

甲烷等离子体化学利用及其对 新世纪能源、环境和化工的影响*

张月萍

(天津大学化学系, 天津, 300072)

刘昌俊 许根慧

(天津大学一碳化工国家重点实验室, 天津, 300072)

提 要 本文综述了甲烷等离子体的特点及其化学利用研究和开发的进展, 介绍了此项技术近年来的工业试验情况。等离子体应用于甲烷转化可导致很高的甲烷转化率, 并有可能实现甲烷资源的坑口就地转化, 对分散、小气源甲烷的开发有着特殊的重要作用。

关键词 等离子体, 气体放电, 甲烷转化

自然界中存在着丰富的甲烷资源, 这一资源的开发应用对保障 21 世纪能源供应意义十分重大。然而, 甲烷直接转化制高碳烃在热力学上是不可行的, 如:



为此, 自 80 年代以来, 各国投入了大量人力物力开发研究甲烷氧化偶联和甲烷部分氧化制甲醇过程, 然而由于存在深度氧化, 选择性产品收率过低, 还达不到工业化要求。有鉴于此, 近年来除在传统催化学科范围内开展了大量研究外, 还对各种非常规方法的应用进行了广泛探讨, 其中等离子体因其设备简单, 操作方便, 转化率高等优点而在甲烷转化方面的应用研究较为活跃。

1 气体放电等离子体

等离子体是物质存在的第 4 种状态, 是通过对气体从外界加热或外加电场来供给能量, 使气体分子离解和电离产生的电子、离子、原子、分子、自由基等粒子组成的集合体。图 1 为物质的 4 种状态

变化示意图。常规物质 3 态中, 固态物质分子间结合最紧密, 有序程度最高, 液态次之, 气态分子间结合最松散, 有序程度最低。而等离子体是电离状态的气体物质, 从聚集态的次序看, 它排在第 4 位, 其特征是带电粒子间存在库仑力, 宏观为准中性。有关等离子体的化学反应特性, 前面已作了综述^[1]。等离子体态根据其能量状态, 可以分为高温等离子体、热等离子体和低温等离子体。其中, 热

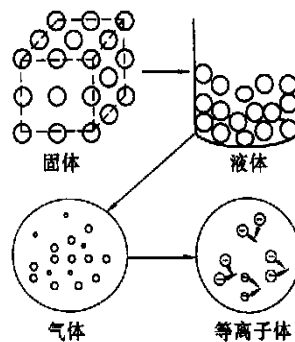


图 1 物质 4 态示意图
(箭头方向指聚集态的变化次序)

* 国家自然科学基金 (基金项目号: 29806011)、教育部优秀年轻教师基金、教育部归国留学人员启动基金、瑞士 ABB 国际合作研究基金资助课题。

等离子体和低温等离子体已用于引发甲烷等离子体,前者已被开发用于合成气制备,后者多用于有机合成研究。等离子体很适用于通过常规方法难于转化的稳态分子,如甲烷、二氧化碳等的高效激活。

2 甲烷等离子体化学利用研究与开发进展

2.1 合成气制备

常规催化合成气制备是个高消耗的过程,占了经合成气甲烷化学利用生产成本的60%左右,且要求规模和效益,一直制约着合成气路线的发展。近年来,利用等离子体转化甲烷制备合成气成为了一个热点研究课题,并在北美开展了工业试验研究。等离子体甲烷转化制备合成气主要有两个反应途径:等离子体甲烷部分氧化和等离子体甲烷 CO_2 重整。在这方面,涉及的等离子体现象有介质阻挡气体放电^[2,3]、电晕放电^[4]、感应偶联等离子体(ICP)^[5]和Giding电弧放电^[6]等。研究表明等离子体甲烷 CO_2 重整机理与常规催化 CO_2 重整机理不同,自由基、离子反应特别是自由基反应,在等离子体 CO_2 重整反应中占了很重要的地位。进料中 CH_4/CO_2 比对低温等离子体生成合成气中 H_2/CO 比影响很大。作者的研究表明,在高进料 CH_4/CO_2 比下,采用低温等离子体生成混合烃的选择性甚至比生成合成气选择性还高^[7]。

