

综述与专论

热等离子体重整二氧化碳和甲烷 制合成气的研究进展

何金波, 房建威, 闻光东, 马 杰, 苏宝根, 邢华斌, 任其龙

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 生物质化工教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 合成气是一种非常重要的化工原料, 近年来利用甲烷和二氧化碳重整制合成气成为了一个研究热点。本文讨论了等离子体重整的机理, 重点介绍了不同重整方式, 包括射流法、电弧法以及两者结合的方法在二氧化碳和甲烷重整中的应用。相对于冷等离子体, 热等离子体重整更适合应用于工业放大生产, 有较好的应用前景。

关键词: 热等离子体; 重整; 甲烷; 二氧化碳; 合成气

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.03.002

中图分类号: TQ 203.8; TE 646

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2013) 03-0779-09

Progress on reforming of carbon dioxide and methane to synthesis gas by thermal plasma

HE Jinbo, FANG Jianwei, WEN Guangdong, MA Jie, SU Baogen, XING Huabin, REN Qilong

(Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: Syngas is a very important chemical raw material. Recently, carbon dioxide reforming of methane to syngas has become a hot research point. Its reaction mechanism is discussed in this paper, and emphasis placed on application of different ways for reforming of methane and carbon dioxide, including plasma jet, electric arc and their combination. Compared with cold plasma, thermal plasma is more suitable for industrial scale production and has better prospect.

Key words: thermal plasma; reform; methane; carbon dioxide; syngas

引 言

天然气是当今世界三大支柱能源之一, 由于石油资源危机日益严峻, 越来越多的人开始关注天然气的开发和利用, 而且相对于其他化石燃料, 天然气对环境的危害是最小的。天然气的主要成分是甲烷, 它是许多碳氢化合物及石化产品的原料。但是, 甲烷是所有碳氢化合物中活性最低的, 直接转

化别的化工产品难度很大, 所以甲烷一般都是先转化成合成气, 再转化成其他化工产品^[1]。许多天然气中含有大量的二氧化碳, 如纳土纳和阿伦天然气中甲烷和二氧化碳的比例(甲烷:二氧化碳)分别为 28:71 及 75:15^[2]。利用天然气中的甲烷需要先将二氧化碳移除, 而二氧化碳是非常稳定的一种化合物, 因此转化和利用这些天然气必然需要消耗更多的能量, 这时直接利用甲烷二氧化碳重整制合

2012-08-28 收到初稿, 2012-10-23 收到修改稿。

联系人: 苏宝根。第一作者: 何金波 (1990—), 男, 硕士研究生。

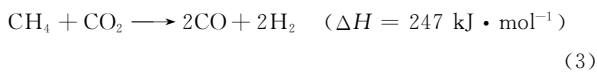
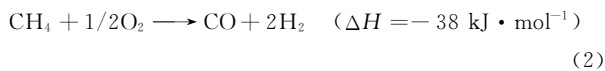
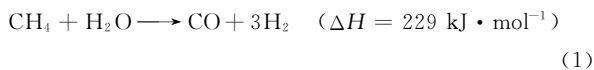
基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (2012FZA4023)。

Received date: 2012-08-28.

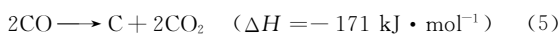
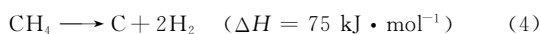
Corresponding author: SU Baogen, subg@zju.edu.cn

成气,可以在不对这种天然气进行前处理的情况下使之得到有效的利用^[3],从而减少成本,提高经济效益。近些年来填埋气的有效利用也逐渐成为一个热门的话题,而填埋气中主要成分就是甲烷和二氧化碳^[4],通常甲烷含量为 40%~70%,二氧化碳含量为 30%~60%^[5],同样也可以直接进行重整合成气。另一方面,在所有的温室气体中,二氧化碳和甲烷引起的温室效应是最大的。二氧化碳本身没有价值但是在所有人为活动引起的温室效应中占到 57%^[6];甲烷是第二大温室气体,所引起的温室效应占到总的 12%,而且甲烷的寿命更长,如果考虑时间累积的潜在效果,那么甲烷的温室效应将远高于二氧化碳^[7]。因此,任何可以有效减少二氧化碳和甲烷的手段都能减缓温室效应,同时可以更好地利用自然界中的碳资源^[8]。

合成气是一氧化碳和氢气的混合气,是一种非常重要的化工原料,可以用来合成许多化工产品及对环境友好的燃料,如氨、甲醇、乙酸、甲酸甲酯、二甲醚、合成汽油、柴油等^[9]。当用于不同工业生产途径,合成气中 H₂/CO 的比例是不一样的。如生产乙醛,需要的 H₂/CO 比例为 1;生产乙醇, H₂/CO 的比例为 2;对于碳氢燃料,这个比例在 2~3 之间。对于不同的 H₂/CO 比例,有不同的合成方式,通常有以下 3 种制备合成气的方法:水蒸气重整 [式(1)],部分氧化法 [式(2)]以及二氧化碳重整 [式(3)]^[4]。



从上面反应式(3)中可以看出,甲烷和二氧化碳反应生成合成气是一个强吸热反应,需要很高的反应温度。在常规条件下,甲烷与二氧化碳的反应需要在高温及催化剂条件下进行,温度可达 700~900℃,在这么高的温度下很容易积炭,导致催化剂失活,如式(4)、式(5)所示,因此越来越多地研究等离子体技术来进行重整^[10]。



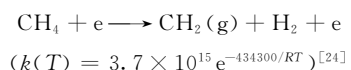
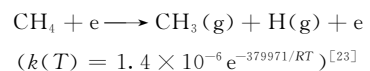
对于甲烷和二氧化碳的反应体系,用等离子体进行重整,反应是由电子撞击^[6]或在高温下裂

