

常压非平衡等离子体条件下 CO₂的转化

朱爱民 张秀玲 官为民 阮桂色

(大连理工大学碳资源综合利用开放实验室, 大连 116012)

摘要 研究常温常压下, 脉冲电晕等离子体对温室气体 CO₂的活化与转化. 分别考察了纯 CO₂气体、CO₂-H₂、CO₂-CH₄体系中 CO₂的转化. 纯 CO₂气体放电, CO₂主要分解为 CO 和 O₂, CO 的选择性在 70% 以上. 随着脉冲电压峰值的增加, CO₂转化率、CO 产率有所提高. CO₂-H₂体系中, CO₂转化率、CO 产率明显高于单纯 CO₂体系, 且随着 H₂/CO₂摩尔比值的增大而升高. CO₂-CH₄体系中, CO₂+ CH₄ → 2CO+ 2H₂反应与 CH₄ → 1/2C₂+ C 反应(CH₄脱氢偶联与析炭反应)并存. 适宜的 CH₄/CO₂摩尔比值(1.0—1.7)可以促进 CO₂+ CH₄ → 2CO+ 2H₂反应, 抑制 CH₄ → 1/2C₂+ C 反应.

关键词 CO₂转化, 非平衡等离子体, 脉冲电晕放电, 常压.

Conversion of CO₂ by Non-equilibrium Plasma at Atmospheric Pressure

Zhu Aimin Zhang Xiuling Gong Weimin Ruan Guise

(Open Lab. of Comprehensive Utilization for Carbon Resources, Dalian Univ. of Tech., 116012)

Abstract At atmospheric pressure and ambient temperature, conversion of CO₂ by using pulse corona plasma has been studied. The conversion of CO₂ to CO in a pure CO₂, CO₂-H₂ or CO₂-CH₄ gas was investigated, respectively. In a pure CO₂ gas, it was found that the CO₂ gas mainly transferred to CO and O₂. The selectivity of CO is over 70%. CO₂ conversion and CO yield are promoted with increasing peak value of pulse voltage. In a CO₂-H₂ gas, CO₂ conversion and CO yield are much higher than those in a pure CO₂ gas. Moreover, they increase with increasing the molar ratio of H₂ to CO₂. In a CO₂-CH₄ gas, it was revealed that the two reactions are in parallel: CO₂+ CH₄ → 2CO+ 2H₂ and CH₄ → 1/2C₂+ C. The molar ratio of CH₄ to CO₂ being from 1.0 to 1.7, the former is enhanced and the latter is restrained.

Keywords CO₂ conversion, non-equilibrium plasma, pulse corona discharge, atmospheric pressure.

CO₂的催化活化已开展了一些工作, 如 CO₂催化加氢转化^[1]、天然气和 CO₂转化制合成气^[2]等.

脉冲电晕等离子体是80年代中期兴起的一种新型常压非平衡等离子体, 最早应用于烟气脱硫脱硝的研究^[3,4]. 它适宜于常压下工作, 电子能量较高(5—20eV), 而且放电反应几乎不引起温度上升, 体系温度可保持在室温或略高于室温. 有文献报道了直流电晕放电(DC corona torches)^[5]、交流高压局部火花放电(partial or spark discharges)^[6]产生的非平衡等离子体, 应用于模拟烟气(N₂·O₂·CO₂= 0.75·0.15·

0.1) 中脱除 CO₂的研究. 本文研究了在脉冲电晕等离子体条件下, 纯 CO₂气体、CO₂-H₂、CO₂-CH₄体系中 CO₂的转化.

1 实验部分

实验流程如图1所示. 反应器采用线筒式电极结构. 中心电晕线为直径3mm的铜电极. 筒式收集电极为长300mm、内径25.5mm的不锈钢圆筒. 反应器的有效放电长度为200mm. 脉

冲直流高压电源,采用储能电容通过火花间隙向负载泄放方式产生脉冲高压.脉冲高压峰值、脉冲重复频率可调.