如果以电能转化为合成气的化学能的比值作为能量效率^[2],则低温等离子体(介质阻挡气体放电和电晕放电)制备合成气的能量效率还偏低(小于7%)。Czernichowski等^[8]利用Giding电弧放电等离子体将能量效率提高到了40%,如对原料气进行预热,则能量效率还可望进一步提高^[9],基于上述研究的工业试验现正在加拿大进行。1999年,美国热转化公司(Thermal Conversion Corp,简称TCC)采用高功率ICP系统,对等离子体甲烷转化制备合成气进行了工业试验研究^[5],能量效率据称达到了45%。该系统合成气生产能力为 $2832 \sim 4248 \text{m}^3/\text{d}$,生产的合成气 H_2/CO 比为2:1(基于甲烷、 CO_2 和 H_2O 进料)。试验表明,对于等离子体甲烷 CO_2 重整这样一个吸热反应,其能量消耗取决于进料组成、反应温度以及生成合成气组成情况。在进料中通入空气、富氧空气或直接通空气,可以降低能量消耗。在无氧进料时,该试验系统能量消耗量是 $314.5 \sim 440.3 \text{kW}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ($50 \sim 70 \text{kW}/\text{英桶} \cdot \text{天}$,折合

为合成油生产量)。TCC公司宣称,下一步试验将考察含氧进料,以进一步降低能量消耗。此项工作将产生经济型的合成气生产装置,可望用于分散的小储量气田,实现甲烷资源坑口利用^[5,10]。

上述合成气制备可以通过在进料中加入 H_2O 来调高合成气的 H_2/CO 比,试验中获得的 H_2/CO 比可高达2.2/1。此外,TCC公司还比较了几种不同制备方法生成合成气的量,比较结果见表1。由表1可见,ICP生成合成气产率最高。

表1 不同制备方法生成合成气量比较^[5]

方 法	合成气产率 (每转化1摩尔甲烷生成合成气总摩尔数)
甲烷部分氧化	2.7
甲烷水蒸气重整	3.7
自热重整	2.6
ICP(无氧进料)	3.9

根据目前研究进展,热等离子体合成气制备将会是继等离子体乙炔制备后,可能最快实现工业化的等离子体甲烷转化过程,可实现分散小气源和煤层气的化学利用,对优化能源结构、合理利用资源、减少温室气体排放有重要意义。

2.2 合成烃类

20世纪60年代前后,杜邦(Du Pont)公司、成都有机化学研究所等陆续将热等离子体甲烷裂解制乙炔推向工业化,获得的烃类产率高达77.8%^[11]。研究表明,与电石法、部分氧化法制乙炔相比,天然气等离子体法制乙炔工艺简单、成本更低、污染也轻得多^[12]。然而,基于乙烯的石油化学工艺的迅猛发展,等离子体甲烷裂解制乙炔工艺的发展受到了限制。但在我国,氯乙烯的生产要消耗大量乙炔,而乙炔的生产仍采用高污染、高消耗的电石法,这为等离子体乙炔生产工艺提供了一个极佳机会。

由于石油资源日益枯竭,而甲烷储量丰富,在经过20年甲烷氧化偶联制乙烯研究未能取得进展的情况下,等离子体甲烷转化合成烯烃的研究工作受到了高度重视。早期的研究主要对低压下微波等离子体活化甲烷开展了大量研究,获得产物在无氧状态下主要为碳二烃,而产品选择性通常为乙炔>乙烯>乙烷^[13]。而后在大气压下,通过电晕放电、介质阻挡放电实现了常压、低气体温度下(甚至-70℃下)很高的甲烷转化活性,这是在常规催化

条件下很难实现的。氧、氮、空气、二氧化碳、水蒸气、氢、氢/氧混合物等均已被用作共反应物以促进甲烷转化^[2~4,7]，这些共反应物除氢外，在增加甲烷转化率的同时，降低了烃类产品的选择性。研究表明，采用电晕放电，烃类产品主要是碳二烃，其他更高碳烃量很少，而采用介质阻挡气体放电，同时使用分子筛抑制积碳，在不使用其他共反应物时，可以将纯甲烷直接转化为混合烃类，这些烃类从 C₂ 一直到 C₂₅ 甚至更高^[7]。目前，作者经过大量实验研究，已在等离子体烯烃制备上获得了烯烃选择性高于 80% 的好结果，在技术上已取得了突破，现正拟开展工业试验研究以将研究成果推向产业化。