解^[11]或两者相结合发生的。由于等离子体有大量的 高能粒子,比如电子、离子、自由基,这些高能粒子能极大地提高反应速率,相当于具有催化剂的作用。但与催化反应相比,由于等离子体中的热化学反应机理,其重整的转化率和选择性更高,而且可以避免催化剂积炭的难题。

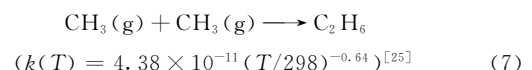
由于等离子体的特性,热等离子体和冷等离子体都广泛应用于实验室和工业当中。目前已经有许多人在从事各种不同的冷等离子体技术重整二氧化碳和甲烷制合成气的工作,比如说辉光放电^[3,12-13]、电晕放电^[14-15]、介质阻挡放电^[16-18]、滑动弧放电^[8,19-20]、微波放电^[21]等。利用冷等离子体协助化学反应最吸引人的一个优势在于输入的能量可以只用来激活反应而不用加热主体气体。也就是说,冷等离子体可以提供一个活性的氛围使得强吸热的化学反应在非热力学平衡下发生^[19]。但是,通常冷等离子体在放电空间内是不均匀的,这限制了其化学反应的空间。因此,冷等离子体转化率和处理量受到了限制^[22]。相反,热等离子体具有高温、高焓、高能粒子密度大等特点,处理量大,更适宜工业上大规模的生产应用。

1 反应机理

等离子体是大量带电粒子组成的非凝聚系统,是物质存在的第四态,其基本组成成分是:电子、离子、原子、分子、光子和自由基。这些粒子都是极活泼的化学反应物质,因此,在等离子体环境下能高效诱导发生气相化学反应^[6]。但是目前对等离子体化学的认识还是很局限的,很难从理论上去预测最终的产物,之前的成果大部分是根据经验获得的。实际上在等离子体条件下,甲烷与高能电子的碰撞生成一些活跃的自由基如 HO₂(g)、CH₂(g)和 CH(g),如式(6)所示。

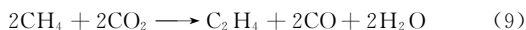
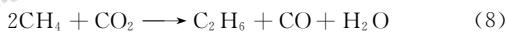


流出物中会有气态烃的生成,如 C₂H₆,主要可能由于下面的反应,如式(7)所示^[6]。

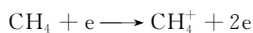


二氧化碳重整甲烷也能生成 C₂ 的碳氢化合物,

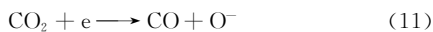
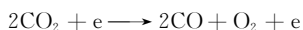
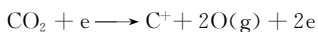
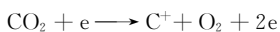
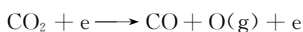
如式(8)、式(9)所示^[2]。



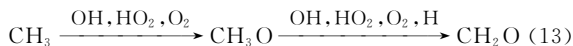
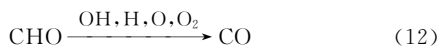
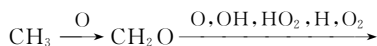
除了生成自由基的反应式(6)，其他的电子轰击甲烷反应可以生成离子，如式(10)所示，这些离子可以在进一步的反应中生成更稳定的离子。



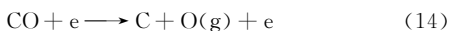
二氧化碳在等离子体反应器中可以通过许多反应分解为CO、O₂、C。电子碰撞解离可以通过以下几种方式发生，如式(11)所示^[26-28]。



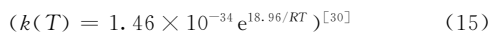
除了二氧化碳受到电子撞击生成一氧化碳以外，一氧化碳还能从以下自由基反应生成，如式(12)所示，其中CH₂O也能通过式(13)生成^[29]。



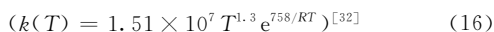
产生的一氧化碳在电子撞击电离生成固体炭，如式(14)所示。



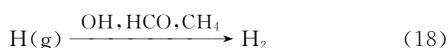
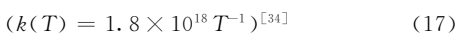
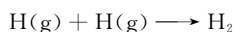
一氧化碳在反应器墙壁上的非均相反应能够重新生产二氧化碳，如式(15)所示。



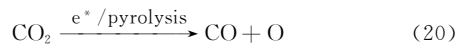
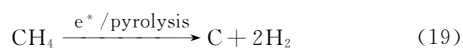
含氧自由基如O(g)、OH(g)、HO₂(g)等都能与一氧化碳反应生成二氧化碳。因此，二氧化碳也能通过以下途径生成，如式(16)所示^[31]。



氢气是通过氢自由基的重组或者氢自由基与其他含氢自由基、甲烷反应生成，如式(17)、式(18)所示^[33]。



用热等离子体重整甲烷和二氧化碳的反应机理虽然十分复杂，但可以简单地理解为以下4个反应，如式(19)~式(22)所示^[35]。



2 热等离子体重整反应

热等离子体一般可以利用Ar、N₂、H₂、CH₄、CO₂、空气等作为放电的工作气体，通过电弧放电或者高频放电的形式获得^[36]。其体系中电子温度与气体温度接近相等(3000~50000 K)，电子浓度高达10¹⁹~10²⁰ m⁻³。对于甲烷二氧化碳重整，用热等离子体重整主要有以下3种形式：电弧法、等离子体射流法以及两者结合的方法。电弧法以天然气和二氧化碳直接参与生成电弧等离子体进行裂解。射流法一般在Ar、N₂、H₂生成的等离子体高温射流中进料进行重整。两者结合的方法就是在甲烷和二氧化碳生成的电弧等离子体高温射流中二次进料进行重整。