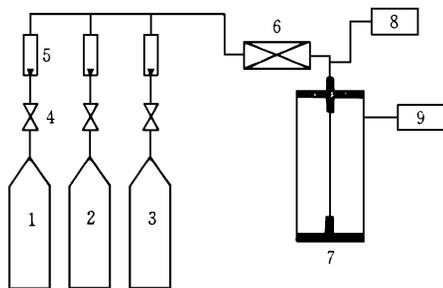


图1 实验流程图示意图

1. CO₂ 2. H₂ 3. CH₄ 4. 针形阀 5. 流量计 6. 混合器
7. 反应器 8. 脉冲高压电源 9. GC-14A 气相色谱仪

反应器出口处用 GC-14A 气相色谱仪 (Shimadzu) 取样分析. CO₂、CO、O₂用 TCD 检测器测定,分离柱为601碳分子筛玻璃填充柱. CH₄及其脱氢偶联产物 C₂(C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂)用 FID 检测器测定,分离柱为 PEG-20M 改性硅胶不锈钢填充柱.

实验在常压和室温下进行. 气体总流量为 45.0 ml/min. 脉冲重复频率为 66 Hz. 文中未特殊说明的脉冲电压峰值均指的是 28.2 kV.

CO₂转化率(X_{CO_2})、CO 选择性(S_{CO})、CO 产率(Y_{CO})、C₂产率(Y_{C_2}) 分别按下式计算:

$$X_{CO_2}(\%) = (1 - n_{CO_2}/n_{CO_2}^0) \times 100$$

$$S_{CO}(\%) = [n_{CO}/(n_{CO}^0 - n_{CO_2})] \times 100$$

$$Y_{CO}(\%) = (n_{CO}/n_{CO_2}^0) \times 100$$

$$Y_{C_2}(\%) = (2n_{C_2}/n_{CH_4}^0) \times 100$$

$n_{CO_2}^0$ 为 CO₂初始摩尔数, n_{CO_2} 为未反应的 CO₂摩尔数, n_{CO} 为产物中的 CO 摩尔数; $n_{CH_4}^0$ 为 CH₄初始摩尔数, n_{C_2} 为产物中 C₂摩尔数.

2 结果与讨论

2.1 CO₂的放电反应

实验考察了纯 CO₂气体在脉冲电晕等离子体条件下的放电反应,气体产物色谱图如图2所示. 脉冲电压峰值 V_P 对 CO₂放电反应的影响见表1. 由图2、表1可见,脉冲电晕等离子体条件

下,CO₂主要分解为 CO 和 O₂. CO 的选择性(S_{CO})在70%以上,气体产物中 CO/O₂的摩尔比略大于2. 随着脉冲电压峰值的增大,CO₂转化率、CO 产率有所上升. 但总体来说,二者仍然较低. 另外,实验还观测到少量 O₃及少量 C 生成.

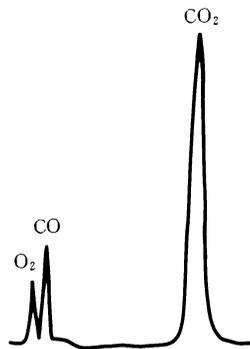
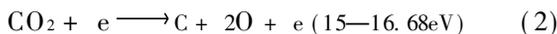
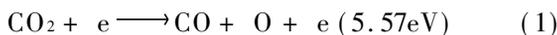


图2 CO₂放电反应产物色谱图

表1 脉冲电压峰值 V_P 对 CO₂放电反应的影响

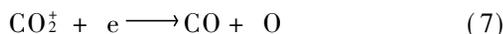
| V_P/kV | $X_{CO_2}/\%$ | $Y_{CO}/\%$ | $S_{CO}/\%$ | CO/O ₂ |
|----------|---------------|-------------|-------------|-------------------|
| 28.2 | 9.74 | 6.89 | 70.75 | 2.37 |
| 32.0 | 13.46 | 10.29 | 76.43 | 2.37 |
| 36.6 | 16.92 | 12.48 | 73.78 | 2.23 |

CO₂分子与高能电子 e 碰撞,可发生如下反应:



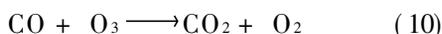
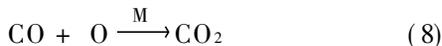
CO₂的活化与转化是通过 CO₂分子与高能电子碰撞实现的. 脉冲电压峰值的增加,致使高能电子数量增多,因此 CO₂转化率亦随之有所上升.

上述3个反应中,显然反应(1)是最主要的. 活性中间产物进一步反应:



由于反应(5)和(6)的存在,因此气体产物中 CO/O₂的摩尔比略大于2. 这与实验结果是一致的.

下述逆反应是导致 CO_2 转化率较低的根本原因:



纯 CO_2 等离子体中引入还原性气氛, 可以抑制上述逆反应. 为此, 本文接着考察了 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 体系和 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 体系.