值得一提的是，作者通过介质阻挡气体放电甲烷转化生成的烃类（C₅ 以上）多为支链烃，且不含炔烃。产物中除烯烃外，还有大量液体烃。这些液体烃所含支链烃使其成为高品质的燃料油。表 2 列为此甲烷转化生成烃混合物组成的一个典型例子。

表 2 介质阻挡气体放电甲烷转化制备烃类混合物实例

碳数	(选择性)	质量分数/ %
C ₂		9.9
C ₃		7.2
C ₄		3.5
C ₅		3.5
C ₆		7.2
C ₇		4.0
C ₈		2.8
C ₉		1.6
C ₁₀		0.2

(实验条件：纯甲烷；催化剂：分子筛负载催化剂；流量：150mL/min；甲烷转化率：26.8%；输入功率：500W)

使用 CO₂ 为共反应物时，甲烷转化率可以显著提高^[7~13]，但除混合烃产物外，还生成有合成气、水和含氧有机物。该合成燃料油的进一步发展，取决于过程的能量产率。目前国际上取得的甲烷转化合成燃料油最佳的能量产率是 10kW·h/kg。能量产率的进一步提高，有赖于对等离子体基础理论研究的深入开展、催化剂的应用以及系统的改进等等。美国 S-CAL 研究公司正拟安装一套模试装置以建立等离子体与催化剂相互作用模型，以支持相应的等离子体气转油实验^[14]。

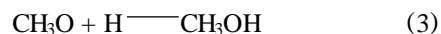
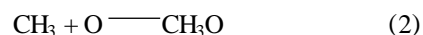
2.3 合成醇

甲醇是非常重要的有机中间体，也是很好的储氢材料和清洁代用燃料。从表 3 中数据可见，由甲烷氧化制甲醇在热力学上是可行的，但存在竞争反应。因此，对氧物种要严格控制，以避免甲烷深度氧化。然而，常规催化过程在这一研究上，还未能取得好的结果，合成醇的产率低于 4%。日本科学家对低温等离子体甲烷部分氧化制甲醇作了大量研究工作。直观上看，甲烷部分氧化制甲醇是在甲烷分子中插入一个氧原子，而氧等离子体中的活性物种如 O(³P)、O(¹D)、亚稳态 O₂(a¹_g) 等都是甲醇合成的关键活性氧物种，O(¹D) 也可通过 O⁻ 转化而成。而这些活性氧物种很容易在等离子体中获得。冈崎健等^[15]采用高度非平衡态的脉冲无声放电反应器来控制氧物种，以利于甲醇合成反应，由此获得了 32.6% 的甲醇选择性和 2.4% 甲醇产率。

表 3 甲烷部分氧化反应的热力学数据

反应	H ₂₉₈ [°]	G ₂₉₈ [°]
	/kJ·mol ⁻¹	/kJ·mol ⁻¹
CH ₄ + 1/2O ₂ → CH ₃ OH	-127.1	-111.2
CH ₄ + O ₂ → HCHO + H ₂ O	-276.0	-290.8
2CH ₄ + O ₂ → CH ₃ OCH ₃ + H ₂ O	-139	-120.6
CH ₄ + 2O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O	-519	-543.5
CH ₄ + 3/2O ₂ → CO + 2H ₂ O	-802	-800.7

为提高醇类选择性，专利^[16]设计出一种无声放电固体电解质电池反应器。该反应器反应机理是先利用无声放电，使甲烷转化为甲烷等离子体，使甲烷活化产生丰富的自由基和激发态物质等。当以氧气或空气为氧化剂时，固体电解质电池阴极发生反应：2O + 4e⁻ → 2O²⁻。利用固体电解质将 O²⁻ 等氧化剂传输到阳极，在阳极发生反应：2O²⁻ → 2O + 4e⁻。在阳极表面或其附近活性氧与等离子体活性物质反应，产生甲醇等：



文献未涉及用该反应器合成甲醇的实验结果。

另一方面，以 CO₂ 作为氧化剂，把甲烷转化为甲醇也受到越来越多的重视，如 Helmut 等^[17]将 13X 分子筛引入无声放电反应器，以甲烷和二氧化碳为原料，合成出了高浓度的甲醇和乙醇，采用等

摩尔配比的 CH_4 、 CO_2 为原料时，产物中甲醇浓度高达 12.0%，乙醇浓度达 4.0%

最近，日本学者在无声放电等离子体甲烷转化制甲醇方面取得了新的进展，他们使用了高频脉冲等离子体源，发现过程的能量消耗已接近常规催化反应。这一进展表明，等离子体甲烷转化过程在与常规过程的竞争中获得了改进，正朝实用阶段转化^[18]。

