

研究论文

等离子体射流裂解甲烷制乙炔的数值模拟

余 徽, 印永祥, 戴晓雁

(四川大学化工学院, 四川 成都 610065)

摘要: 针对漏斗形射流反应器中热等离子体法裂解天然气制乙炔的过程进行研究. 采用 $k-\epsilon$ 双方程模型对体系中的传递过程进行模拟, 并通过甲烷裂解系列反应的宏观动力学模型对反应过程进行耦合. 运用 CFD 方法进行数值求解, 得到了反应器内的速度场、浓度场、温度场和反应速率分布. 研究表明, 漏斗形结构有利于反应器中温度和浓度的良好混合, 使得甲烷充分反应; 甲烷与乙烯的裂解反应主要沿温度混合面进行, 炭黑浓度则沿反应器轴向逐渐增多. 对应于本反应器, 在等离子体发生器功率为 100 kW, 甲烷体积流量为 $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 甲烷转化率和乙炔收率同时达到最大. 模拟结果与实验数据吻合较好, 验证了模型与模拟结果的合理性.

关键词: 等离子体; 甲烷; 裂解; 反应动力学; 数值模拟

中图分类号: TK 124; TQ 517.5; O 53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0438 - 1157 (2006) 10 - 2319 - 08

Numerical simulation of methane conversion to
acetylene in plasma jet reactor

YU Hui, YN Yongxiang, DA I Xiaoyan

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: Methane conversion to acetylene in a plasma jet reactor was studied. The $k-\epsilon$ two equations model was employed to simulate transport phenomena in the reactor, and macro kinetics of the series of pyrolysis reactions was introduced into the model. The coupled model of transport model and kinetics was calculated by using the CFD method, and distributions of velocity, mass fraction, temperature and reaction rates in the reactor were obtained. It was shown that the structure of funnel was beneficial to heat and mass transport to complete the pyrolysis of methane. Methane and ethylene were pyrolyzed mainly on the temperature mixing surface, and the mass fraction of carbon increased along the reactor axis. In this funnel reactor, when the power of plasma generator was 100 kW and the volume flow rate of methane was $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, the conversion rate of methane reached 100% and the yield of acetylene reached the maximum also. The experimental results obtained were considerably consistent with the simulation results.

Key words: plasma; methane; pyrolysis; reaction kinetics; simulation

引 言

乙炔作为基础化工原料, 其重要性受到广泛关注. 乙炔的生产原料主要为电石和天然气. 电石法

生成电石渣浆难以处理, 给环境造成巨大污染, 目前该方法已被逐渐淘汰. 天然气方法主要有部分氧化法、电弧法等. 作为新兴的生产方法, 等离子体射流裂解天然气制乙炔具有能量集中和反应快速的

2005 - 09 - 05 收到初稿, 2005 - 11 - 10 收到修改稿.

联系人: 印永祥. **第一作者:** 余徽 (1973—), 男, 博士, 讲师.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10475060).

Received date: 2005 - 09 - 05.

Corresponding author: Prof. YN Yongxiang E-mail: hyyx0675@sina.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (10475060).

特点. 通过改变天然气的进气位置或流量可以方便地控制裂解温度, 从而改变其反应选择性, 获得很高的乙炔单程收率. 目前, 在如何洁净地获取乙炔产品的研究中, 此法正引起人们的极大兴趣.

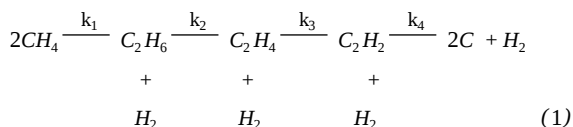
天然气热裂解反应的理论研究多基于 Arrhenius 公式的动力学模型, 其关注的焦点在于寻找乙炔收率最大、能耗最低的工艺条件. Kassel^[1]得到了由甲烷生成乙烷、乙烯、乙炔直到炭黑的连串一级反应宏观动力学模型. Gay 等^[2]和 Holmen 等^[3]指出乙炔裂解生成炭黑为二级反应. 后续的工作者则以基元反应为基础得到了一系列天然气热裂解的反应动力学模型. 其中, 总结性的工作见 Frincke 等的报道^[4-5], 其通过自由基反应计算, 得到了乙炔收率最高的反应温度为 3000 K 左右. 通过实验, Frincke 等得到了目前最佳的等离子体功率 60 kW, 裂解天然气 $7.25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 天然气转化率 96%, 乙炔收率 93% 的结果. 以此计算, 生成 1 t 乙炔, 将消耗天然气 1550 m^3 , 耗电 $12.9 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$.

反应动力学模拟均假设反应器中各组分浓度均匀, 且不存在温度梯度. 而实际情况则并非如此. Li 和 Chen^[6]的模拟结果表明, 等离子体射流反应器中存在明显的浓度、温度梯度. 基于此考虑, 本工作将等离子体射流热裂解天然气反应器中的传递过程和反应过程进行耦合, 综合考虑反应器中温度分布、浓度分布对反应过程的影响, 分析过程的控制因素, 取得更接近实际过程的优化工艺条件.

