

旋转滑动弧等离子体重整制氢研究进展

鲁娜¹, 刘孟杰¹, 刘一荻², 王素力², 孙公权²

(1. 大连理工大学电气工程学院, 大连 116024; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要:近年来, 等离子体制氢技术因系统启停迅速、可处理燃料种类多等优势得到研究者的广泛关注。旋转滑动弧等离子体为非热平衡等离子体, 兼具热等离子体和冷等离子体特点, 是等离子体重整燃料制氢领域的研究热点。文中简要介绍了旋转滑动弧等离子体重整制氢原理及其性能评价指标, 主要对近 5 年来旋转滑动弧等离子体重整乙醇、甲醇及甲烷制氢的反应物转化率、氢气选择性以及能量效率的研究进展进行总结、分析与展望。基于当前研究现状, 针对能量效率优化和氢气选择性改善提出了几点建议, 认为优化电源设计、提高旋转滑动弧等离子体反应器与等离子体电源的阻抗匹配度以及旋转滑动弧等离子体重整制氢机理分析两方面还有大量研究工作待完成。研究表明, 旋转滑动弧等离子体耦合催化床反应器使反应物转化率及氢气选择性均得到提升, 是推动等离子体制氢技术发展的一个重要研究方向。

关键词: 旋转滑动弧; 等离子体重整; 乙醇; 甲醇; 甲烷; 制氢

Research Progress of Hydrogen Production by Rotating Gliding Arc Plasma Reforming

LU Na¹, LIU Mengjie¹, LIU Yidi², WANG Suli², SUN Gongquan²

(1. School of Electrical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: In recent years, the plasma hydrogen-generation technology has attracted wide attention due to its advantages of rapid start-up and shutdown, and of possessing various types of fuel to be processed, etc. Rotating gliding arc (RGA) plasma is a kind of non-thermal equilibrium plasma, which has the characteristics of both hot plasma and cold plasma. And it is a research hot spot in the field of hydrogen-generation from fuel reforming. In this paper, the principle and performance evaluation index of hydrogen-generation by RGA plasma are briefly introduced. And the research progress of the conversion rate of reactants, hydrogen selectivity and energy efficiency of hydrogen-generation from ethanol, methanol and methane by RGA plasma in recent five years are summarized, analyzed, and prospected. Based on the current research status, some suggestions are put forward for the optimization of energy efficiency and hydrogen selectivity. It is believed that a lot of research work still remains to be completed in optimizing the power supply design, improving the impedance matching between the RGA plasma reactor and the power supply, and analyzing the mechanism of hydrogen production by RGA plasma. Research shows that the RGA plasma coupled catalytic bed reactor can improve the reactant conversion and hydrogen selectivity, which is an important research direction to promote the development of plasma hydrogen technology.

Key words: RGA; plasma reforming; ethanol; methanol; methane; hydrogen production

0 引言

氢能是一种绿色、高效的二次能源^[1-2], 广泛应用于航天飞机、燃料电池汽车、煤制清洁能源等领域, 发展前景广阔。现有催化重整制氢、生物质燃料制氢及太阳能制氢等多种技术。与其他技术相比,

催化重整技术工艺相对成熟, 具有较高的转化率及氢气选择性^[3-4], 是首选的制氢技术, 但是系统启动慢, 成本较高, 催化剂易失活, 制氢工艺流程复杂, 而氢燃料电池的逐步推广对在线制氢技术提出了更高的要求。近年来, 等离子体制氢技术因系统启停迅速、工艺流程简单、可处理燃料种类多、投资及操作成本低等优势受到研究者的广泛关注^[5-7]。尽管等离子体重整制氢技术需要额外提供电能且氢气选择性较差, 但通过与催化剂耦合, 氢气选择性能够得到大幅提高^[8-9]。

基金资助项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(DUT20JC20); 国家自然科学基金(U1462105)。
Project supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT20JC20), National Natural Science Foundation of China (U1462105).