2.1 射流法

兰天石等^[37]在常压下利用一套最大功率为15 kW的热等离子体反应器进行了甲烷和二氧化碳在氢等离子体作用下重整制合成气的实验，考察了输入功率、原料气流量、甲烷/二氧化碳的摩尔比对反应转化率、选择性的影响。如在等离子体输入功率8.5 kW，原料气进量1.3 m³·h⁻¹，原料配比甲烷/二氧化碳为4/6条件下，甲烷转化率为87.98%，二氧化碳的转化率84.34%，CO选择性为82.27%，能量产率达到1.63 mmol·kJ⁻¹。文中还指出用氢等离子体重整甲烷二氧化碳副产物仅是少量的水，无C₂烃生成；与电晕放电、介质阻挡放电等冷等离子体相比，热等离子体重整反应的处理量大，产物单一，而且能量产率较高，显示出较好的应用前景。

孙艳朋等^[38]常压下利用4 kW的直流电弧等离子体装置，进行了甲烷和二氧化碳在氮气等离子体射流作用下重整制备合成气的实验研究。利用氮气作为工作气体产生等离子射流，甲烷和二氧化碳作为反应气体垂直送入此高温射流中，考察了原料甲烷/二氧化碳配比、进气流量和输入功率对原料转化率、化学能效及热值产率的影响。文中指出，用热等离子体重整，副产物只是少量的水和乙炔；产物中一氧化碳选择性不随进气流量和输入功率的变

化而变化, 仅与原料配比有关; 氢气选择性与原料配比和等离子体反应区域温度有关, 乙炔选择性与原料配比、进气流量和输入功率均有关; 化学能效和热值产率与进气流量和原料配比密切相关, 受输入功率影响变化不大, 且当原料甲烷/二氧化碳配比为 1 时, 化学能效值为 59.8%, 热值产率可达 77.6%。结果表明: 热等离子体重整甲烷和二氧化碳合成气具有处理量大、甲烷和二氧化碳转化率高、化学能效和热值产率高的特点。

Tao 等^[11]研究了利用热等离子体协同催化剂甲烷二氧化碳重整反应, 等离子体发生器如图 1 所示, 实验装置如图 2 所示, 考察了有无催化剂时热等离子体重整的效果。两者实验的其他条件均保持一致, 如工作气体(均为氮气)、总进料速率、甲烷/二氧化碳的摩尔比、输入功率等。实验中所用的催化剂为商业 Z107Ni/Al₂O₃ 催化剂, 平均尺寸为 4~6 mm, 每次实验使用量均为 20 g。由于热等离子体射流的热效应, 催化剂自动被加热, 不需要额外的加热装置, 这也与冷等离子体协同催化剂重整不同。此时催化剂在反应段中所处的位置比较重要, 必须放在合适的位置才能维持其所需温度, 实验中催化剂床层所需的温度为 1000℃。此外, 在进行协同催化剂重整的实验时, 需要先通入氢等离子体半小时对催化剂进行还原。这也是该协同反应的优势之一, 催化剂能在现场还原, 而且还原的效果明显(文中对还原效果通过 XRD 进行了检验)。协同催化剂反应时, 最佳的操作条件受到催化剂床层温度及进入到床层未反应原料量两者的影响。当功率一定时, 进料量小, 进入到床层的原料气体量少; 进料量大, 催化剂床层的温度就会偏低。因此, 只有合适的进料量才能使比能最大。实验发现催化剂存在时, 甲烷、二氧化碳的转化率更高, 氢气、一氧化碳的选择性更高, 同时比能也增大了。比如, 甲烷和二氧化碳的转化率最高为 96.33% 和 84.63%, 一氧化碳和氢气的选择性最高可达到 91.99% 及 74.23%。这些结果均比同等条件下只用热等离子体重整时要高出 10%~20%。实验结果表明, 比能在流量为 2.2 m³·h⁻¹ 达到最大值 2.3 mmol·kJ⁻¹, 这也是最佳的实验操作条件。文中指出, 等离子体与催化剂两者的协同作用类似于一个两步反应, 第一步是等离子体重整, 第二步是催化剂重整。当进料量较小时, 原料在等离子体区域大部分已经反应完全, 催化剂的作用不明显;

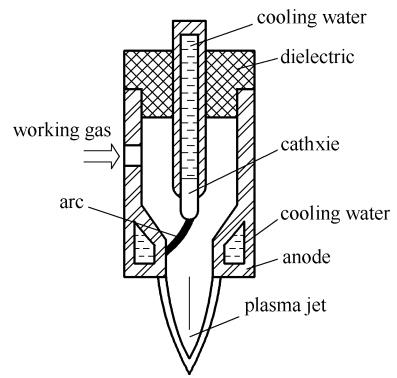


图 1 等离子体发生器结构^[11]

Fig. 1 Schematic diagram of thermal plasma^[11]

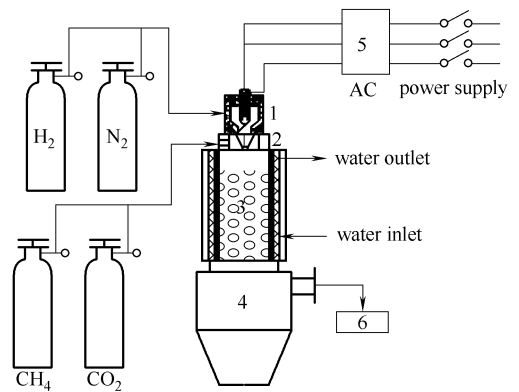
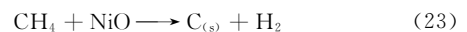


