CEN Ke-fa
(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A kind of rotating gliding arc (RGA) argon plasma co-driven by tangential flow and magnetic field was investigated and used for hydrogen production from methane decomposition. In order to obtain insights into the physical characteristics of the RGA plasma, optical emission spectroscopy (OES) analysis was used to determine the electron temperature and electron density. In addition, the effects of feed flow rate and CH_4/Ar ratio on the performance of the methane decomposition process in this RGA plasma were also investigated. Results have shown that, the RGA plasma is a kind of unique plasma between thermal and non-thermal plasma, with electron temperature of $1.0\text{--}2.0\text{ eV}$ and electron density of 10^{15} cm^{-3} . In this system, the CH_4 conversion could be $22.1\%\text{--}70.2\%$ and it increased with the increase of flow rate or CH_4/Ar ratio. The H_2 selectivity varied from 21.2% to 61.2% , and with the augment of flow rate, the H_2 selectivity first varied slightly and then increased. A comparison of different non-thermal plasmas (e. g., microwave, radio frequency, and dielectric barrier discharge) showed that the RGA plasma could provide a relatively high CH_4 conversion and H_2 selectivity, as well as a relatively low energy consumption for H_2 production, while maintaining a high flow rate (i. e., processing capacity) of $6\text{--}20\text{ L/min}$.

Key words: rotating gliding arc (RGA); plasma; optical emission spectroscopy (OES); methane decomposition; hydrogen

氢能作为 21 世纪最具潜力的清洁能源, 已经被广泛应用在化工、炼油、能源等领域, 而其中车载燃料电池方面的应用尤其受到广泛关注。传统的制氢主要通过甲烷水蒸气催化重整进行, 但该种方法存在催化剂易失活、装置体积大、成本高、流程复杂等缺点, 因此, 不适用于车载制氢这种小规模制氢领域^[1]。

滑动弧放电 (Gliding arc discharge, GAD) 等离子体重整技术由于效率高、投资小、结构简单、无需催化剂、启停迅速、能耗低等优点, 在重整制氢方面具有良好的应用前景^[2]。滑动弧放电等离子体是一种在常压下产生的周期性摆动的非平衡等离子体, 由法国 Lesueur 等于 1988 年提出^[3]。滑动弧等离子体中 $75\%\text{--}80\%$ 的能量消耗在非平衡等离子体

Received: 2015-06-09; Revised: 2015-09-14.

* Corresponding author: Tel: 0571-87952037, Fax: 0571-87952438, E-mail: lixd@zju.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51576174), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20120101110099), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2015FZA4011). 国家自然科学基金 (51576174), 高等学校博士学科点专项科研基金 (20120101110099) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (2015FZA4011) 项目资助

区域,整体显示出明显的低温等离子体特性,因而具有良好的化学选择性和较低的能耗^[4,5]。同时,由于无需抑制电流和电压,因此,相较于其他低温等离子体,滑动弧还具有更大的能量密度,这也是热等离子体具有的特性^[5]。由于滑动弧等离子体所具有的独特优势,其被提出之后便被学者们逐步应用在了燃料重整制取氢气或合成气^[6-10]、辅助燃烧^[11]、有机污染物脱除^[12]、二恶英降解^[13]、废水处理^[14]、材料表面改性^[15]和杀菌消毒^[16]等领域,并部分实现了工业应用。

Petitpas 等通过对比分析指出,相比于其他应用于燃料重整的低温等离子体形式,滑动弧技术具有更高的重整效率^[2]。而用于甲烷重整制氢的滑动弧反应器主要分为两种:传统的刀片式滑动弧(Knife-shaped gliding arc, KGA)以及旋转滑动弧(Rotating gliding arc, RGA)。其中,旋转滑动弧由于等离子体区域大、反应物与等离子体接触充分、活性粒子均匀等优点,在重整甲烷制氢方面具有明显的优势。Lee 等^[17]采用气流驱动的旋转滑动弧进行了甲烷部分氧化制氢的研究,得到的最高 CH₄ 转化率可达 95%, H₂ 选择性则接近 100%,重整效果明显好于传统的刀片式滑动弧。

实验室研制出了切向气流与磁场协同驱动的旋转滑动弧反应器应用于重整燃料制氢^[18]。在该反应器中,电弧在旋转气流与洛伦兹力的协同驱动作用下稳定快速旋转,反应物与等离子体接触更加充分,且活性粒子分布更加均匀,有利于提高重整效果。

电子密度和电子温度是表征等离子体特性的基

本物理参数,而等离子体中所进行的化学反应效果也与电子密度和电子温度直接相关^[19]。发射光谱技术由于灵敏度高、无干扰性、光谱信息丰富等优点,是目前对等离子体进行诊断较为理想的手段^[20]。因此,研究首先通过发射光谱法,计算分析了旋转滑动弧氩等离子体的电子密度、电子温度随进气流量的变化,认识该种等离子体的物理特性。此后,作者将该种等离子体应用于甲烷裂解这种氢气产量高、无 CO₂ 排放的制氢方式,研究了进气比例和进气流量对 CH₄ 转化率、H₂ 选择性以及制氢能耗等的影响。

1 实验部分

1.1 系统流程和实验装置

图 1 为实验装置系统流程示意图。旋转滑动弧制氢实验系统主要包括进气系统、滑动弧反应器、直流电源、测量分析系统。甲烷和氩气通过质量流量控制器(Mass flow controller, MFC)控制流量,混合均匀后进入旋转滑动弧反应器,反应后的气体产物通过气相色谱仪(GC9790A,福立仪器)进行检测。反应器所需 10 kV 直流电由高压电源(WWL-SS, 380 V/10 kV, 双鸿电子)提供,电路中外加 40 kΩ 负载电阻。发射光谱系统主要包括:单色仪(PI-Acton 2750)、ICCD(PI-MAX 2, 512×512 像素)以及光纤接收器,光纤接收器置于等离子体区域正上方约 15 cm 处。单色仪入射狭缝为 0.1 mm。光栅(2 400 grooves/mm)分辨率为 0.1 nm,对波长 230–800 nm 的光子都具有较高的量子效率。