等离子体是指由大量电子、离子、中性原子和中性分子组成的,总的正电荷和负电荷数量近似相等而宏观上呈电中性的一种导电流体。按照温度差异^[10],等离子体可分为高温等离子体和低温等离子体。根据重粒子(中性原子、中性分子及离子)与电子温度的关系,又可以将低温等离子体分为热等离子体和冷等离子体。热等离子体(如电弧放电)处于热平衡或局域热平衡状态,重粒子温度接近电子温度(约 10^4 K)。冷等离子体处于非热平衡状态,注入的能量大部分用来产生高能量的电子而非加热中性气体,因此电子温度较高($10^4 \sim 10^6$ K),并具有较高的化学活性,而离子与中性粒子温度($300 \sim 1\,000$ K)远低于电子温度。

高温等离子体可以提供极高的温度和能量(功率可达 10^3 kW),但其能量平均分布在各个自由度中,会使反应物被过度加热,造成能量的浪费;此外,极高的反应温度会使电极熔融和腐蚀,从而对电极材料的制备和维护提出了更高的要求,进一步增加了投资成本^[11]。低温等离子体有较高的电子温度和较低的粒子温度,为化学反应提供了良好的条件:一方面,较高的电子能量可以使反应物激发、电离和离解,从而使反应物具有较强的化学活性;另一方面,整个反应体系的温度较低,甚至接近室温,从而降低了能量的消耗,节约了成本^[12],同时,较低的体系温度也为化学反应提供了良好的淬灭条件,保证了反应定向进行和产物的获取^[13]。因此,常采用低温等离子体重整燃料制氢。

低温等离子体的产生方式主要包括电晕放电、辉光放电、介质阻挡放电、电弧放电及滑动弧放电等。电晕放电较弱,放电区域仅集中于局部强电场区域;辉光放电需要在低气压系统中操作,因而不宜用于在大气压中进行的等离子体重整技术;介质阻挡放电可获得大面积低温等离子体,一方面放电区域存在大量微放电通道,导致放电不均匀,另一方面气体温度低(甚至可以低至室温),等离子体重整化学反应速率较慢。与电晕、辉光和介质阻挡放电不同,电弧放电产生热等离子体,放电过程中大部分能量用于加热气体,因此气体温度高,但激发态粒子选择性差,同时放电对电极损害严重,通常用于焊接、切割和喷涂等工业领域。滑动弧放电等离子体兼具热等离子体和冷等离子体的特点,大部分能量(75%~80%)均消耗在非热平衡阶段^[14],拥有大量的高能量电子和良好的化学选择性^[15],因此在

等离子体制氢领域是研究热点。

与刀片式滑动弧相比,旋转滑动弧的等离子体区域体积更大、活性粒子分布更加均匀、能量效率更高,在制氢领域受到了越来越多的青睐。乙醇、甲醇和甲烷为可再生生物质能源,氢碳比(H:C)高、不含氮硫元素、储运方便、来源广,用于等离子体重整制氢具有独特的优势。本文对近年来旋转滑动弧等离子体重整乙醇、甲醇和甲烷制氢的研究进展进行总结和分析,最后对旋转滑动弧等离子体重整制氢的研究方向进行展望。

1 旋转滑动弧等离子体重整制氢原理及性能评价指标

1.1 旋转滑动弧放电原理

常见的旋转滑动弧反应器多为锥形内电极、圆筒状外电极结构。典型的切向进气旋转滑动弧放电装置如图1所示^[16],该结构由韩国 Young-Hoon 等人设计,图中锥形内电极为高压电极,圆筒状外电极为接地电极(低压电极)。当高低压电极之间接通数千伏电压时,两电极之间会产生较强的电场,随着电压升高,电场强度逐渐增大。当电场强度大于或等于反应物的击穿场强时,在最窄间隙AB处(通常为 $2 \sim 8$ mm^[17])发生击穿,形成电弧,电弧在切向气流的推动下绕内电极旋转,旋转过程中电弧被不断拉伸,直至消失。

1.2 旋转滑动弧等离子体重整制氢原理

对于液体燃料(如乙醇、甲醇等),重整制氢技术主要有 CO_2 重整(干重整)、部分氧化重整、水蒸气重整及自热重整4种。

CO_2 重整通常用于制合成气(主要成分为 H_2 和 CO),由于该反应为吸热反应,因此需从外界吸收热量以维持反应的有效进行,其化学反应式如下^[18]