图 2 实验装置^[11]

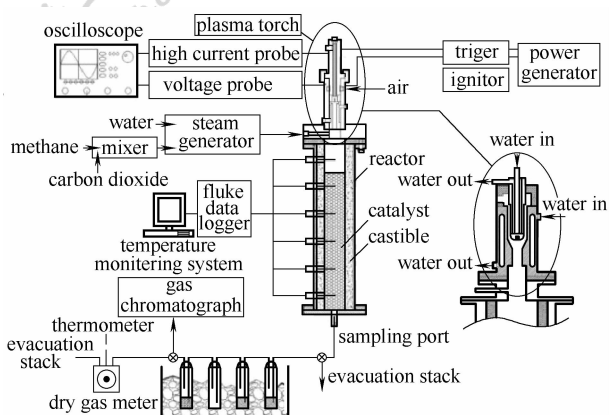
Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup^[11]

当进料量较大时, 在等离子体区未转化的原料增加, 这些未反应的原料将进一步通过催化剂反应, 催化剂的协同效果较为明显。值得引起注意的一点是当等离子体区域放置催化剂时, 可能会影响其放电特性, 导致处理的原料量减少, 产物的组成更加复杂, 转化率和选择性都会下降等。

Chun 等^[39]对甲烷重整制高氢含量合成气的一些反应特点及最佳的操作条件进行了研究。为了增加氢气的产量及甲烷的转化率, 还进行了一些平行对比实验, 变量为甲烷流量、二氧化碳流量、水蒸气流量以及是否添加催化剂。协同催化剂时, 甲烷首先会被金属镍催化分解为碳和氢气, 接着碳与被金属镍吸附氧原子形成类似 NiO_x 的物质选择性地生成一氧化碳, 反应方程式如式(23)、式(24)所示。



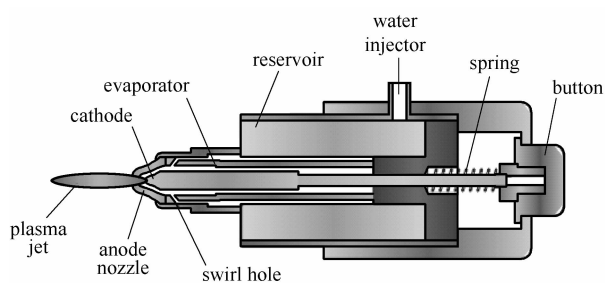
实验装置见图 3, 等离子体发生器最大功率为 6.4 kW, 催化剂中镍的质量分数为 6%, 工作气体为空气, 流量固定在 5.1 L·min⁻¹。当甲烷进料

图3 实验装置^[39]Fig. 3 Schematic diagram of experimental setup^[39]

比例为 38.5%，氢气产量达到最大值并且甲烷转化率达到最大 99.2%。在最佳条件下，合成气中的成分浓度分别为：氢气，45.4%；一氧化碳，6.9%；二氧化碳 1.5%；乙炔，1.1%。氢气/一氧化碳摩尔比为 6.6；氢气产率为 78.8%；热效率为 63.6%。通过实验可知，协同催化剂反应时氢气浓度更高，一氧化碳的浓度分布改变不大。当原料气中甲烷的比例增加时，产物中氢气的差别会减小。这是由于积炭导致催化剂的活性降低所致。

Yun 等^[40]研究了氩气等离子体射流下，二氧化碳、二氧化碳和甲烷、二氧化碳和甲烷中添加氧气以及二氧化碳和氢气的裂解效果及相关的热力学平衡计算。直接裂解二氧化碳时，转化率低于 11%；与甲烷一起裂解时最大的转化率达到 89%，加入氧气后转化率有所下降；与氢气一起裂解时发现氢气的加入可以加快二氧化碳的裂解，但二氧化碳转化率要低（相对于甲烷，同等进料摩尔比）。结果可知：一氧化碳在 1200~4600 K 比二氧化碳更加稳定；甲烷对二氧化碳转化率的影响比氢气更大；有氧气存在时一氧化碳会被氧化导致二氧化碳转化率下降；甲烷二氧化碳重整可以利用两种温室气体并且一氧化碳及氢气的产率很高。

Ni 等^[41-42]用一种新型的水等离子体发生器重整甲烷和二氧化碳，所用的水等离子体炬是一个直流热等离子体发生器，如图 4 所示。阴极为嵌有锆或钨的棒状铜电极，阳极为喷嘴状的铜电极。蒸发器把蓄水池中水蒸发，进入旋涡洞形成旋涡气流，推动阴极直到接触阳极起弧。水蒸气在高温下裂解，形成等离子体射流。该发生器在常压下能提供稳定、均一、纯的水等离子体。该等离子体电子密度、能量很大，温度很高，自由基含量高，并且不

图4 等离子体发生器结构^[42]Fig. 4 Schematic diagram of thermal plasma^[42]

需要额外的冷却电极的设备，热效率得到了很大的提高。文中研究了二氧化碳/甲烷摩尔比、总进料速率对合成气产量、组成及能量转换效率的影响。与其他等离子体技术相比，该反应器获得了更高的重整效果。当甲烷/二氧化碳进料比为 1，输入功率为 1.05 kW，总进料速率为 $0.24 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时，能量产率达到 $1.87 \text{ mmol} \cdot \text{kJ}^{-1}$ ，能量转化效率达到了 74.63%。由于工作气体是水，因此相对于其他等离子体重整技术，合成气中氢气/一氧化碳的比例相对较高（约为 2），这样的比例也满足了许多后续的化工合成反应。