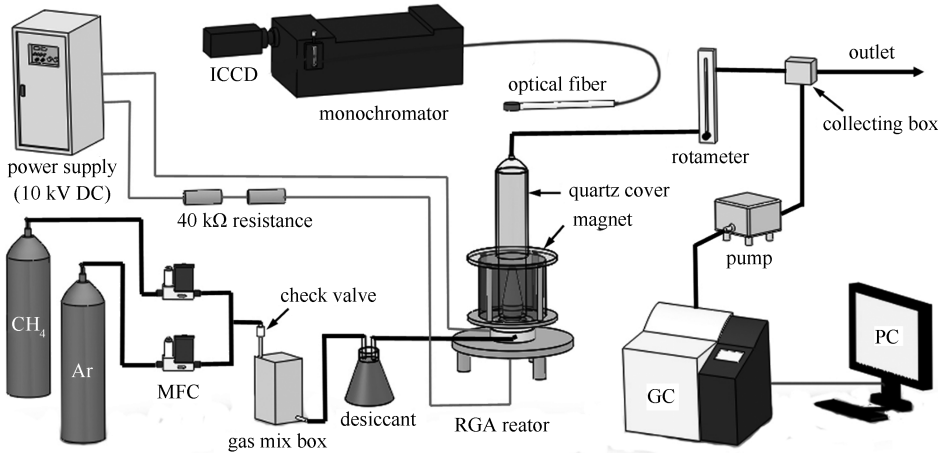


图 1 实验装置系统流程示意图
Figure 1 Schematic of experimental setup

旋转滑动弧反应器结构示意图见图 2, 内部锥形电极高 100 mm, 接 10 kV 直流电压, 外电极接地。内外电极均由不锈钢制成, 最小极间距为 2 mm。气流从环形空腔通过三个切向进气口进入反应器内形成旋转气流。外电极外部为环形磁铁, 磁场强度约为 0.2 T, 平行于反应器轴线方向。电弧在磁场中受到切向的洛伦兹力, 使得电弧绕内电极快速旋转, 转速可达 100 转/s。快速旋转的电弧形成了稳定的等离子体区域, 延长了反应物的停留时间, 增大了等离子体的接触面积, 有利于反应的充分进行。

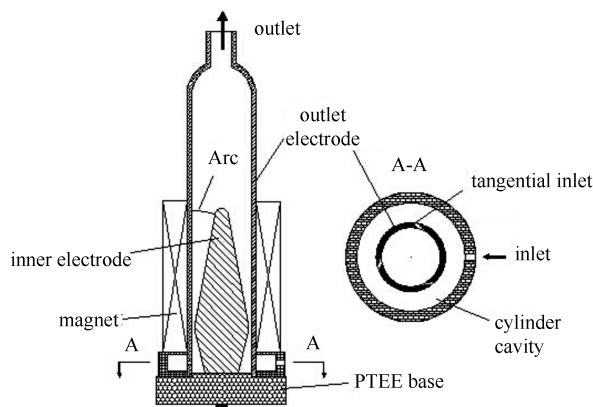


图 2 旋转滑动弧反应器结构示意图
Figure 2 Schematic of the RGA reactor

1.2 光谱分析计算方法

1.2.1 电子温度

研究采用处于局域热力学平衡 (Local Thermodynamic Equilibrium, LTE) 等离子体所常用的玻尔兹曼曲线斜率法^[20], 以上能级激发能量 E_n 为横坐标, 以 $\ln[(I_{nm}\lambda_{nm})/(g_n A_{nm})]$ 为纵坐标, 根据不同跃迁的参数拟合出直线斜率即为 $-1/(kT_{exc})$, 进而求出电子激发温度 T_{exc} 。不同能级的参数: 上能级统计权重 g_n , 跃迁几率 A_{nm} 以及上能级激发能量 E_n , 可通过 NIST 查询^[21]。而在 LTE 体系中, 电子温度 T_e 即可近似等于电子激发温度 T_{exc} , 后文将通过 LTE 标准来判定旋转滑动弧等离子体是否处于 LTE 状态。

1.2.2 电子密度

实验中选定 Ar I 696.54 nm 谱线, 通过计算展宽来求得电子密度。首先通过反卷积程序计算出该谱线的 Lorentz 展宽, 而 Lorentz 展宽又主要包括 Stark 展宽和 Van Der Waals 展宽^[22]。

对 Stark 展宽有^[23]:

$$W_s(N_e, T_e) = 2 \times \left[1 + 1.75 \times 10^{-4} N_e^{1/4} \alpha \times (1 - 0.068 N_e^{1/6} T_e^{-1/2}) \right] \times 10^{-16} w N_e \quad (1)$$

式中, N_e 、 T_e 分别为电子密度和气体温度, α 和 w 均为电子温度 T_e 的函数, 可根据文献^[23]中提供的 α 和 w 数值, 拟合出 α 和 w 分别成 T_e 的函数, 进而根据已求得的 T_e 得出对应的 α 和 w 。此外, Van Der Waals 展宽有^[24]:

$$W_v(T_g) = 1.52/T_g^{0.7} \quad (2)$$

根据热电偶测温实验, 该旋转滑动弧等离子体中气体温度 T_g 在实验所研究的工况范围内 (流量 2–16 L/min) 变化不大 (10% 以内), 因此, 借鉴文献^[22]中的方法, 可假设 T_g 为一恒定值, 计算出 W_v , 进而结合公式 (1)、(2) 计算出电子密度 N_e 。而 W_L 与 N_e 呈线性关系, 拟合直线后的截距即为 W_v' , 将 W_v' 与 W_v 对比, 采用迭代法, 直到 $W_v' \approx W_v$, 即可同时求得气体温度 T_g 和电子密度 N_e 。