2.2 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 体系中 CO_2 的转化

保持气体总流量不变, 考察了 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 体系中 H_2/CO_2 的摩尔比值对 CO_2 转化的影响, 结果如图3. 由图3可知, $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 体系中 CO_2 的转化率明显高于纯 CO_2 气体 ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 0$), 且随着 H_2/CO_2 摩尔比值的增大而提高. CO 产率的变化规律与 X_{CO_2} 类似. 产物中没有检测到 O_2 . 因此, CO_2 与 H_2 在本实验条件下主要发生如下反应:



$\text{CO}_2\text{-H}_2$ 体系中的还原性活性物种 H^\cdot 自由基 (H_2 分子的离解能仅为 4.5eV), 对强氧化性活性物种 ($\text{O}, \text{O}^-, \text{O}_3$ 等) 有清除作用, 从而抑制了逆反应 (8)、(9)、(10), 因此 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 体系中 CO_2 的转化率得到了显著的提高. H_2/CO_2 摩尔比值增大, 即还原性气氛增强, 有利于 CO_2 转化率、 CO 产率的提高. 这与实验规律是吻合的.

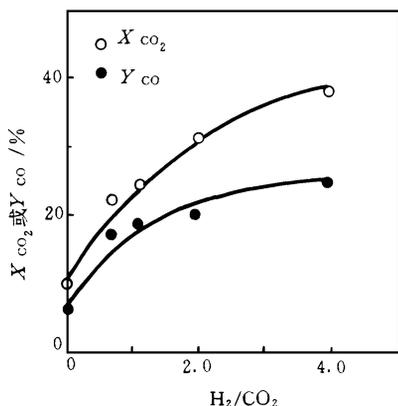


图3 H_2/CO_2 摩尔比值的影响

2.3 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 体系中 CO_2 的转化

在相同条件下, 考察了 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 体系中

CO_2 的转化, 结果如图4所示. 由图4可得, 当 CH_4/CO_2 摩尔比值较小时 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 1.0$), CO_2 转化率、 $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}^0 (\%)$ 均随 CH_4/CO_2 比值增大而骤升; 当 CH_4/CO_2 继续增大 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 1.0$) 时, CO_2 转化率随之略有上升. 但 $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}^0 (\%)$ 的变化与之不同. CH_4/CO_2 比值从 1.0 增大到 1.7 这段范围内, $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}^0 (\%)$ 保持在最高值基本不变, 直至 CH_4/CO_2 大于 1.7 时, $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}^0 (\%)$ 才开始逐渐下降, 气体产物中未有 O_2 出现. CO_2 与 CH_4 反应主要生成 CO 和 H_2 .

另外, CH_4 气体在等离子体条件下还可发生脱氢偶联与析炭反应. 所以在 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 体系中, 同时存在着反应 (12) 和 (13):

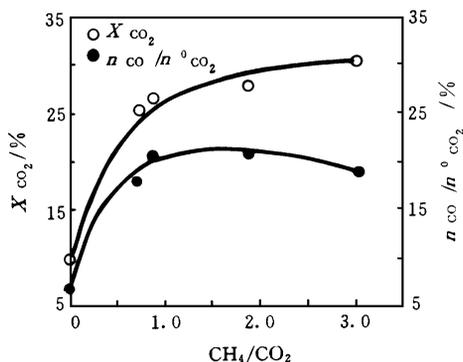
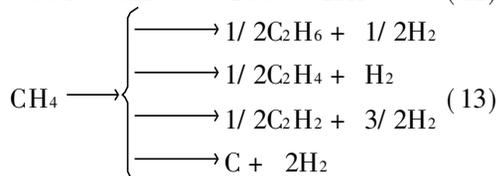


图4 CH_4/CO_2 对 CO_2 转化的影响

图5反映了 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 体系中 CO_2/CH_4 摩尔比值与 CH_4 脱氢偶联反应的关联. 由图5可见, CH_4 脱氢产物 C_2 的主要组分是 C_2H_2 . $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2$ 摩尔百分比、 C_2 产率均随 CO_2/CH_4 摩尔比值的增大而下降. 当 CO_2/CH_4 摩尔比值小于 0.6 时, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2$ 摩尔百分比、 C_2 产率降低幅度较大; 当 CO_2/CH_4 摩尔比值从 0.6 增至 1.0 这段区域, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2$ 摩尔百分比、 C_2 产率的下降已趋于平缓. 结合图4和图5可得, $1.0 < \text{CH}_4/\text{CO}_2 < 1.7$ (即 $0.6 < \text{CO}_2/\text{CH}_4 < 1.0$) 这段区域, 不仅促进

了反应(12), 而且抑制了反应(13).