3 等离子体甲烷活化的能量参数及催化剂的影响

甲烷等离子体的化学利用还可生成其他高附加值产品，如甲醛等。目前，各国科学工作者致力研究的是提高等离子体甲烷转化的能量产率。为此，有必要探讨等离子体甲烷活化的能量参数及其控制方法。气体放电等离子体涉及的主要物理和化学反应包括：

- (1) 激发：气体分子被激发到较高能级；
- (2) 电离：电子从气体分子中分离出去，形成一个正离子并导致自由电子数目增加；
- (3) 解离：多原子气体分子因吸收了足够的能量而解离。

表 4 列出了低温等离子体中有关甲烷转化常见分子激发所需能量的比较。从表列数据看，振动激发在所有激发过程中所需能量最低并接近于甲烷直接转化能耗的热力学平衡值 $0.34\text{eV}/\text{CH}_4$ 。因此，甲烷等离子体的进一步开发研究就是要实现振动激发活化甲烷，以降低能耗，提高目标产物的能量产率。这方面的研究工作主要集中在引入催化剂于等离子区或等离子体余辉区，并在等离子体反应中尽可能减少低激发态物质的生成（低激发态物质的生成会消耗大量能量）。实验已经表明，在等离子体甲烷直接转化中，引入金属催化剂，如 Ni 和 Pt，可将反应能耗从 $300\text{eV}/\text{CH}_4$ 降至 $70\sim 90\text{eV}/\text{CH}_4$ ^[19]。

表 4 与甲烷转化有关的激发模式及相应所需的最低能量

最低能量	N_2	O_2	CH_4
激发模式	/(eV/molecule) / (eV/molecule) / (eV/molecule)		
电离	15.6	12.1	12.6
解离	9.8	6.0~8.4	9.0~12.0
电子激发	6.2~13.0	1.0~4.2	
振动激发	0.3~2.4	0.2~0.8	0.2~0.4
旋转和平动激发	>0	>0	>0

最近作者^[7,20]在甲烷直接转化方面，采用附加催化技术，取得了新的进展，能耗降约为 $30\text{eV}/\text{CH}_4$ ，如进一步提高等离子功率，降低能耗已成为可能。

下面我们分析一下等离子体引入非均相催化反应的机制，以探讨实现振动激发活化甲烷分子的可能途径。

等离子体之引入催化过程将对反应物吸附、表面反应和产物解吸过程产生直接和间接影响。首先，等离子体将改变反应物的电中性特点，导致与常规催化不同的反应特性，等离子体作用下，各种激发态的物质与催化剂发生作用，对于甲烷催化转化来说解离吸附有很重要的作用，但由于甲烷的稳定性，解离吸附较难发生，低温等离子体的应用可以促进这一过程。

对低温等离子体中各种激发态物质在催化剂表面的反应特性可叙述如下：

- (1) 电子：等离子体含有大量的电子，电子作用于催化剂表面至少能引起 3 个过程：二次电子激发、电子诱发的脱附（electron stimulated desorption, ESD）和吸附分子的电子解离。后两个过程对于催化来说意义更大。ESD 过程取决于吸附剂和吸附质，是直接的电子激发过程，而吸附分子的电子解离则类似于气体等离子体相中的解离过程。由于电子与表面易于碰撞而失去电子，ESD 及电子解离过程效率都不高。

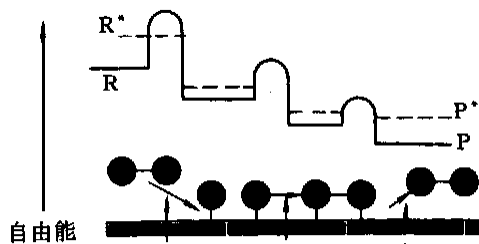


图 2 低温等离子体对常规催化的影响

R：反应物；R*：激发态的反应物；
P：产物；P*：激发态的产物

- (2) 离子：对于金属催化剂，正离子与之碰撞而被中和的效率大于 99%。中和过程通常经由二电子 Auger 过程将一电子传给离子的相应能级上而构成亚稳态，这一亚稳态的衰变也将导致生成高振动激发的分子，类似的过程也出现在半导体和绝缘体催化剂上。此外，分子离子与固体表面的相互作用