1.3 反应性能评价

甲烷转化率 $x(\text{CH}_4)$, 氢气选择性 $s(\text{H}_2)$, 其他副产物 C_mH_n 选择性 $s(\text{C}_m\text{H}_n)$ 和单位氢气电耗 $C(\text{H}_2)$ 定义如下:

$$x(\text{CH}_4)(\%) = \frac{q_0(\text{CH}_4) - q(\text{CH}_4)}{q_0(\text{CH}_4)} \times 100\% \quad (3)$$

$$s(\text{H}_2)(\%) = \frac{0.5 \times q(\text{H}_2)}{q_0(\text{CH}_4) - q(\text{CH}_4)} \times 100\% \quad (4)$$

$$s(\text{C}_m\text{H}_n)(\%) = \frac{m \times q(\text{C}_m\text{H}_n)}{q_0(\text{CH}_4) - q(\text{CH}_4)} \times 100\% \quad (5)$$

$$C(\text{H}_2)(\%) = \frac{P \times 60 \times 10^{-3}}{q(\text{H}_2)} \quad (6)$$

此外, 引入单位体积甲烷能量输入密度 E_i 的概念来反应输入能量的大小, 定义如下:

$$E_i(\text{kJ/L}) = \frac{P \times 60 \times 10^{-3}}{q_0(\text{CH}_4)} \quad (7)$$

式中, P 为电弧放电功率, W ; $q_0(\text{CH}_4)$ 和 $q(\text{CH}_4)$ 分别为反应前后甲烷的流量, L/min; $q(\text{H}_2)$ 为生成氢气的流量, L/min; $q(\text{C}_m\text{H}_n)$ 为产物 C_mH_n 的流量, L/min。

2 结果与讨论

2.1 光谱分析

控制总进气流量从 2 L/min 增加到 16 L/min, 实验研究了氩等离子体电子温度 T_e 和电子密度 N_e 随进气流量 Q 的变化。电子温度计算所采用的谱线及其光谱学参数见表 1, 数据取自 NIST^[21]。进气流量为 2 和 4 L/min 时的玻尔兹曼曲线见图 3。由

图3可知,线性拟合的效果较好(R^2 分别为0.9441和0.9728)。此外,随着流量由2 L/min增大到4 L/min,玻尔兹曼曲线的斜率由-0.4965降为-0.6463,从而计算所得的电子温度也随之降低。电子密度计算中,对Ar I 696.54 nm谱线典型的Voigt拟合结果见图4。由图4可知,Voigt线型可以很好地拟合出该波长处的谱线,进而可得出Gaussian展宽和Lorentz展宽进行相应的计算。电子密度计算过程中所得的气体温度 T_g 为 (480 ± 25) K。

表1 采用的谱线及其光谱学参数

Table 1 Selected spectral lines and parameters

λ /nm	A /s ⁻¹	E_u /eV	g_u
357.66	2.75×10^8	23.01	8
427.22	7.97×10^5	14.52	3
430.01	3.77×10^5	14.51	5
433.20	1.92×10^7	19.31	2
442.60	8.17×10^7	19.55	6
476.49	6.40×10^7	19.87	4
518.77	1.38×10^6	15.30	5
696.54	6.39×10^6	13.32	3
706.72	3.80×10^6	13.30	5
727.29	1.83×10^6	13.33	3
738.40	8.47×10^6	13.30	5

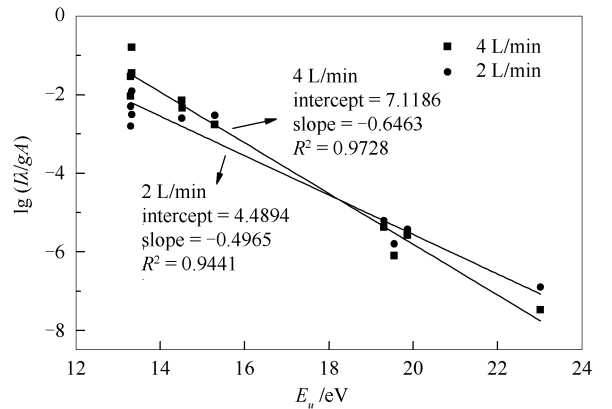


图3 Ar 696.54nm 谱线典型的玻尔兹曼曲线($Q=2$ 和4 L/min)

Figure 3 Typical boltzmann plot of Ar 696.54 nm ($Q=2$ and 4 L/min)

图5为电子温度和电子密度随进气流量的变化。由图5可知,随流量由2 L/min增大到16 L/min,电子温度由2.01 eV降低到1.07 eV;而电子密度整体呈上升趋势,由 $1.33\times10^{15}\text{cm}^{-3}$ 增大到 $4.82\times10^{15}\text{cm}^{-3}$,但其中12 L/min时的电子密度较8 L/min时有所降低,为 $4.13\times10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。分析可知,随进气流量的增大,单位体积的能量输入密度降低(由后文可知),高能电子获得的能量降低,从而电

子温度逐渐降低;另一方面,由于气流量增大,反应器内气压有所增大,导致自由电子的平均自由程减小,电子不能充分加速以获得更高的能量。

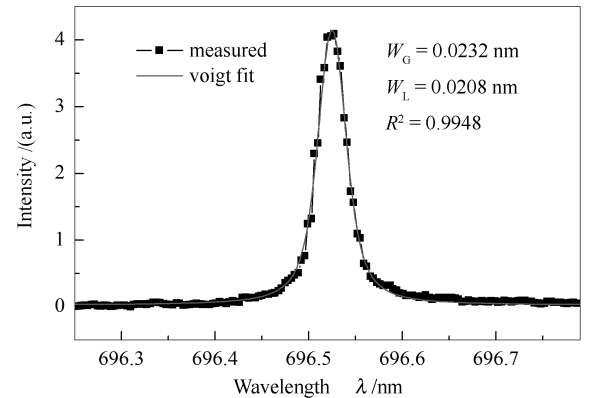


图4 Ar 696.54nm 谱线典型的 Voigt 拟合结果($Q=2$ L/min)