Blutke 等^[43]用电感耦合等离子炬，先生成二氧化碳等热等离子体，接着在反应器内与进料的甲烷或者碳进行反应，生成高价值的合成气或者一氧化碳。二氧化碳不仅是提供吸热反应所需能量的热源，也是反应介质。并且相对氩气等工作气体，二氧化碳来源更加丰富，成本更加低廉。

Detering 等^[44]利用含碳、氧的物质如二氧化碳及简单的碳氢化合物如甲烷来生成合成气。该热等离子体反应器的特点在于它的淬冷方式。反应器出口处有一个收敛-发散的喷嘴，它能改变气体分子无规则的运动方向，如旋转、振动等，使之沿着与反应器轴线平行的方向直线运动。气体通过该喷嘴时，喷嘴出口锥形墙处的体积逐渐增加，压力却超快速下降，导致产物的温度快速下降，直到达到一个新的平衡状态。

Khalaf 等^[45]用氩气等离子体进行了甲烷二氧化碳的重整实验，结果发现最佳的原料比 CO_2/CO_4 为 1.3，当甲烷过量时会生成煤烟、苯、茚和萘等。通过实验还得出结论，混合气中的二硫化物的降解并没有对合成气的生成有影响，表明预处理过程中对含硫有机物的去除是没有必要的。

2.2 电弧法

Meguernes 等^[46]研究了直流滑动电弧及三相

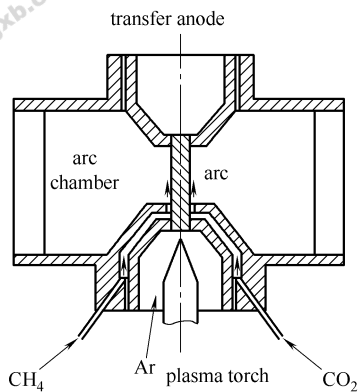


图 5 等离子体发生器结构^[47]

Fig. 5 Schematic diagram of thermal plasma^[47]

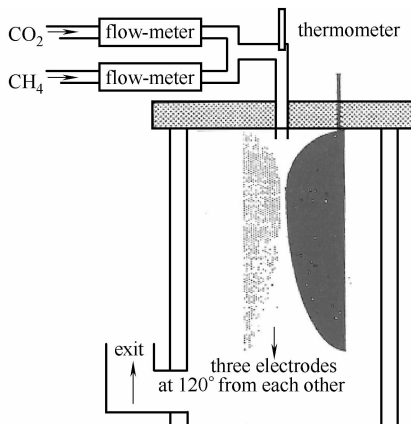


图 6 等离子体发生器结构^[47]

Fig. 6 Schematic diagram of thermal plasma^[47]

滑动弧下甲烷二氧化碳的重整。直流滑动弧等离子体发生器^[47]如图 5 所示。该反应器包含一个放电腔，一个第一阳极及一个移动弧阳极。首先第一阳极从等离子体矩喷嘴向放电腔形成直径 4 mm 的氩等离子体射流，电源功率为 2 kW。该射流形成一个初始的电离阶段。距离喷嘴 20 mm 处有一个管状的滑动弧电极（内径 5 mm），可以产生直流滑动弧，电源功率为 5 kW。甲烷二氧化碳如图中所示进料，通过滑电弧进行裂解，实验中保持甲烷流量恒定 6.5 L · min⁻¹，氩气流量恒定 4 L · min⁻¹，改变二氧化碳的进料量。三相滑动弧的装置如图 6 所示，反应器包含一个体积为 1.5 L 圆柱形不锈钢接收器，里面沿气体流动方向装有 3 根互成 120° 的分叉电极，由 10 kV 的三相电提供电源，功率在 2~3 kW 之间。文中根据反应机理提出了一个原料 CO₂/CH₄ 摩尔比与产物 CO/H₂ 摩尔比的关系，如式(25)、式(26)所示，并通过实验结果进行对比可知提出的假设符合实验结果。

$$x < 1 \rightarrow y = x \quad (25)$$

$$x > 1 \rightarrow y = \frac{x+1}{3-x} \quad (26)$$

其中， x 为 CO₂/CH₄ 摩尔比， y 为 CO/H₂ 摩尔比。

Pershin 等^[48]进行了大功率的等离子体炬（最大到 150 kW）直接裂解甲烷与二氧化碳的研究。通常在废物气化或炼钢行业中大功率的等离子体发生器的工作气体主要是氮气或者空气。但与之相比，含碳的气体，特别是二氧化碳与其他碳氢化合物的混合气体作工作气体有许多优势。这种混合气有更高的热焓、热导率，使等离子体炬的功率更高，也提高了对材料的传热效果。此外，在电弧区域中碳离子化后，会形成流向阴极的离子流，沉积

在阴极表面。对于石墨电极，沉积的炭可以补偿原来阴极升华的炭，这样可以极大地增加阴极的使用寿命。该实验中阳极周围添加了磁线圈，使电弧不断旋转，这大大减少了电弧的波动。结果表明，甲烷二氧化碳初始的进料比对等离子体温度及射流的速度没有影响；当总进料量为 125 L · min⁻¹ 时，热效率可达 71.7%，此时功率为 80.7 kW。

原丽君^[49]采用卧式管式反应器在常压下进行甲烷二氧化碳重整制合成气的研究，反应器如图 7 所示。输入电压分别施加到两个电极上，甲烷和二氧化碳同时从一端进入。电极为直径 10 mm 的石墨棒，外部带有水冷铜管。传统的热等离子体以及电弧等离子体需要借助如 Ar 气等惰性气体起弧，这样就造成了气体浪费，能耗加大，而且回收产品气中的惰性气体也比较麻烦。该方法直接利用甲烷和二氧化碳气体起弧，并且通过改进电极材料和结构，保证了电弧的稳定性，克服了传统热等离子体的不足。主要考察了 CO₂/CO 比、输入功率、进气方式和流量对原料转化率与产物选择性的影响，计算了能量效率，并探讨了等离子体的活化作用。