用通常还导致其解离为原分子的组成原子。因此，实际上在正离子与表面构成实际反应前，已经转变为其他形态。

(3) 自由基：自由基通常吸附在催化剂表面上，并参与各种表面反应。

(4) 电子激发物质：激发态分子的衰变通过发射光子来进行，这些分子的松弛时间在 10^{-7} 秒数量级上，在他们到达催化剂表面之前，衰变已经发生了，但是由此发射的光子在某些条件下可诱发光催化反应。

(5) 振动激发物质：研究表明^[21, 22]，振动激发物质可以大大促进解离吸附。但振动能利用的有效性强烈取决于所用吸附质和吸附剂，温度的影响很小。如 Steward 等^[23]和 Winters^[24]分别证明振动激发可促进甲烷在铑和钨上解离吸附。而 Gochelashvili 等^[25]的实验却表明振动激发对 CH_4 在不锈钢表面却无促进解离吸附的作用。

(6) 旋转与平动激发物质：这类物质在低温等离子体甲烷转化中的影响可以忽略。

总之，上述等离子体活性物质中，对催化剂表面反应有直接作用的是自由基和振动激发态物质，特别是在常压非平衡态低温等离子体系统内。而电子的作用则取决于所用的催化剂。对于某些类型的催化剂来说，由于电子到达表面的速度远高于正离子，电子与表面碰撞导致催化剂表面富集电子而荷负电，由此在催化剂表面附近形成一反电场，使得场内电子与正离子迁移相抵而导致净电流为 0。这一反电场形成的结果类似于在催化剂表层上加一负偏压，形成所谓鞘层效应 (Plasma Sheath)，并在催化剂界面层引起一系列物理和化学变化，对促进催化有很好的作用，但有关具体反应机理有待于进一步研究。

前已述及，等离子体的催化效应可分为：(1) 发生于等离子体区域的催化效应；(2) 发生于等离子体余辉区的催化效应。这两者在机理上有很大的不同，对于后者，自由基反应显得更为重要。作者在与美国 Oklahoma 大学合作研究中，对直接方式电晕放电 (Direct Corona) 和间接方式电晕放电 (Remote Corona) 甲烷转化制碳二烃效果作了比较。所谓直接方式电晕放电即高压电线电极 (为等离子体发生区) 直接插入催化剂床层，而间接方式的高压电线电极则不与催化剂相接触。实验结果表明间接方式电晕放电有更高的碳二烃能量产率，说明上述

区域 (2) 更为有效。研究还表明，带有 $-\text{OH}$ 基团的催化剂比一般金属氧化物催化剂有更好的响应等离子体的能力，并由此发现了等离子体分子筛改性现象^[1]。部分现象法国科学家也作了类似论述^[26]。通过 CO_2 程序升温脱附实验证明，等离子体作用下，Y 型分子筛碱性强度和碱性点数均有很大提高，并在低温下有很好的甲烷转化活性。在常规催化条件下，该催化剂不具备甲烷转化制高碳烃活性。从能耗上看，现行反应器设计已能使等离子体引发的自由基进一步引发更多的自由基，自由基的利用率已有了很大提高。研究方向已朝振动激发活化甲烷前进了许多，进一步的工作既要研究能够响应等离子体的最佳催化剂，也要研究等离子体与催化剂相结合的最佳形式。

4 结论

从总的天然气、煤层气发展战略来说，甲烷的化学利用有待新的技术突破。目前已开发的甲烷利用项目，合成氨效益欠佳；合成甲醇必须与甲醇下游产品的安排同步，且目前国内外甲醇市场均供大于求；关于 MIBE 的争论导致 MIBE 路线前景不好；乙炔路线总体上萎缩；合成油则期待油价上扬；MTO 虽可以沟通天然气化工和石油化工，但目前在经济上的竞争力不强。新的技术突破有赖于新技术的开发，包括一些非常规技术的开发应用，等离子体技术就是这样的非常规技术方法。等离子体甲烷转化可以导致很高的甲烷转化率，现在甲烷转化制合成气、烯烃、乙炔、液体烃和合成甲醇等方面已有了很好的研究基础，为今后开发更多高附加值的产品创造了条件。此外，为了达到以振动激发方式激活甲烷的目标，在等离子体和催化剂结合方式上还要作大量研究工作。而相关技术实际应用的主要困难在于催化等离子体基础理论方面几乎是空白。由于人类社会面临的许多能源与环境方面的问题都和甲烷有关，即：甲烷是一丰富的碳资源，也是一个影响很大的温室气体，等离子体活化甲烷研究是目前发达国家一碳化工研究领域的热门课题。等离子体甲烷转化正在被证明是一种工艺简单、设备小、不要求规模效益、原料利用率高、投资少、无污染、高效的合成方法，将对未来能源、环境保护、化工、材料产生重大影响，并可能由此产生新的产业。