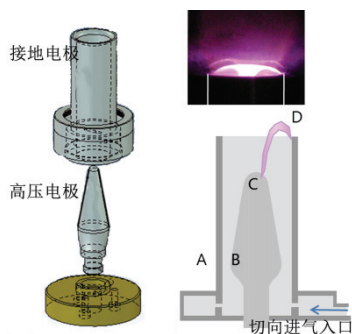
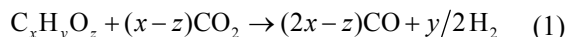
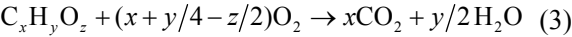
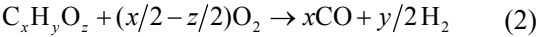


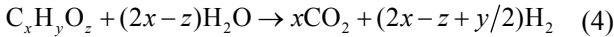
图1 切向进气旋转滑动弧反应器^[16]

Fig.1 Rotating gliding arc reactor of tangential flow^[16]

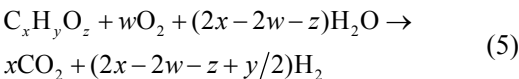
部分氧化重整的原料为液体燃料和氧气或空气, 当氧气充足时(完全氧化), 主要产物为 H_2O 和 CO_2 ; 当氧气不充足时(部分氧化), 主要产物为 CO 和 H_2 , 部分氧化反应的化学反应式如下^[19]:



水蒸气重整反应为强吸热反应, 需要从外界吸收大量的热, 化学反应式如下^[20]



自热重整反应是一种处于平衡状态的特殊重整形式, 不需要额外从外界吸收热量, 反应过程中氢气选择性较高。通常加入适量水蒸气和空气来提高氢气的产量以及减少反应过程中所需要的热, 化学反应式如下^[21]



1.3 旋转滑动弧等离子体重整制氢性能评价指标

旋转滑动弧等离子体重整制氢技术有部分氧化重整、裂解、干重整、水蒸气重整及自热重整 5 种形式, 其性能评价指标通常包括反应物转化率 α 、能量效率 β 、制氢电耗 γ 、 H_2 选择性 S_1 、 H_2 产率 Y_1 、 CO 选择性 S_2 、 CO 产率 Y_2 , 本文主要关注反应物

转化率、氢气选择性以及能量效率。上述物理量定义如表 1 所示。

2 乙醇重整制氢研究

乙醇是可再生能源^[22], 无毒、沸点低(沸点 $78.5\text{ }^\circ\text{C}$), 能与水以任何比例互溶, 易储存和运输; 氢碳元素比高(H/C 为 3:1), 可以通过发酵法(糖类原料、淀粉原料、纤维素原料)和热化学合成法制取, 是一种理想的重整制氢原料。根据是否添加催化剂, 乙醇重整制氢研究可分为旋转滑动弧等离子体重整制氢和旋转滑动弧等离子体催化重整制氢两部分。

2.1 旋转滑动弧等离子体重整制氢研究

氧碳元素比(O/C)是影响重整效果的重要因素: O/C 过低会造成积碳、反应体系温度低等问题; O/C 过高会使重整反应生成的 H_2 和 CO 被氧化, 导致氢气选择性降低。刘敦珂等人利用 40 kHz 高频交流电源考察了 O/C 对乙醇部分氧化重整的影响^[23], 实验过程中乙醇体积流量固定为 40 mL/min 。研究表明, O/C 为 0.6 时, 乙醇转化率最高(约 100%); O/C 为 1.0 时, 氢气选择性最高(约 81%)。能量效率与等离子体放电功率密切相关, Fedirchyk 和 Nedybaliuk 等人^[24-25]的研究结果均表明能量效率随着放电功率