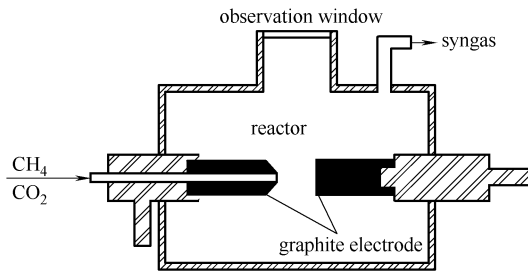


图 7 等离子体发生器结构^[49]

Fig. 7 Schematic diagram of thermal plasma^[49]

2.3 两者结合

Tao 等^[35,50]采用大功率双阳极热等离子体装置,对甲烷和二氧化碳重整制合成气进行实验研究。双阳极或多阳极结构是获得大功率热等离子体发生器的普遍方法。该实验的等离子体发生器装置如图 8 所示,实验装置如图 9 所示。发生器由一个阴极和两个阳极组成,各电极之间采用绝缘材料隔开。在阴极与第 1 阳极之间以及第 1 阳极与第 2 阳极之间分别设有气体导入口 I 与气体导入口 II。第 1 阳极为触发阳极,与阴极之间的距离 ($d_1 = 0.4$ cm) 较近,当高频高压触发时,两电极之间的电场强度较强,使工作气体被击穿而产生放电。放电在第 1 阳极发生后,气体中产生了大量带电粒子,由于气体的流动,放电迅速转移至已加载电压的第 2 阳极(即工作电极)上,同时第 1 阳极回路自动断开。这样,稳定的放电建立在阴极与第 2 阳极之间。第 2 阳极与阴极之间的距离 ($d_2 = 6$ cm) 较长,因此放电电压增加,放电功率明显高于单阳极热等离子体发生器。实验采用两种不同的原料气输入方式:一种是使原料气(甲烷和二氧化碳的混合气体)作为等离子体放电气体全部通入第 1 阳极与第 2 阳极间的放电区,直接参与放电;另一种是保持前述状态,再附加另一部分原料气通入从等离子体发生器喷出的等离子体射流区。

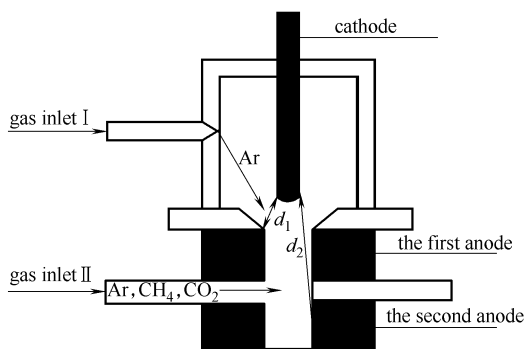


图 8 等离子体发生器结构^[50]

Fig. 8 Schematic diagram of thermal plasma^[50]

实验表明,第 1 种方式下,甲烷和二氧化碳同时具有很高的单程转化率和反应选择性,但能量转化效率较低;第 2 种方式下,尽管甲烷和二氧化碳单程转化率和选择性有所降低,但由于进料量增加,所得合成气摩尔量较大,因此能量转化效率高于第 1 种进气方式所得结果。实验还发现,保持放电电流恒定的情况下,等离子体放电电压随通入第 1 阳极与第 2 阳极间放电区的原料气流量增加而增

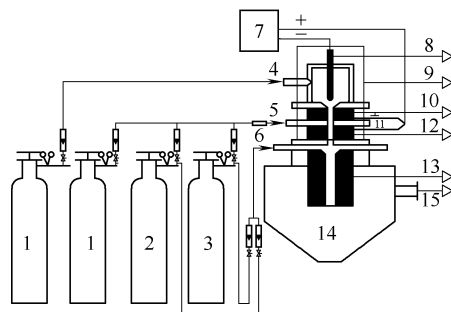


图 9 实验装置^[35]

Fig. 9 Schematic diagram of experimental setup^[35]

1—Ar; 2—CH₄; 3—CO₂; 4—gas inlet I; 5—gas inlet II; 6—gas inlet III; 7—DC power supply; 8—cathode; 9—plasma generator; 10—the first anode; 11—contactor; 12—the second anode; 13—graphite tube reactor; 14—collector; 15—gas outlet

加,与通入等离子体射流区的流量无关,同时实验未发现等离子体发生器阴极和阳极被氧化或出现碳沉积现象。在第 2 种进气方式下,从导入口 II 和导入口 III 分别通入 2.4 和 2 m³·h⁻¹ 原料气,放电功率为 18 kW, $\phi = 0.242$ m³·h⁻¹·kW⁻¹ 时,能量转化效率最高达到 57.22%,比其他等离子体形式得到的能量转化效率高。

目前,射流法大多采用氮气、氢气或者氩气作为工作气体,其中协同催化剂进行重整的结果是最佳的。当然催化剂的原料成本及还原所消耗的能量并没有计算在内。比较新颖的有用水蒸气作为工作介质,该方法的优势在于水等离子体电子密度、能量很大,温度很高,自由基含量高,并且不需要额外的冷却电极的设备,热效率得到了很大的提高,且合成气比例相对较高(H₂/CO 约为 2),满足了许多后续的化工合成反应。此外还有利用二氧化碳作为工作气体,作为提供吸热反应所需能量的热源的同时,也是反应介质,并且相对氩气等工作气体,二氧化碳来源更加丰富,成本更加低廉。电弧法常规的工作气体与射流法相同,但含碳的气体,特别是二氧化碳与其他碳氢化合物的混合气体作工作气体有其独特的优势。如果在阳极外缠绕励磁线圈,利用外磁场驱动电弧旋转,可以获得参数波动小、比较均匀的大面积直流电弧等离子流,使得物料与电弧混合更加均匀,物料的受热也更加均匀,从而可以提高重整效果。而且励磁旋转的电弧等离子体在工业放大时不会与等离子体射流一样,存在物料的混合不均等问题,更有利于工业放大。电弧法、射流法两者结合的方法由于