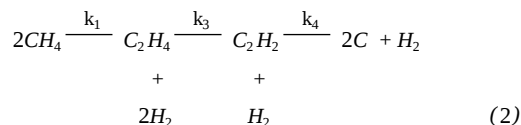
1 理论分析与数值方法

1.1 反应动力学模型

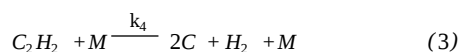
Bedarev 等^[7]采用 Kassel 宏观动力学模型和基元反应动力学模型 (Hidaka^[8]) 对无黏性激波场下的甲烷裂解进行了数值模拟. 所采用的 Hidaka 动力学模型包含 21 个反应和 13 种物质, 但模型忽略了甲烷热裂解时常见的炭黑. 而在 Frincke 等的反应动力学计算中, 反应方程和物质分别达到 65 个和 18 个. 对于工程应用来说, 这必然要相应地增加物质传递方程个数, 使得计算成本大幅增加. 因此, 本研究的化学反应将基于 Kassel 简化动力学模型. Kassel 模型提出了如下连串反应机理



并认为各项反应均为一级反应. Holmen 等^[3]的研究指出上述反应中 $k_2 \gg k_1$, 则方程式 (1) 可简化为



其中乙炔裂解为二级反应. Schulz 等^[9]的研究认为, 乙炔的裂解反应不是简单的二级反应, 而应包含体系中第三体的影响, 其反应机理为



因此, 甲烷热裂解系列反应的动力学关系可表示为

$$-\frac{d\text{C}_{\text{CH}_4}}{dt} = k_1 \text{C}_{\text{CH}_4} \quad (4)$$

$$\frac{d\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dt} = \frac{1}{2} k_1 \text{C}_{\text{CH}_4} - k_3 \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_4} \quad (5)$$

$$\frac{d\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_2}}{dt} = k_3 \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_4} - k_4 \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{C}_{\text{M}} \quad (6)$$

式中 C_{CH_4} 、 $\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 、 $\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_2}$ 、 C_{M} 分别为各物质的量浓度 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$), 反应速率常数分别为

$$k_1 = 4.5 \times 10^{13} \exp\left(-4.575 \times 10^4 / T\right) \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

$$k_3 = 2.58 \times 10^8 \exp\left(-2.011 \times 10^4 / T\right) \text{ s}^{-1} \quad (8)$$

$$k_4 = 4.57 \times 10^4 \exp\left(-2.069 \times 10^3 / T\right) \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (9)$$

k_1 和 k_3 由 Holmen 等^[3]给出, k_4 由 Schulz 等^[9]给出. 则对应的反应速率可分别定义为

$$R_1 = k_1 \text{C}_{\text{CH}_4}, R_3 = k_3 \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_4}, R_4 = k_4 \text{C}_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{C}_{\text{M}} \quad (10)$$

1.2 传递方程

前期工作中, 本课题组曾通过热力学平衡计算得到了甲烷的理论转化时间和最佳反应温度^[10], 并采用如图 1 所示的射流反应器系统进行了初步实验. 反应器的核心组件为双侧向进料的漏斗型绝热射流反应器. 等离子体工作气为 N_2 . 采用二维模型对其进行简化, 根据对称性, 给出计算区间如图 2 所示. 为便于讨论, 本文将反应器上部称为漏斗区, 下部称为直管通道.

采用标准 k - ϵ 双方程模型来描述传递过程, 柱坐标下二维湍流传质控制方程的通式为

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\rho u_x \phi \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho u_r \phi \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + S_\phi \quad (11)$$