Figure 4 Typical voigt fit of spectral line in Ar 696.54 nm ($Q=2$ L/min)

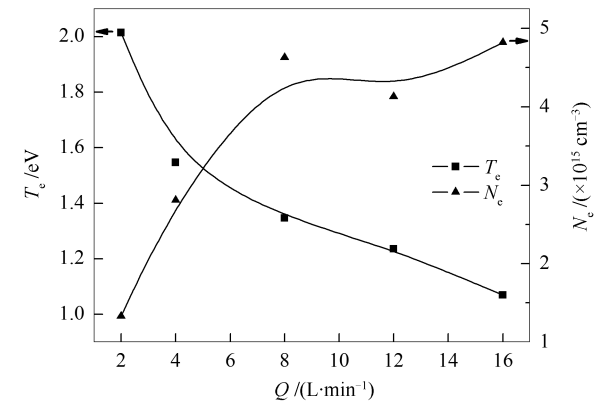


图5 电子温度和电子密度随进气流量的变化

Figure 5 Electron temperature and density as a function of feed flow rate

电子密度随气流量的增大呈上升趋势,一方面是由于气体密度的增大引起;另一方面,电子平均自由程的减小也使得自由电子与分子、离子之间的碰撞更加频繁,从而产生更多的自由电子。12 L/min时的电子密度有所降低,可能是由该工况下的电弧形态变化所引起。实验中发现,当进气流量逐渐增大到12 L/min时,由于电弧区域的散热逐渐增大,电弧弧长会变短,从而减少散热来维持电弧的稳定。

表2将旋转滑动弧氩等离子体与典型的热等离子体和低温等离子体的特性进行了对比^[25]。由表2可知,热等离子体中电子温度和气体温度几乎相等,能量密度大,但同时能耗又较高;低温等离子体中气体温度明显低于电子温度,具有很好的化学选择性和较低的能耗,但其能量密度较低。可以明显

看出,旋转滑动弧氩等离子体呈现出“温”等离子体特性,相比于典型的低温等离子体和传统的刀片式滑动弧具有更高的电子密度,甚至达到了热等离子

体的水平,但同时其气体温度又较低,明显低于热等离子体,因此,这种旋转滑动弧氩等离子体有望在保持较强处理能力的同时具有较低的能耗。

表 2 滑动弧氩等离子体与典型热和低温等离子体特性对比^[25]
Table 2 Typical parameters for the GAD, thermal and non-thermal plasmas^[25]

Parameter	Thermal plasma	KGA plasma	RGA plasma	Non-thermal plasma
T_e/eV	1–10	1.0–1.5	1.0–2.0	1.0–3.0
N_e/cm^{-3}	10^{15} – 10^{19}	10^{11} – 10^{14}	10^{15}	10^9 – 10^{11}
T_g/K	10^4 – 10^5	300–3 000	480	300–600

此外,需要注意的是,研究进行的光谱分析计算是基于等离子体处于局域热力学平衡状态进行的,为了验证假设的准确性,作者根据方程(8)所示的McWhirter 准则^[26],对滑动弧等离子体体系是否处于LTE 状态进行了验证。McWhirter 准则是国际较为公认并广泛应用的LTE 判定标准之一,其准确性也已得到了证实^[27]。

$$N_e(\text{cm}^{-3}) \geq 1.6 \times 10^{12} T_e 0.5(\Delta E_{nm})^3 \quad (8)$$

式中, ΔE_{nm} 为该谱线的上下能级差,单位 eV。

对实验所取的 Ar 696.54 nm 谱线, $\Delta E_{nm} = 13.327\,9\text{--}11.548\,4 = 1.779\,5\text{ eV}$,若 $T_e = 20\,000\text{ K}$,则 $N_e \geq 1.275 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 。可以看出,实验中等离子体系统均可认为处于LTE 状态。

2.2 甲烷裂解制氢实验

实验采用旋转滑动弧氩等离子体,分别研究了进气流量 Q (6–20 L/min) 和进气 CH_4/Ar 比例 (0.05–0.4) 对 CH_4 转化率 $x(\text{CH}_4)$ 、 H_2 选择性 $s(\text{H}_2)$ 、 C_2H_2 选择性 $s(\text{C}_2\text{H}_2)$,以及制氢电耗 $C(\text{H}_2)$ 的影响。实验的气态产物主要为 H_2 和 C_2H_2 ,这与不同学者采用不同低温等离子体形式进行甲烷裂解反应时的实验结果相符^[28,29]。

2.2.1 进气流量对反应的影响

图 6 为 CH_4 转化率 $x(\text{CH}_4)$ 和输入能量密度 E_i 随进气流量的变化 ($\text{CH}_4/\text{Ar} = 0.4$)。由图 6 可知,随进气流量由 6 L/min 增大到 20 L/min,输入能量密度由 10.5 kJ/L 降至 2.8 kJ/L, CH_4 转化率也随之整体呈降低趋势,由 58.8% 降至 22.1%。

CH_4 的分解主要通过两种途径进行:一是与自由电子直接碰撞进行分解,如^[6, 30]:



二是与激发态的 Ar^* 活性粒子碰撞进行分解,如^[31]:

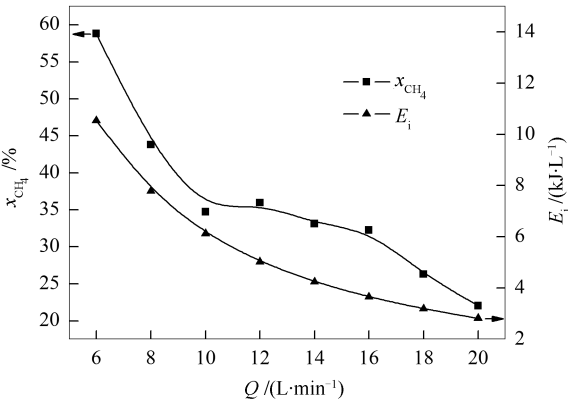
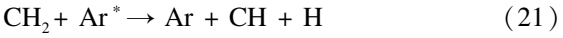
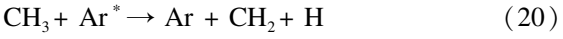
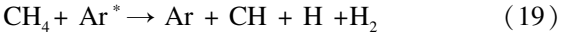
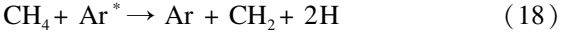
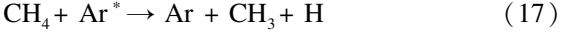


图 6 CH_4 转化率和输入能量密度随进气流量的变化
Figure 6 CH_4 conversion and input energy density as a function of feed flow rate

CH_4 转化率的大小受两种分解方式的综合影响。随着流量的增大,输入能量密度降低,电子温度也随之降低(由光谱分析可知),从而导致电子脱氢能力降低, CH_4 转化率逐渐降低。此外,电子温度及输入能量密度的降低也可能导致 Ar^* 激发态粒子的生成减少,从而引起 CH_4 转化率的降低。

除此之外,随进气流量由 6 L/min 增大到 20 L/min,反应物在等离子体区域的停留时间也由 0.596 ms 逐渐缩短到 0.149 ms,从而降低反应效率。

图 7 为 H_2 和 C_2H_2 选择性以及制氢电耗随进气流量的变化。由图 7 可知, H_2 和 C_2H_2 选择性随进气流量的增大先基本不变, 之后有所升高; 而制氢电耗整体呈降低的趋势, 最低可达 16.3 kJ/L。

H_2 和 C_2H_2 主要通过等离子体空间中 H 、 CH 和 CH_2 等自由基之间的碰撞重组反应生成, 如^[6,28]：

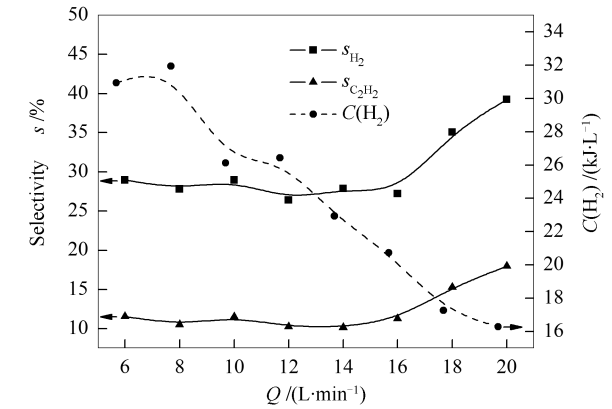


图 7 产物选择性和制氢电耗随进气流量的变化
Figure 7 Products' selectivities and specific energy consumption as a function of feed flow rate

随流量由 6 L/min 增大到 16 L/min, H_2 和 C_2H_2 选择性变化不大, 可能是由于在两种裂解方式的综合作用下, CH_4 分解所产生的 H 、 CH 、 CH_2 等自由基浓度变化不大。此后, 随着流量继续增大, 电子温度降低, 自由电子脱氢能力减弱, 而电子密度有所增大, 引起反应 (11) 所占比例增大, 空间中 H 、 CH 自由基浓度增大, 从而导致 H_2 和 C_2H_2 选择性有所增大。制氢电耗的变化与放电功率、 CH_4 转化率、 H_2 选择性和进气流量等参数直接相关。

2.2.2 CH_4/Ar 比对反应的影响

确定进气总流量为 6 L/min, 调节 CH_4/Ar 比由 0.05 到 0.40, 研究了 CH_4/Ar 比对甲烷裂解反应的影响。值得注意的是, 当 CH_4/Ar 比大于 0.40 时, 反应中会产生较多的炭黑, 使得滑动电弧无法稳定旋转。图 8 给出了输入能量密度、 CH_4 转化率、产物选择性和制氢电耗随 CH_4/Ar 比的变化。由图 8 可以看出, 随 CH_4/Ar 比的增大, 输入能量密度、 CH_4 转化率和 H_2 选择性均整体呈降低趋势, 分别由 24.0 kJ/L 降至 10.5 kJ/L、70.2% 降至 58.8%、61.2% 降至 29.0%。

CH_4 转化率的降低一是由于输入能量密度的降低使得等离子体处理能力下降; 二是随着 Ar 含量的降低, 等离子体区域所产生的 Ar^* 激发态活性粒子减少, 降低了与 Ar^* 碰撞而分解的 CH_4 分子数。由此也可以看出, Ar 气的加入对 CH_4 的分解有促进作用。

H_2 选择性的降低可能是由于随着输入能量密度的降低, 体系中 H 自由基浓度降低, 从而 H 与 H 重组产生的 H_2 分子数降低。 C_2H_2 的选择性随 CH_4/Ar 比的增大变化不大, 约为 11%。制氢电耗随 CH_4/Ar 比的增大略有升高, 由 28.0 kJ/L 增加至 30.9 kJ/L。