表 1 制氢评价指标

Table 1 Evaluation index of hydrogen production

评价指标	计算式	适用范围	备注
反应物转化率	$\alpha = \frac{X_{\text{in}} - X_{\text{out}}}{X_{\text{in}}} \times 100\%$	部分氧化、裂解、干重整、水蒸气重整、自热重整	X_{in} 和 X_{out} 为反应前后反应物的摩尔流量;
能量效率	$\beta = \frac{n_{\text{H}_2} W_{\text{LHV,H}_2} + n_{\text{CO}} W_{\text{LHV,CO}}}{P + X_{\text{in}} W_{\text{LHV,X}}} \times 100\%$	部分氧化、裂解、干重整、水蒸气重整、自热重整	n_{H_2} 为 H_2 的摩尔流量;
单位制氢电耗	$\gamma = \frac{P}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}}} \times 100\%$	部分氧化、裂解、干重整、水蒸气重整、自热重整	n_{CO} 为 CO 的摩尔流量;
H_2 选择性	$S_1 = \frac{2n_{\text{H}_2}}{m(X_{\text{in}} - X_{\text{out}})} \times 100\%$	部分氧化、裂解、干重整	$W_{\text{LHV,H}_2}$ 为 H_2 的低热值;
H_2 选择性	$S_1 = \frac{2n_{\text{H}_2}}{m(X_{\text{in}} - X_{\text{out}}) + 2(W_{\text{in}} - W_{\text{out}})} \times 100\%$	水蒸气重整、自热重整	$W_{\text{LHV,CO}}$ 为 CO 的低热值;
H_2 产率	$Y_1 = \frac{2n_{\text{H}_2}}{mX_{\text{in}}} \times 100\%$	部分氧化、裂解、干重整	P 为等离子体平均放电功率; $W_{\text{LHV,X}}$ 为反应物的低热值;
H_2 产率	$Y_1 = \frac{2n_{\text{H}_2}}{mX_{\text{in}} + 2W_{\text{in}}} \times 100\%$	水蒸气重整、自热重整	m 为一分子反应物中所含氢原子个数;
CO 选择性	$S_2 = \frac{n_{\text{CO}}}{n(X_{\text{in}} - X_{\text{out}})} \times 100\%$	部分氧化、裂解、水蒸气重整、自热重整	W_{in} 和 W_{out} 为反应前后 H_2O 的摩尔流量;
CO 选择性	$S_2 = \frac{n_{\text{CO}}}{n(X_{\text{in}} - X_{\text{out}}) + (C_{\text{in}} - C_{\text{out}})} \times 100\%$	干重整	n 为一分子反应物中所含碳原子个数;
CO 产率	$Y_2 = \frac{n_{\text{CO}}}{nX_{\text{in}}} \times 100\%$	部分氧化、裂解、水蒸气重整、自热重整	C_{in} 和 C_{out} 为反应前后 CO_2 的摩尔流量。
CO 产率	$Y_2 = \frac{n_{\text{CO}}}{nX_{\text{in}} + C_{\text{in}}} \times 100\%$	干重整	

的增加逐渐升高。当旋转滑动弧放电功率约 72 W 时, 系统的能量效率约 80%。此外, Levko 等人通过改变气体温度和乙醇质量分数开展了重整乙醇制氢研究^[26]。实验结果表明, 当乙醇质量分数一定时, 乙醇转化率和能量效率均随气体温度升高 (800~1 500 K) 先增加后趋于稳定; 相反, 当气体温度一定时, 乙醇转化率随乙醇质量分数的增加 (6.5%、13%、26%) 逐渐降低, 而能量效率却线性升高, 最大值为 6.5%。