式中 Γ_ϕ 和 S_ϕ 分别为与物理量 ϕ 对应的广义扩散系数和源项, 具体意义如表 1 所示. 其中, 湍流

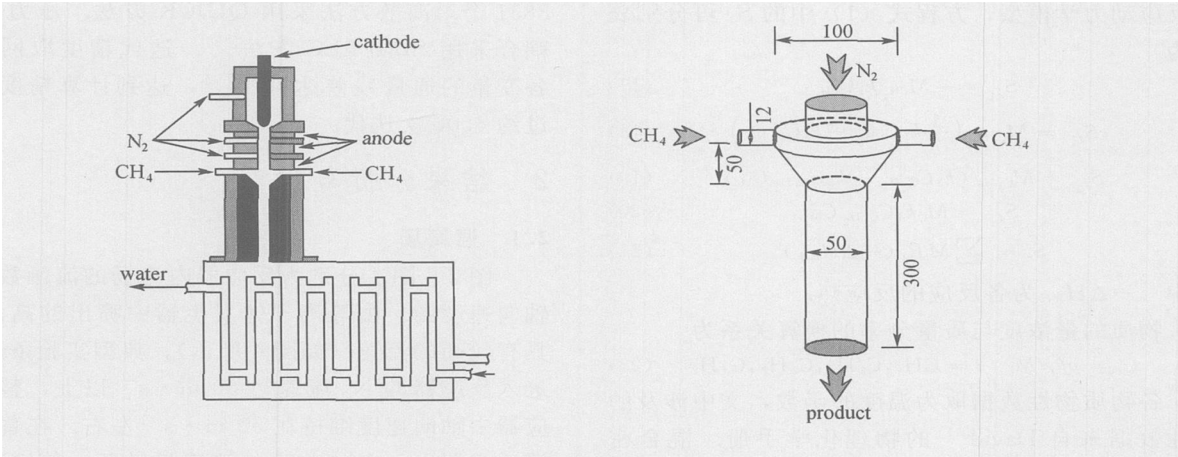


Fig. 1 Schematic of reactor

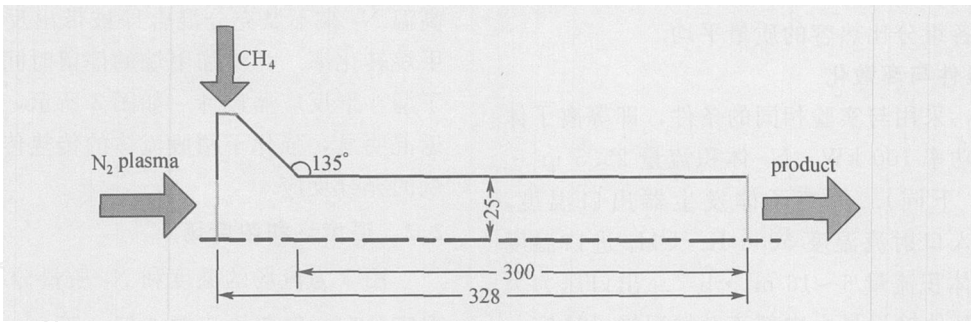


Fig. 2 Computational domain

Table 1 Turbulent diffusivities and source terms in Eq. (10)

Equation	ϕ	Γ_ϕ	S_ϕ
continuity equation	1	0	0
momentum equation in x -direction	u_x	μ_{eff}	$-\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial u_x}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_{\text{eff}} \frac{\partial u_x}{\partial r} \right)$
momentum equation in r -direction	u_r	μ_{eff}	$-\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_{\text{eff}} \frac{\partial u_x}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_{\text{eff}} \frac{\partial u_r}{\partial r} \right)$
transport equation of k	k	$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_k}$	$G - \rho \epsilon$
transport equation of ϵ	ϵ	$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_\epsilon}$	$-\frac{\epsilon}{k} (c_1 G - c_2 \rho \epsilon)$
transport equation of mass fraction f	f_i	$\rho D + \frac{\mu_i}{Sc_i}$	S_{fi}

模型常量的取值为： $C_{1\epsilon} = 1.44$ ， $C_{2\epsilon} = 1.92$ ， $C_\mu = 0.09$ ， $\sigma_k = 1.0$ ， $\sigma_\epsilon = 1.3$ 。 $i = \text{CH}_4$ 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 C 、 H_2 ，则 f_i 分别代表 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 C 和 H_2 的质量分数。 N_2 的质量分数 f_{N_2} 由式 $f_{\text{N}_2} = 1 - (f_{\text{CH}_4} + f_{\text{C}_2\text{H}_4} + f_{\text{C}_2\text{H}_2} + f_{\text{C}} + f_{\text{H}_2})$ 确定。 方程式 (1) 中

$$\mu_{\text{eff}} = \mu + \mu_t \tag{12}$$

$$\mu_t = C_\mu \rho k^2 / \epsilon \tag{13}$$

$$G = 2\mu_{\text{eff}} \left[\left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_x}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{u_x}{r} \right)^2 + \right]$$

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2 \right] \tag{14}$$

能量方程

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[u_x (\rho E + p) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r u_r (\rho E + p) \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\mu}{Pr} + \frac{\mu_t}{Pr_t} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(\frac{\mu}{Pr} + \frac{\mu_t}{Pr_t} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \right] + S_e \tag{15}$$

式中

$$E = H - \frac{p}{\rho} + \frac{u^2}{2} + \frac{v^2}{2}, \quad H = \int_{298.15}^T c_p dT \tag{16}$$

由反应动力学模型, 方程式 (1) 中的 S_{fi} 可分别表示为

$$S_{f1} = -M_{CH_4} k_1 C_{CH_4} \quad (17)$$

$$S_{f2} = M_{C_2H_4} \left(\frac{1}{2} k_1 C_{CH_4} - k_3 C_{C_2H_4} \right) \quad (18)$$

$$S_{f3} = M_{C_2H_2} \left(k_3 C_{C_2H_4} - k_4 C_{C_2H_2} C_M \right) \quad (19)$$

$$S_{f4} = M_C k_4 C_{C_2H_2} C_M \quad (20)$$

$$S_e = \sum M_i R_i (-\Delta H_{R,i}) \quad (21)$$

式中 $-\Delta H_{R,i}$ 为各反应的反应热.