更加有效地利用了等离子体的能量, 因此能量效率得到了提高。

3 结 论

本文概述了热等离子体重整甲烷和二氧化碳制合成气的研究现状。冷等离子体虽然转化率普遍较高, 但是处理量不大, 工业化应用的前景并不明朗; 而热等离子体具有高温、高焓、高电子密度、处理量大等特点, 已经成功应用于各种工业生产中。但是目前热等离子体研究甲烷和二氧化碳重整制合成气的工作仍处在基础研究阶段, 仍有许多工作有待发展。不论采用何种方式重整, 都是需要在高温下进行的。因此, 将等离子体作为热源的同时, 还需大量的冷却介质来防止电极等设备的熔化以及对产品的冷却, 能耗偏高将是一个主要障碍。还有反应机理的进一步完善, 是否以及如何协同催化剂等都需要进一步的研究。相信在不久的将来, 用热等离子体重整甲烷和二氧化碳制合成气的研究将不断深入并完善, 最终成功应用于工业化大规模生产。

References

- [1] Li X, Liao X, Ren X Z, Bai M G, Dai X Y, Yin Y X. Carbon dioxide reforming of methane to syngas by warm plasma: low energy consumption//Power and Energy Engineering Conference (APPEEC) [C]. IEEE, 2010: 1-5
- [2] Istadi I, Amin N A S. Co-generation of synthesis gas and C₂₊ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: a review [J]. *Fuel*, 2006, **85**: 577-592
- [3] Cheng D G, Zhu X L, Ben Y H, He F. Carbon dioxide reforming of methane over Ni/Al₂O₃ treated with glow discharge plasma [J]. *Catalysis Today*, 2006, **115**: 205-210
- [4] Hwang N, Song Y H, Cha M S. Efficient use of CO₂ reforming of methane with an arc-jet plasma [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2010, **38** (12): 3291-3299
- [5] Nikoo M K, Amin N A S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, **92**: 678-691
- [6] Liu C J, Xu G H, Wang T M. Non-thermal plasma approaches in CO₂ utilization [J]. *Fuel Processing Technology*, 1999, **58**: 119-134
- [7] Zhou L M, Xue B, Kogelschatz U, Eliasson B. Nonequilibrium plasma reforming of greenhouse gases to synthesis gas [J]. *Energy & Fuels*, 1998, **12**: 1191-1199
- [8] Song H K, Lee H, Choi J W, Na B. Effect of electrical pulse forms on the CO₂ reforming of methane using atmospheric dielectric barrier discharge [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2004, **24** (1): 57-72
- [9] Rostrup-Nielsen J R. New aspects of syngas production and use [J]. *Catalysis Today*, 2000, **63**: 159-164
- [10] Supat K, Chavadej S, Lobban L L, Mallinson R G. Carbon dioxide reforming with methane in low temperature plasmas [J]. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 2002, **47** (1): 269-272
- [11] Tao X M, Qi F W, Yin Y X, Dai X Y. CO₂ reforming of CH₄ by combination of thermal plasma and catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 1262-1265
- [12] Chen Q, Dai W, Tao X M, Yu H, Dai X Y, Yin Y X. CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure abnormal glow plasma [J]. *Plasma Science & Technology*, 2006, **8** (2): 181-184
- [13] Li D H, Li X, Bai M G, Tao X M, Shang S Y, Dai X Y, Yin Y X. CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure glow discharge plasma: a high conversion ability [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 308-313
- [14] Li M W, Tian Y L, Xu G H. Characteristics of carbon dioxide reforming of methane via alternating current (AC) corona plasma reactions [J]. *Energy & Fuels*, 2007, **21**: 2335-2339
- [15] Liu C J, Marafee A, Hill B, Xu G H, Mallinson R, Lobban L. Oxidative coupling of methane with AC and DC corona discharges [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**: 3295-3301
- [16] Goujard V, Tatibouet J M, Batiot-Dupeyrat C. Carbon dioxide reforming of methane using a dielectric barrier discharge reactor: effect of helium dilution and kinetic model [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2011, **31**: 315-325
- [17] Sentek J, Krawczyk K, Kroker T, Torsten K. Plasma-catalytic methane conversion with carbon dioxide in dielectric barrier discharges [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **94**: 19-26
- [18] Jiang T, Li Y, Liu C J, Xu G H, Eliasson Baldur, Xue B Z. Plasma methane conversion using dielectric-barrier discharges with zeolite A [J]. *Catalysis Today*, 2002, **72**: 229-235
- [19] Bo Z, Yan J H, Li X D, Chi Y, Cen K F. Plasma assisted dry methane reforming using gliding arc gas discharge: effect of feed gases proportion [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 5545-5553
- [20] 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**: 2986-2995
- [21] Fidalgo B, Dominguez A, Pis J J, Mendez J A. Bio-syngas production with low concentrations of CO₂ and CH₄ from microwave-induced pyrolysis of wet and dried sewage sludge [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008,