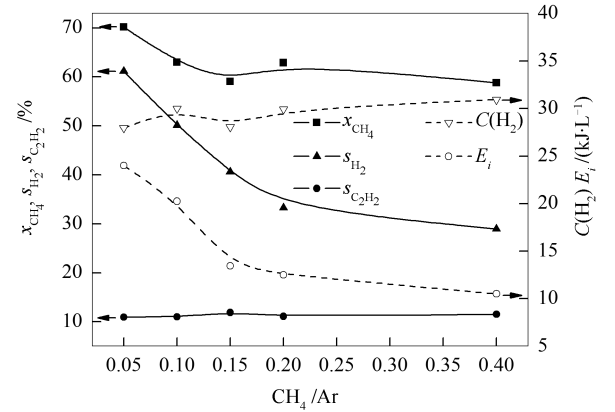


图 8 输入能量密度、 CH_4 转化率、产物选择性和制氢电耗随 CH_4/Ar 比的变化
Figure 8 Input energy density, CH_4 conversion and products' selectivities as a function of CH_4/Ar ratio

2.2.3 不同低温等离子体裂解甲烷制氢效果对比

表 3 为采用不同低温等离子体方式进行甲烷裂解的效果对比。由表 3 可知, 在微波 (Microwave discharge) 和射频放电 (Radio-frequency discharge, RF) 等离子体系统中, 当处理量较小时 (0.009–0.05 L/min), 可以获得较高的 CH_4 转化率 (30.2%–93.8%), 但产物中以 C_2 烃为主, 并无或很少有 H_2 产生。在较大处理量时 (93.75–225 L/min), 微波放电却无法获得满意的 CH_4 转化率。

在介质阻挡放电 (Dielectric barrier discharge, DBD) 和电晕放电 (Corona discharge) 系统中, 由于等离子体电子密度和电子温度较低, 因此, CH_4 转化率较低 (0.05%–25%), 且产物中无 H_2 产生。在 Kado 的火花放电 (Spark discharge) 系统中, CH_4 转化率可达 65%, 但产物以 C_2 烃为主, 无 H_2 产生。而 Li 等的脉冲火花放电 (Pulsed spark discharge) 在获得较高的 CH_4 转化率 (29%–69%) 的同时, H_2 选择性也较高 (19%–51%), 但需要注意的是其处理

量仅为 0.01–0.037 L/min,且制氢电耗较高,为 43–73.1 kJ/L。

在传统的刀片式滑动弧(KGA)系统中,CH₄ 转化率达 15%–75%,且产物中以 H₂ 和 C₂H₂ 为主,H₂ 选择性为 32%–78%。而在实验中,采用氩气作为载气,在获得较高 CH₄ 转化率(22.1%–70.2%),较高 H₂ 选择性(21.2%–61.2%)和较低制氢能耗(16.3–30.9 kJ/L)的同时,还可以保持较大的处理

能力,即进气流量可达 6–20 L/min。

由上可以看出,协同驱动的旋转滑动弧由于其独特的物理性质,在处理量、反应物转化率、产物选择性和制氢能耗等方面来看具有良好的应用前景。而 Gutsol 等^[38,39]通过分析计算以及实验研究也表明,旋转滑动弧这种介于低温与热等离子体之间的等离子体形式,在燃料重整方面极具前景。

表 3 不同低温等离子体用于甲烷裂解效果对比
Table 3 Comparison of decomposition of methane assisted by different non-thermal plasmas

Reference	Reactor	Carrier gas	Power source	Flow rate /(L·min ⁻¹)	CH ₄ concentration	CH ₄ conversion	Product selectivity s/%		Energy consumption /(kJ·L ⁻¹)
					/ %	x/%	H ₂	C ₂ H ₂	
[32]	microwave	N ₂	3–5 kW	93.75–225	22.2–46.7	9.5–13.2	–	–	4.3–32.5
[33]	microwave	–	200 W	0.009–0.047	100	85.7–93.8	–	75.4–97.4	–
[34]	RF	Ar	50–120 W	0.05	5–20	30.2–89.0	–	13.1–24.3	–
[35]	DBD	–	AC	0.01–0.047	100	≈0.5–3.7	–	≈10	–
		He	12–23 kV	0.1	10–37	≈0.05–3.6	–	–	–
[36]	DBD	–	DC, 15 kV	0.006–0.03	100	4–25	–	≈2	–
						4–25	–	15	–
[37]	corona spark pulsed spark	–	12W	0.01–0.037	100	4–65	–	85	–
						29–69	19–51	22–54	43–73.1
[8,9]	KGA	Ar	4–12 W, 50 Hz	0.125–0.2	5–35	≈15–45	≈70–78	70–90	–
		–	110–190 W, 10–20 kHz	1.5	100	40–50	≈32–40	20	–
[10]	KGA	Ar or He	120–170 W 20 kHz	1	15–100	≈50–62	≈45–70	≈6–20	–
		N ₂	135–163 W 20 kHz	1	15–100	≈45–65	≈40–65	≈20–60	–
[7]	KGA	Ar	17 W, 10 kHz	0.6 or 1	4	≈55–75	–	≈35	–
This work	RGA	Ar	DC, 10 kV	6–20	4.8–28.6	22.1–70.2	21.2–61.2	10.2–18.0	16.3–30.9

3 结 论

通过光谱分析计算可知,协同驱动的旋转滑动弧氩等离子体的电子温度为 1.0–2.0 eV,且随进气流量的增大逐渐降低;而电子密度可达 10¹⁵ cm⁻³ 量级,明显高于其他典型的低温等离子体放电形式。

旋转滑动弧裂解甲烷的气态产物以 H₂ 和 C₂H₂ 为主,CH₄ 转化率随进气流量和 CH₄/Ar 比的增大均呈降低趋势,最大达 70.2%;研究工况下的制氢

电耗为 16.3–30.9 kJ/L。

通过与不同形式低温等离子体的对比可以看出,旋转滑动弧氩等离子体裂解甲烷制氢实验系统在获得较高 CH₄ 转化率(22.1%–70.2%),较高 H₂ 选择性(21.2%–61.2%)和较低制氢能耗(16.3–30.9 kJ/L)的同时,还能保持较大的处理能力,进气流量可达 6–20 L/min,因此,是一种具有应用前景的等离子体形式。