物质的量浓度与质量分率的换算关系为

$$C_i = \rho f_i / M_i \quad i = CH_4, C_2H_4, C_2H_2, C, H_2 \quad (22)$$

各物质物性数据取为温度的函数, 文中涉及的物性数据来自 David^[11] 的物理化学手册. 混合密度、黏度和热导率按理想气体混合律计算, 混合比热容定义为各组分比热容的质量平均.

1.3 边界条件与离散化

模拟中, 采用与实验相同的条件, 即等离子体发生器实际功率 100 kW, N_2 体积流量 $25.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (标况, 下同). 等离子体发生器出口温度, 亦即反应器入口射流温度 5000 K, CH_4 进口温度 298.15 K, 体积流量 $6 \sim 16 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. 出口压力为 0 (表压), 其他输运量由内部流动情况惟一确定.

反应器管外包裹绝热保温材料, 先期计算发现温度梯度集中于保温材料层, 而反应器内壁面温度与中心温度相对接近. 为简化计算, 近似采用绝热壁面条件, 即 $u = 0$, $(\partial T / \partial n)_{\text{wall}} = 0$, k 和 ε 由壁面对数律给出^[12].

对称平面上取法向速度为零, 所有变量的法向梯度为零.

网格划分采用尺度为 1 mm 的结构化网格, 共

8851 个. 离散方法采用 QUICK 方法. 压力-速度耦合采用 SIMPLEC 方法^[13]. 迭代精度取网格内各变量的通量残差达到 10^{-5} , 达到计算精度共经过约 4500 次迭代.

2 结果分析与讨论

2.1 速度场

图 3、图 4 分别为反应器内流场的流函数图和轴向速度图. 由等离子体发生器中喷出的高温 N_2 具有较高的流速 (如图 4 所示), 典型实验条件下, 进入反应器的 N_2 流速达 $60 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上, 整个反应器中轴向速度维持在 $50 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右. 在普通直管反应器中, 在如此高的流速推动下, 使 CH_4 与高温 N_2 来不及充分混合即被带出反应器, 限制了甲烷转化率. 为增加甲烷的停留时间, 本研究采用了漏斗形反应器设计. 如图 3 所示, 漏斗区内流体返混明显, 强化了两股流体的传热传质, 有助于甲烷的充分反应.

2.2 温度场和浓度场

图 5 为流场的温度和 N_2 质量分率 f_{N_2} 分布图. 温度分布主要集中于漏斗区, 而 f_{N_2} 的分布则延伸至直管段的末端. 如图 5 所示, 进入反应器后, 管中心部分的高温区沿 x 方向迅速减小, 显示在低温的 CH_4 与高温的 N_2 之间存在着一个清晰的混合面. 低温和高温的两股流体沿着 x 方向逐渐掺混, 温度分布集中于 $x = 0.05 \text{ mm}$ 之前. 在反应器的中段, 即 $x = 0.16 \text{ mm}$ 处, 两股流体已达均匀混合. 在甲烷、乙烯裂解吸收热量的综合作用下, 体系温度最终达到约 2000 K 左右. 相比于温度分布, N_2