- 33: 4337-4344
- [22] Tao X M, Bai M G, Li X, Long H L, Shang S Y, Yin Y X, Dai X Y. CH₄-CO₂ reforming by plasma-challenges and opportunities [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, **37**: 113-124
- [23] Baulch D L, Cobos C J, Cox R A, Frank P, Hayman G, Just Th, Kerr J A, Murrells T, Pilling M J, Troe J, Walker R W, Warnatz J. Evaluated kinetic data for combustion modelling [J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1994, **23** (Supplement D): 847-1033
- [24] Glassman I. Combustion [M]. 3rd ed. San Diego: Academic Press, 1996
- [25] Tsang W, Hampson R F. Chemical kinetic data base for combustion chemistry (I): Methane and related compounds [J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1986, **15** (3): 1087
- [26] Naser S, Amir H, Masih H, Seyed M, Ali A, Chapar R, Akbar Z. DC-pulsed plasma for dry reforming of methane to synthesis gas [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2010, **30**: 333-347
- [27] Yamamoto A, Mori S, Suzuki M. Scale-up or numbering-up of a micro plasma reactor for the carbon dioxide decomposition [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**: 4296-4300
- [28] Hayashi N, Yamakawa T, Baba S. Effect of additive gases on synthesis of organic compounds from carbon dioxide using non-thermal plasma produced by atmospheric surface discharges [J]. *Vacuum*, 2006, **80**: 1299-1304
- [29] Oumghar A, Legrand J C, Diamy A M, Turillon N. Methane conversion by an air microwave plasma [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1995, **15** (1): 87-107
- [30] Warnatz J. Rate Coefficients in the C/H/O System. Combustion Chemistry [M]. New York: Springer Verlag, 1984
- [31] Long H L, Shang S Y, Tao X M, Yin Y X, Dai X Y. CO₂ reforming of CH₄ by combination of cold plasma jet and Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 5510-5515
- [32] Miller J A, Bowman C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion [J]. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1989, **15**: 287-338
- [33] Zhou L M, Xue B, Kogelschatz U, Eliasson B. Nonequilibrium plasma reforming of greenhouse gases to synthesis gas [J]. *Energy & Fuels*, 1998, **12**: 1191-1199
- [34] James R F, Raymond P A, Timothy A H, Brent A D. Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon black [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**: 1425-1435
- [35] Tao X M, Bai M G, Wu Q Y, Huang Z J, Yin Y X, Dai X Y. CO₂ reforming of CH₄ by binode thermal plasma [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 9373-9378
- [36] Fauchais P, Vardelle A. Thermal plasmas [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1997, **25** (6): 1258-1280
- [37] Lan Tianshi (兰天石), Ran Wei (冉伟), Long Huali (龙华丽), Wang Yu (王彧), Yin Yongxiang (印永祥). Experimental study on syngas production by carbon dioxide (CO₂) reforming of methane (CH₄) by plasma jet [J]. *Natural Gas Industry (天然气工业)*, 2007, **27** (5): 129-132
- [38] Sun Yanpeng (孙艳朋), Nie Yong (聂勇), Wu Angshan (吴昂山), Yuan Ji (袁计), Song Yifan (宋一凡), Ji Jianbing (计建柄). Thermodynamic study on carbon dioxide reforming of methane to syngas by thermal plasma [J]. *Natural Gas Industry (天然气工业)*, 2010, **35**: 22-26
- [39] Chun Y N, Song H W, Kim S C, Lim M S. Hydrogen-rich gas production from biogas reforming using plasmatron [J]. *Energy & Fuels*, 2008, **22**: 123-127
- [40] Yun S H, Kim G J, Park D W. Decomposition and conversion of carbon dioxide into synthesis gas using thermal plasma [J]. *Journal of Ind. & Eng. Chemistry*, 1997, **3** (4): 293-297
- [41] Ni G H, Lan Y, Cheng C, Meng Y D, Wang X K. Reforming of methane and carbon dioxide by DC water plasma at atmospheric pressure [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**: 12869-12876
- [42] Ni G H, Meng Y D, Cheng C, Lan Y. Characteristics of a novel water plasma torch [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2010, **27** (5): 055203: 1-3
- [43] Blutke A S, Bohn E M, Ottiger R S, Tuszewski M G, Vavruska J S. Use of a chemically reactive plasma for thermal-chemical processes [P]: US. 6153852. 2000
- [44] Detering B A, Kong P C. Thermal device and method for production of carbon monoxide and hydrogen by thermal dissociation of hydrocarbon gases [P]: PCT Int. Appl. WO, 0073247 (A1). 2000
- [45] Khalaf P I, Souza I G, Carasek E. Production of synthesis gas by thermal plasma *via* pyrolysis of methane and carbon dioxide [J]. *Quim. Nova*, 2011, **34** (9): 1491-1495
- [46] Meguernes K, Chapelle J, Czernichowski A. Oxidization of CH₄ by CO₂ in an electric arc and in a cold discharge// 11th Int. Symp. on Plasma Chem. [C]. 1993: 710-715
- [47] Nassar H, Meguernes K, Czernichowski A, Chapelle J. Temperature measurement based on C₂ swan spectrum in a transferred arc in CH₄+CO₂ mixture//11th Int. Symp. on Plasma Chem. [C]. 1993: 651-656
- [48] Pershin L, Mostaghimi J, Grisha N. Carbonaceous Gases for DC Plasma Generation [R]. Centre for Advanced Coating Technologies, University of Toronto
- [49] Yuan Lijun (原丽君). Study on CH₄-CO₂ reforming to syngas by plasma [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2007
- [50] Bai Meigui, Tao Xumei, Wu Qingyou, Huang Zhijun, Li Yuliang, Yin Yongxiang, Dai Xiaoyan. Effect of different feeding modes on CO₂ reforming of CH₄ by thermal plasma [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2009, **25** (12): 2455-2460