参考文献

[1] CHEN F Q, HUANG X Y, CHENG D G, ZHAN X L. Hydrogen production from alcohols and ethers via cold plasma: A review[J]. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39(17): 9036–9046.
[2] PETITPAS G, ROLLIER J D, DARMON A, GONZALEZ AGUILAR J, METKEMEIJER R, FULCHERI L. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies[J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 2848–2867.
[3] LESUEUR H, CZERNICHOWSKI A, CHAPELLE J. Device for generating low-temperature plasmas by formation of sliding electric discharges;

- France, 2639172[P]. 1998-11-17.
- [4] MUTAF YARDIMCI O, SAVELIEV A V, FRIDMAN A A, KENNEDY L A. Thermal and nonthermal regimes of gliding arc discharge in air flow[J]. J Appl Phys, 2000, **87**(4): 1632–1641.
- [5] FRIDMAN A, NESTER S, KENNEDY L A, SAVELIEV A, MUTAF-YARDIMCI O. Gliding arc gas discharge[J]. Prog Energy Combust, 1999, **25**(2): 211–231.
- [6] ZHANG H, DU C M, WU A J, BO Z, YAN J H, LI X D. Rotating gliding arc assisted methane decomposition in nitrogen for hydrogen production[J]. Int J Hydrogen Energy, 2014, **39**(24): 12620–12635.
- [7] LEE H, SEKIGUCHI H. Plasma-catalytic hybrid system using spouted bed with a gliding arc discharge: CH₄ reforming as a model reaction[J]. J Phys D: Appl Phys, 2011, **44**(27): 8295–8300.
- [8] RUEANGJITT N, SREETHAWONG T, CHAFADEJ S, SEKIGUCHI H. Plasma-catalytic reforming of methane in AC micro-sized gliding arc discharge: Effects of input power, reactor thickness, and catalyst existence[J]. Chem Eng J, 2009, **155**(3): 874–880.
- [9] RUEANGJITT N, SREETHAWONG T, CHAFADEJ S, SEKIGUCHI H. Non-oxidative reforming of methane in a mini-gliding arc discharge reactor: Effects of feed methane concentration, feed flow rate, electrode gap distance, residence time, and catalyst distance[J]. Plasma Chem Plasma Process, 2011, **31**(4): 517–534.
- [10] INDARTO A, CHOI J W, LEE H, SONG H K. Effect of additive gases on methane conversion using gliding arc discharge[J]. Energy, 2006, **31**(14): 2986–2995.
- [11] LEE D H, KIM K T, KANG H S, SONG Y H, PARK J E. NO_x reduction strategy by staged combustion with plasma-assisted flame stabilization[J]. Energy Fuels, 2012, **26**(7): 4284–4290.
- [12] YU L, TU X, LI X D, WANG Y, CHI Y, YAN J H. Destruction of acenaphthene, fluorene, anthracene and pyrene by a dc gliding arc plasma reactor[J]. J Hazard Mater, 2010, **180**(1-3): 449–455.
- [13] YAN J H, PENG Z, LU S Y, DU C M, LI X D, CHEN T, NI M J, CEN K F. Destruction of PCDD/Fs by gliding arc discharges[J]. J Environ Sci, 2007, **19**(11): 1404–1408.
- [14] DIEPANG S A, LAMINSI S, NJOYIM-TAMUNGANG E, NGNINTEDEM C, BRISSET J L. Plasma-chemical and photo-catalytic degradation of bromophenol blue[J]. Chem Mater Eng, 2014, **2**(1): 14–23.
- [15] ITO Y, SHIKI H, TAKIKAWA H, OOTSUKA T, OKAWA T, YAMANAKA S, USUKI E. Low-temperature sintering of indium tin oxide thin film using split gliding arc plasma[J]. Jpn J Appl Phys, 2008, **47**(8S2): 6956.
- [16] KIM H S, LEE D H, FRIDMAN A, CHO Y I. Residual effects and energy cost of gliding arc discharge treatment on the inactivation of Escherichia coli in water[J]. Int J Heat Mass Transfer, 2014, **77**(0): 1075–1083.
- [17] LEE D H, KIM K T, CHA M S, SONG Y H. Optimization scheme of a rotating gliding arc reactor for partial oxidation of methane[J]. Proc Combust Inst, 2007, **31**(2): 3343–3351.
- [18] ZHANG H, LI X D, ZHANG Y Q, CHEN T, YAN J H, DU C M. Rotating gliding arc codriven by magnetic field and tangential flow[J]. IEEE Trans Plasma Sci, 2012, **40**(12): 3493–3498.
- [19] JIMÉNEZ M, RINCÓN R, MARINAS A, CALZADA M D. Hydrogen production from ethanol decomposition by a microwave plasma: Influence of the plasma gas flow[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, **38**(21): 8708–8719.
- [20] 屠昕. 用于危险废弃物处理的直流等离子体射流特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
(TU Xin. Characterization of DC plasma jets aimed at the treatment of hazardous waste[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.)
- [21] NIST Atomic Spectra Database[EB/OL]. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>. Html, 2015-10-1.
- [22] YUBERO C, DIMITRIJEVIC M S, GARCÍA M C, CALZADA M D. Using the van der Waals broadening of the spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon microwave plasma at atmospheric pressure[J]. Spectrochim Acta, Part B, 2007, **62**(2): 169–176.
- [23] GRIEM H R. Plasma spectroscopy[M]. New York: McGraw-Hill, 1964: 580.
- [24] 齐玉妍. 光谱线型法研究介质阻挡放电等离子体参量[D]: 保定: 河北大学, 2008.
(QI Yu-yan. Investigation of plasma parameters in dielectric barrier discharge by spectral line profiles[D]. Baoding: Hebei University, 2008.)
- [25] GANGOLI S P. Experimental and modeling study of warm plasmas and their applications[D]. Philadelphia: Drexel University, 2007.
- [26] HUDDLESTONE R H, LEONARD S L. Plasma diagnostic techniques[M]. New York: Academic Press, 1965: 201–264.
- [27] CRISTOFORETTI G, DE GIACOMO A, DELL'AGLIO M, LEGNAIOLI S, TOGNONI E, PALLESCI V, OMENETTO N. Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion[J]. Spectrochim Acta, Part B, 2010, **65**(1): 86–95.
- [28] 张浩, 李晓东, 张云卿, 张明, 杜长明, 严建华. 氮气气氛下旋转滑动弧重整甲烷制氢实验研究[J]. 工程热物理学报, 2013, **34**(4): 787–790.
(ZHANG Hao, LI Xiao-dong, ZHANG Yun-qing, ZHANG Ming, DU Chang-ming, YAN Jian-hua. Experimental research of hydrogen production from methane reforming in nitrogen using a rotating gliding arc reactor[J]. J Eng Thermophys, 2013, **34**(4): 787–790.)
- [29] ZHANG J Q, YANG Y J, ZHANG J S, LIU Q, TAN K R. Non-oxidative coupling of methane to C₂ hydrocarbons under above-atmospheric pressure using pulsed microwave plasma[J]. Energy Fuels, 2002, **16**(3): 687–693.
- [30] PORNMAI K, JINDANIN A, SEKIGUCHI H, CHAFADEJ S. Synthesis gas production from CO₂-Containing natural gas by combined steam reforming and partial oxidation in an AC gliding arc discharge[J]. Plasma Chem Plasma Process, 2012, **32**(4): 723–742.
- [31] GARDU O M, PACHECO M, PACHECO J, VALDIVIA R, SANTANA A, LEFORT B, ESTRADA N, RIVERA-RODRÍGUEZ C. Hydrogen production from methane conversion in a gliding arc[J]. J Renew Sust Energy, 2012, **4**(2): 133–137.
- [32] JASIŃSKI M, DORS M, MIZERACZYK J. Production of hydrogen via methane reforming using atmospheric pressure microwave plasma[J]. J Power Sources, 2008, **181**(1): 41–45.