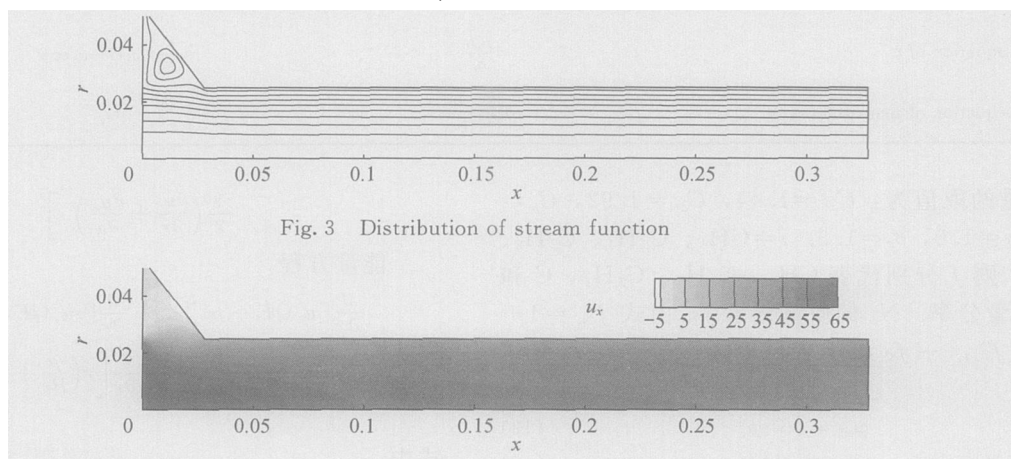


Fig. 3 Distribution of stream function

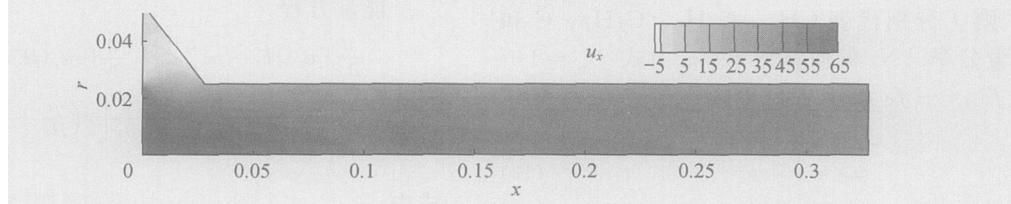
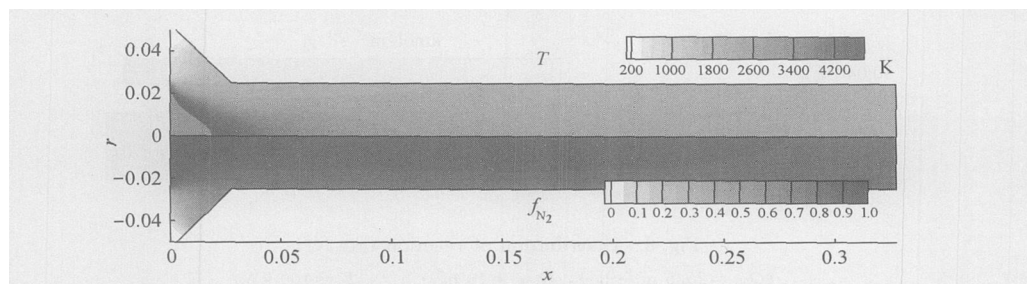


Fig. 4 Distribution of $u_x / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

($Q_{N_2} = 25.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $Q_{CH_4} = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $E_p = 100 \text{ kW}$)

Fig. 5 Distribution of T and f_{N_2}

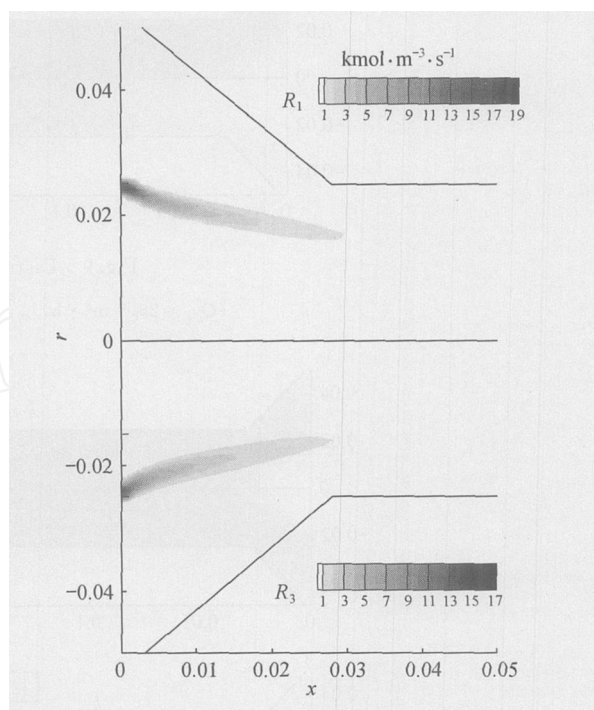
$$(Q_{N_2} = 25.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}, Q_{CH_4} = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}, E_p = 100 \text{ kW})$$

的浓度分布区域显得更广，但在直管段末端亦趋于均匀。 f_{N_2} 图显示，漏斗区中 N_2 的质量分率大于 0.5，表明二流体在漏斗区存在较强烈的质量传递。温度和 f_{N_2} 分布表明，二流体在反应器中混合情况良好，为甲烷的热裂解反应的顺利进行提供了热质运输保证。