5 参考文献

- [1] 李明伟,刘昌俊,许根慧. 化工进展,1999,18(6):53
- [2] Kogelschatz U, et al. Proc of the 4th Int Conf on Greenhouse Gas Control Tech(GHGP-4), Aug. 30,1998
- [3] Cesser H D, Hunter N R, Probawono. Plasma Chem Plasma Processing, 1998, 18:241
- [4] Liu C J, Mallinson R, Lobban L. Appl Catal A, 1999, 178:17
- [5] Blutke A S, Bohn E M, Vavruska. Presentation of managing associated offshore natural gas, Houston, Texas, April 28 ~ 30, 1999
- [6] Mutaf-Yardimci O, Saveliev A V, Fridman A A, et al. J Appl Phys, 2000, 87:1632
- [7] Eliasson B, Liu C J, Kogelschatz U. Ind Eng Chem Res, 2000, 39:1221
- [8] Czernichowski A, Proc of the 4th Int Conf on Greenhouse Gas Control Tech(GHGP-4), Aug. 30, 1998
- [9] Mutaf-Yardimci O, Saveliev A V, Fridman A A, Kennedy L A. Int J Hydrogen Energy, 1998, 23:1109
- [10] Remote Gas Strategies October 1998 newsletter
- [11] Chemical Week January 18, 1964, 64
- [12] 张详富, 曾达权. 天然气化工, 1998, 23(4):39
- [13] Ravella A, Murphy W J, Achia B V. US, 4975164. 1990
- [14] Remote Gas Strategies February 1998 newsletter
- [15] 冈崎健, 野崎智洋等. 日本机械学会论文集(B编). 1995, 61(592):4471
- [16] Peter C K, Paul A L. US, 5427747. 1995
- [17] Helmut D, Reinhard M, Jürgen R. Deutsche Demokratische Republik Patent DD 260 011 A1, 1988
- [18] Yao SL, Ouyang F, Nakayama A, et al. Proc. of AIChE Spring Meeting of 2000, Atlanta, USA, March, 2000
- [19] Tas M. A. Plasma-induced Catalysis. Ph. D dissertation. Eindhoven University of Technology, the Netherlands, 1995
- [20] Liu C J, Eliasson B, Kogelschatz U. Patent in application
- [21] Polanyi J G. Acc Chem Res, 1972, 5:161
- [22] Purvis G D, Redmon M J, Wölken G J. J Phys Chem, 1979, 83:1027
- [23] Stewart C N, Erlich G J. Chem Phys, 1975, 62:4672
- [24] Winters H F J. Chem Phys, 1976, 64:3495
- [25] Gochelashvili K S, et al. Sov Phys JETP, 1976, 43:274
- [26] Seyfried L, Garin F, Maire G, et al. J Catal, 1994, 148:281

张月萍 女, 硕士, 讲师。发表论文近 10 篇。

收稿日期: 2000-05-08

中图法分类号: TQ426

Progress in Plasma Methane Conversion

Zhang Yueping

(College of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

Liu Changjun, Xu Genhui

(State Key Laboratory of C₁ Chemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract In this review, the present art of research and development of plasma methane conversion has been discussed. A very high methane conversion has been achieved by using of plasmas, which could be applied for the on site gas-to-liquid conversion at remote sites.

Key words plasma, gas discharge, methane conversion

(上接第 35 页)

A New Water Treatment Agent —— Polymerized Ferric Sulfate and its Preparation

Hong Jinde

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011)

Abstract For preparing new water treatment agent —— polymerized ferric sulfate, the author describes the principle and method of direct oxidation by strong oxidizer, and discusses the effects of various factors in reaction on oxidation and polymerization, and product properties. The polymerized ferric sulfate has been applied to treatment of textile printing wastewater with good results.

Key words polymerized ferric sulfate, direct oxidation, textile printing wastewater treatment