- [33] ONOE K, FUJIE A, YAMAGUCHI T, HATANO Y. Selective synthesis of acetylene from methane by microwave plasma reactions[J]. Fuel, 1997, **76**(3): 281–282.
- [34] HSIEH L T, LEE W J, CHEN C Y, CHANG M B, CHANG H C. Converting methane by using an RF plasma reactor[J]. Plasma Chem Plasma Process, 1998, **18**(2): 215–239.
- [35] AGHAMIR F M, MATIN N S, JALILI A H, ESFARAYENI M H, KHODAGHOLI M A, AHMADI R. Conversion of methane to methanol in an ac dielectric barrier discharge[J]. Plasma Sources Sci Technol, 2004, **13**(4): 707–711.
- [36] KADO S, SEKINE Y, NOZAKI T, OKAZAKI K. Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and application to high efficient methane conversion[J]. Catal Today, 2004, **89**(1): 47–55.
- [37] LI X S, ZHU A M, WANG K J, XU Y, SONG Z M. Methane conversion to C₂ hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques[J]. Catal Today, 2004, **98**(4): 617–624.
- [38] GUTSOL A, RABINOVICH A, FRIDMAN A. Combustion-assisted plasma in fuel conversion[J]. J Phys D: Appl Phys, 2011, **44**: 274001.
- [39] FRIDMAN A, CHIROKOV A, GUTSOL A. Non-thermal atmospheric pressure discharges[J]. J Phys D: Appl Phys, 2005, **38**(2): R1–R24.

欢迎订阅第 44 卷(2016 年)《燃料化学学报》

《燃料化学学报》是中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办,科学出版社出版的学术性刊物。创刊于 1956 年,公开发行。本刊是我国能源领域中重要的学术性期刊。设有研究快报、研究论文、研究简报、综述和知识介绍等栏目。主要报道国内在燃料化学、化工及其交叉学科的基础研究等领域内的科技新成就和最新进展,刊登具有较高学术水平和应用价值的论文,既传播知识,交流学术思想,又促进了经济发展并为培养人才作贡献。

《燃料化学学报》已连续多年入选国内外检索系统,国外如:“CA”“EI”“AJ”“International Chemical Engineering”“Fuel and Energy Abstract”“Coal Abstracts”美国“American Petroleum Institute Central Abstracting and Information Services”“美国剑桥科技文摘(CSA)”等。国内如:《中国学术期刊文摘》《中国化学化工文摘》《中国科学引文数据库》《中国化学文献数据库》《中国科技期刊题名数据库》《中国科技论文统计与分析数据库》《中国矿业文摘》《中国科技论文统计与分析》等;连续几年入选“CA”千种表。已成为《中国期刊网》《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》源期刊、《万方数据系统期刊数据库》源期刊,2001 年度获新闻出版总署授予的“中国期刊方阵双效期刊”。并多次获国家、中国科学院、华北地区优秀期刊奖。

《燃料化学学报》为月刊,A4 开本,128 页,全部为铜版纸印刷,每册定价 25 元,全年 300 元(含邮资)。欢迎广大读者在当地邮局订阅(邮政代号:22—50)。若需过刊或漏订,可随时与编辑部联系。

联系地址:太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部

邮政编码:030001

电 话:0351-2025214 4066044

传 真:0351-2025214

电子信箱:rlhx@sxicc.ac.cn