2.3 化学反应

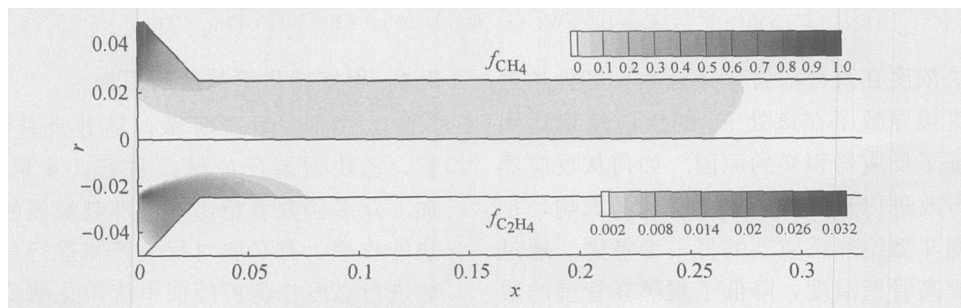
图 6 给出了甲烷和乙烯裂解反应速率分布，二反应主要集中于漏斗区内。结合图 5 可以发现，反应速率最大的位置恰位于温度混合面上。这是因为，入口相对较高的温度和浓度条件导致了较高的反应速率。而后反应沿着温度混合面展开， R_1 和 R_3 的反应速率达到 $10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由于反应物的快速消耗，使得离混合面较远的位置几乎看不到 R_1 和 R_3 的发生。如甲烷和乙烯浓度分布图（图 7）所示，甲烷和乙烯集中分布于反应器前端漏斗区附近，整个过程甲烷转化完全。如图 8 所示， R_4 的反应速率仅为 $10^{-5} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 量级，这主要是由于该反应的指前因子较低，且受乙炔浓度和第三体浓度的综合影响，其反应速率远小于 R_1 和 R_3 。如图 9 所示，炭黑的浓度随反应器的增长而增大。可以预见，继续增长反应器，炭黑的收率将会进一步增加。

在本实验研究中，影响反应器连续操作的一个

Fig. 6 Distribution of reaction rate of R_1 and R_3

$$(Q_{N_2} = 25.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}, Q_{CH_4} = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}, E_p = 100 \text{ kW})$$

主要因素就是反应器管壁的积炭。特别是在甲烷进口附近的积炭，严重的将使得反应器堵塞而最终导致无法正常操作。本研究采用绝热反应器设计，正是基于提高壁面温度，以减少炭沉积的考虑。乙炔浓度分布图（图 9）显示，受乙烯浓度分布和 R_3

Fig. 7 Distribution of f_{CH_4} and $f_{C_2H_2}$

$$(Q_{N_2} = 25.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}, Q_{CH_4} = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}, E_p = 100 \text{ kW})$$

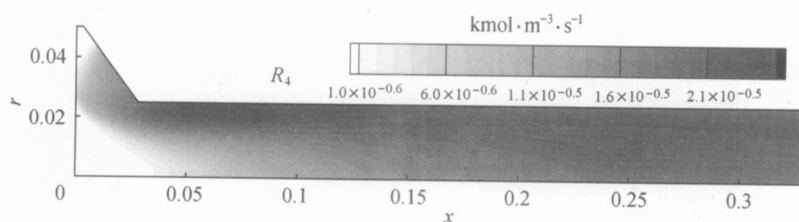


Fig. 8 Distribution of reaction rate R_4
($Q_{N_2} = 25.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $Q_{CH_4} = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $E_p = 100 \text{ kW}$)

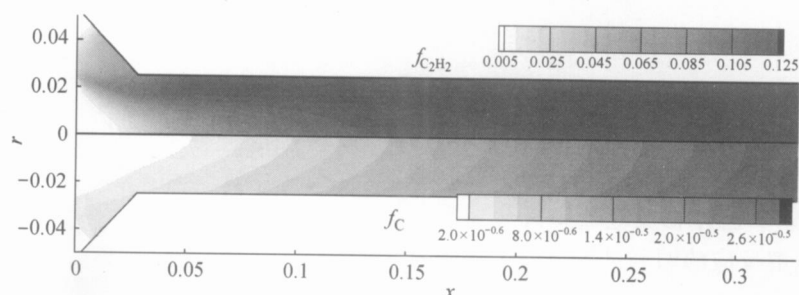


Fig. 9 Distribution of $f_{C_2H_2}$ and f_C
($Q_{N_2} = 25.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $Q_{CH_4} = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $E_p = 100 \text{ kW}$)