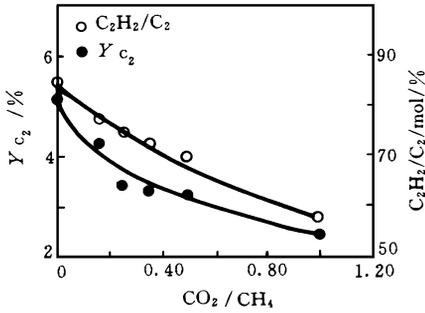


图5 CO₂/CH₄对 CH₄脱氢偶联的影响

3 结论

(1) 脉冲电晕等离子体条件下, 纯 CO₂ 气体主要分解为 CO 和 O₂, CO 的选择性在 70% 以上. 产物中 CO/O₂ 的摩尔比值略大于 2. 脉冲电压峰值的增加, 有利于 CO₂ 转化率、CO 产率的提高.

(2) CO-H₂ 体系中, CO₂ 转化率、CO 产率明显高于单纯 CO₂ 体系, 且随着 H₂/CO₂ 摩尔比值的

增大而上升.

(3) CO₂-CH₄ 体系中, CO₂+ CH₄ → 2CO₂+ 2H₂ 反应与 CH₄ → 1/2C₂+C 反应(CH₄脱氢偶联与析炭反应) 并存. 适宜的 CH₄/CO₂ 摩尔比值 (1.0—1.7) 可以促进前者, 抑制后者.

参 考 文 献

- 1 赵瑞兰, 彭美生等. Ru/Al₂O₃ 催化剂对 CO₂ 加氢转化的研究. 环境科学, 1996, 17(2): 23—25
- 2 徐恒泳, 魏树权等. 天然气和二氧化碳转化制合成气的研究 氧气的影晌. 天然气化工, 1996, 21(1): 9—11
- 3 宫为民, 朱爱民等. 干法加氢脱除 SO₂ 中的温度效应. 环境科学学报, 1996, 16(1): 90—96
- 4 朱爱民, 宫为民等. 氨与脉冲电晕等离子体脱除 SO₂ 的协同效应. 中国环境科学, 1997, 17(1): 37—40
- 5 Maezono I, Chang J. Reduction of CO₂ from combustion gases by DC corona torches. IEEE Trans. Ind. Appl., 1990, 26(4): 651_ 655
- 6 Jogan K, Mizuno A et al. Reduction of CO₂ from combustion gases by an AC ferroelectric packed bed reactor. Electrostatics 91, Inst. Phys. Conf. Ser. 118, Oxford: IOP press, 1991: 129_ 134

被引频次最高的中国科技期刊500名排行表

(据中国科学引文数据库1996年数据统计, 只列出其中与环境科学有关的29种杂志)

| 名次 | 期刊名称 | 被引频次 | 名次 | 期刊名称 | 被引频次 |
|-----|--------------|------|-----|-----------|------|
| 41 | 环境科学 | 300 | 286 | 上海环境科学 | 102 |
| 48 | 大气科学 | 278 | 290 | 自然杂志 | 101 |
| 50 | 生态学报 | 276 | 318 | 农业环境保护 | 92 |
| 54 | 中国放射医学与防护杂志 | 271 | 329 | 中国沙漠 | 88 |
| 56 | 环境化学 | 270 | 373 | 卫生毒理学杂志 | 77 |
| 61 | 地球科学 | 265 | 397 | 水土保持学报 | 71 |
| 79 | 中华流行病学杂志 | 236 | 408 | 环境遥感 | 69 |
| 79 | 土壤学报 | 236 | 434 | 水处理技术 | 66 |
| 96 | 植物生态学与地植物学学报 | 214 | 445 | 环境污染与防治 | 64 |
| 98 | 环境科学学报 | 213 | 458 | 自然灾害学报 | 62 |
| 105 | 中国环境科学 | 207 | 464 | 水土保持通报 | 61 |
| 107 | 地球化学 | 205 | 472 | 中国水土保持 | 60 |
| 160 | 中华预防医学杂志 | 158 | 487 | 自然资源学报 | 58 |
| 160 | 应用生态学报 | 158 | 487 | 国外医学卫生学分册 | 58 |
| 171 | 生态学杂志 | 151 | | | |