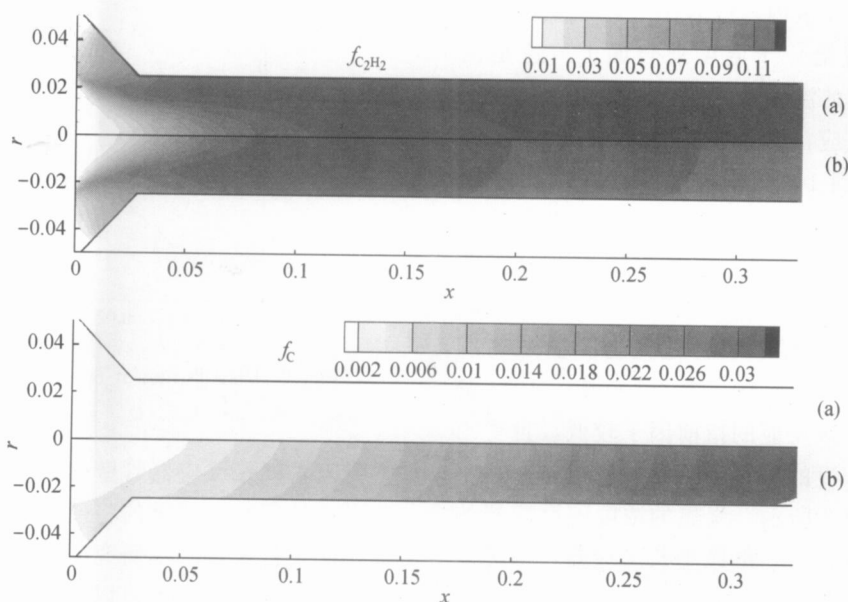


Fig. 10 Distribution of $f_{C_2H_2}$ and f_C
[$Q_{N_2} = 25.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $E_p = 100 \text{ kW}$, (a) $Q_{CH_4} = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, (b) $Q_{CH_4} = 12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]

的影响, 乙炔浓度在直管段管壁接近漏斗区处达到最大, 这亦直接导致了在该处 R_4 的反应速率达到最大. 这印证了反应器积炭的原因. 如何从反应器的结构上进行改进以避免或者减小积炭的影响, 是本研究采用漏斗型绝热反应器的另一个考虑. 通过管路扩大和提高管壁温度, 降低了炭黑在管壁上的浓度, 减少了积炭发生的概率. 从而大大延长了装置的连续工作时间.

2.4 甲烷转化率的影响因素

如图 8、图 9 所示, 随着反应器直管段的增加, 乙炔裂解反应继续进行, 炭黑的浓度不断增加. 众多研究者指出, 为抑制炭黑的生成, 提高乙炔的收率, 有必要对反应产物进行急冷降温. 过早地进行急冷, 将可能使甲烷转化率受损; 过晚, 则达不到急冷的目的. 因此, 对于急冷位置的选择就显得尤为重要. 图 10 给出了甲烷流量分别为 10 和

Table 2 Comparison between simulating and experimental data

CH ₄ flow rate at entrance /m ³ · h ⁻¹	Conversion rate of CH ₄ /%		Yield of C ₂ H ₂ /%		Yield of C /%	
	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.
6	100	—	85.0	—	15.0	—
7	100	—	83.1	—	16.9	—
8	100	—	80.3	—	19.7	—
9	100	—	99.99	—	0.01	—
10	100	97.2	~100	89.8	0.0	7.4
12	88.1	85.1	63.7	61.7	23.8	23.4
14	76.4	78.4	54.6	50.5	20.6	27.5
16	64.8	70.1	45.8	41.7	16.9	26.3

12 m³ · h⁻¹条件下，反应器中乙炔和炭黑的浓度分布。甲烷流量 10 m³ · h⁻¹时炭黑浓度远小于 12 m³ · h⁻¹时的情况。甲烷流量 12 m³ · h⁻¹时，反应器前端乙炔的浓度逐渐增大，当 $x = 0.1 \sim 0.15$ m 时，乙炔浓度达到最高。之后，乙炔因裂解浓度不断降低，而炭黑浓度则继续保持增大趋势。因此，引入急冷的位置应选在乙炔浓度最大处。而在甲烷流量 10 m³ · h⁻¹条件下，因炭黑收率低，并不需要额外的急冷。这揭示了在本反应系统中，不但反应器的长度对于乙炔的收率影响重大，并且，对于一定的等离子体输入功率，存在一个与之匹配的最佳甲烷流量，既能保证甲烷的充分反应，又能最大限度地避免乙炔的进一步裂解。

采用如图 1 的实验装置，对甲烷热裂解进行了实验研究。将实验数据和模拟数据对比于表 2 和图 11。可以发现，在等离子体发生器功率为 100 kW 条件下，当甲烷体积流量为 9 ~ 10 m³ · h⁻¹，甲烷转化率和乙炔收率均达到最大。高于该流量，在甲烷转化降低的同时，炭黑亦大量生成；低于该流量，则炭黑收率迅速增大。值得注意的是，当甲烷流量进一步下降时，炭黑的收率反倒是降低的。这是因为甲烷进料量的减少降低了体系反应物的浓度，从而降低了化学反应速度。如图 11 所示，模拟数据与实验数据吻合良好，验证了反应动力学模型和输运方程的合理性。

3 结 论

本研究采用湍流输运模型与反应动力学模型相结合方法，对热等离子体射流裂解甲烷的传递过程和反应过程进行了耦合计算。对漏斗形射流反应器中甲烷热裂解反应的模拟结果表明：

(1) 甲烷和 N₂ 在反应器中迅速达到混合均

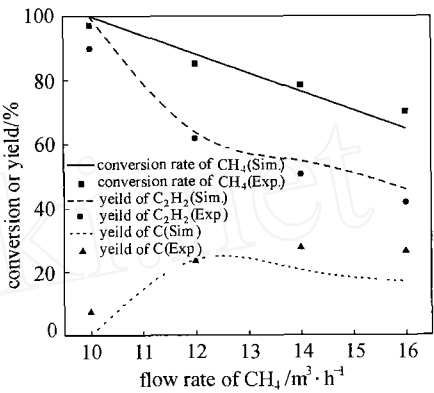


Fig. 11 Conversion of CH₄ and yields of C₂H₂ and C vs flow rate of CH₄ at N₂ 25.5 m³ · h⁻¹ and 100 kW

匀，并存在一个清晰的温度混合面，甲烷和乙烯的裂解反应主要发生在混合面上。

(2) 漏斗形结构有利于反应器中流型的改善，从而提高转化率，同时有效降低反应器积炭的概率。

(3) 数值模拟和实验数据表明，对于等离子体射流裂解甲烷制乙炔过程，存在最优反应器工艺设计。在传递过程良好的情况下，对应于 100 kW 的等离子体发生器，适宜的反应器长度约为 0.3 m；在此反应器中同时达到甲烷转化率和乙炔收率最高时，甲烷进入的体积流量约为 10 m³ · h⁻¹。

(4) 耦合考察了热质输运过程对甲烷裂解系列反应的影响。模拟结果与实验数据吻合较好，验证了本模型和模拟结果的合理性。

符 号 说 明

- c_p ——比定压热容，J · kg⁻¹ · K⁻¹
- $C_u, C_1, C_2, \sigma_k, \sigma_\varepsilon$ ——湍流模型常量
- D ——分子扩散系数，m² · s⁻¹
- E_p ——等离子体发生器功率，kW

f ——质量分率
 G ——湍流生成项, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-3}$
 H ——热焓, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
 k ——湍流能量, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
 k_1, k_3, k_4 ——反应速率常数, s^{-1} 或 $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $M_{\text{CH}_4}, M_{\text{C}_2\text{H}_4}, M_{\text{C}_2\text{H}_2}, M_{\text{C}}, M_{\text{H}_2}$ ——各组分摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$
 Pr ——Prandtl数
 p ——压力, Pa
 Q ——体积流量, $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
 R ——反应速率, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 r, x ——柱坐标变量, m
 Sc ——Schmidt数
 S_e ——能量源项, $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 S_f ——反应源项, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 T ——温度, K
 ε ——湍能耗散, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
 μ ——黏度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 ρ ——密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 ϕ ——通用变量
 下角标
 t ——湍流量

References

- [1] Kassel L S. The thermal decomposition of methane. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54: 3949-3961
- [2] Gay I D, Kistrakowsky G B, Michael J V, Niki H. Thermal decomposition of acetylene in shock waves. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43 (5): 1720-1726
- [3] Holmen A, Rokstad O A, Solbakke A. High-temperature pyrolysis of hydrocarbons (1): Methane to acetylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1976, 15 (3): 439-444
- [4] Frincke J R, Anderson R P, Hyde T, Detering B A. Plasma pyrolysis of methane to hydrogen and carbon black. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41 (6): 1425-1435
- [5] Fincke J R, Anderson R P, Hyde T, Detering B A, Wright R, Bewley R L, Haggard D C, Swank W D. Plasma thermal conversion of methane to acetylene. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2002, 22 (1): 105-136
- [6] Chen X, Li H P. Three-dimensional flow and heat transfer in thermal plasma systems. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, 171 (1): 124-123
- [7] Bedarev I A, Pamon V N, Fedorov A V, Fedorova N N, Fomin V M. Numerical study of methane pyrolysis in shock waves. *Combust. Expl. Shock Waves*, 2004, 40 (5): 580-590
- [8] Hidaka Y, Nakamura T, Tanaka H, Inami K, Kawana H. High temperature pyrolysis of methane in shock waves. Rates for dissociative recombination reactions of methyl radicals and for propyne formation reaction. *Int. J. Chem. Kin.*, 1990, 22 (7): 701-709
- [9] Schulz G, Klotz H D, Spangenberg H J. Reaktionsmodell zur bruttonkinetik der pyrolyse von methan im stosswellenrohr bei temperaturen von 1800 K bis 2500 K. *Z. Chem.* 1985, 25 (3): 88-92
- [10] Luo Yiwen (罗毅文), Qi Jihong (漆继红), Yin Yongxiang (印永祥), Dai Xiaoyan (戴晓雁). Kinetic and thermodynamic analysis of the thermal plasma decomposition system of methane. *J. Sichuan Univ.: Eng. Sci. Ed. (四川大学学报: 工程科学版)*, 2003, 35 (4): 33-37
- [11] David R L. Handbook of Chemistry and Physics 81st ed. CRC Press, 2000
- [12] Launder B E, Spalding D B. Numerical computation of turbulent flows. *Comp. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 1974, 3 (2): 269-289
- [13] Versteeg H K, Malalasekera W. An Introduction to Computational Fluid Dynamics. Essex: Addison Wesley Longman Ltd, 1995