2.2 旋转滑动弧等离子体催化重整制氢研究

催化剂可以降低反应过程中所需的活化能从而加快化学反应速率。为进一步提高乙醇转化率和氢气选择性, 一些学者研制出了旋转滑动弧等离子体-催化协同制氢(即等离子体催化重整)实验系统, 但目前这方面的研究相对较少。Du 等人将拉瓦尔旋转滑动弧放电等离子体耦合 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂考察了 O/C 对乙醇转化率的影响^[8]。实验结果表明, 乙醇转化率相比于无催化剂情况下提升了 10.2%^[27], 制氢电耗由 68.5 kJ/mol 降低至 40.1 kJ/mol^[27]。随着 O/C 的增加, 乙醇转化率先升高后降低, 当 O/C 为 0.5 时, 乙醇转化率达到最高, 约 60%。此外, 为进一步探究催化剂种类对乙醇重整制氢性能的影响, Du 等人选用 Ni/ γ - Al_2O_3 、Co/ γ - Al_2O_3 和 Cu/ γ - Al_2O_3 3 种催化剂分别考察了 O/C 和 S/C 对乙醇转化率、氢气选择性及制氢电耗的影响^[28], 实验装置及非热电弧等离子体催化合成反应器结构如图 2 所示。研究表明, 当温度为 120~210 °C 时, 催化床反应器的引入可显著提升乙醇转化率和氢气选择性。使用 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂时, 单位制氢电耗可降低至 0.3 kJ/L, 此时乙醇转化率和氢气选择性分别为 88.2%、46.3%。

表 2 列举了近 5 年旋转滑动弧等离子体重整乙醇制氢的结果, 由表 2 可以得到如下结论: 乙醇重整技术路线以自热重整和部分氧化重整为主, 原因是实验过程中不需要额外加热仪器, 设备简单; 引入水蒸气可以促使水煤气反应正向进行, 从而降低 CO 含量, 提高 H_2 体积分数。旋转滑动弧等离子体耦合催化剂重整乙醇制氢, 能够提升反应物转化率和氢气选择性, 由此认为新型催化剂的制备、催化剂与等离子体间相互作用机理的研究将是发展乙醇重整制氢技术的有效途径。但目前使用的催化剂载体多为 Al_2O_3 , 因此有必要考察不同载体(如 ZnO、CuO、 TiO_2 等)和不同金属(如 Pt、Pd 以及 Fe-Cu 等)

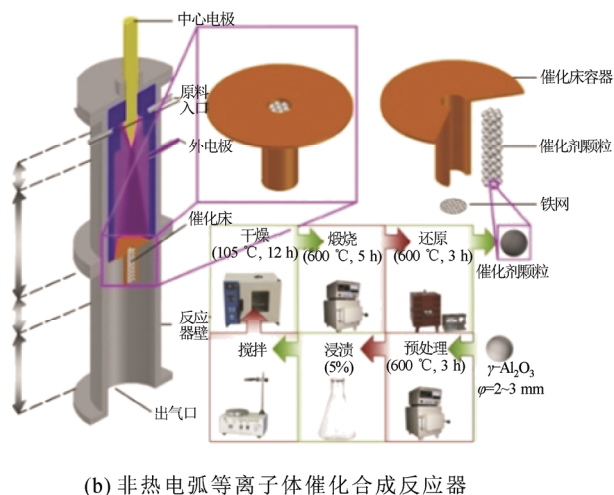
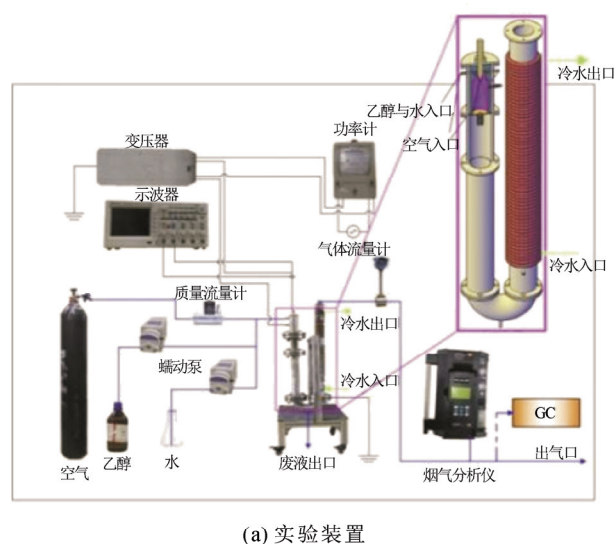


图 2 实验装置和非热电弧等离子体催化合成反应器^[28]

Fig.2 Experimental setup and the non-thermal arc plasma catalytic synthesis reactor^[28]

对乙醇转化率和氢气选择性的影响^[29]。研究表明, 当温度为 120~210 °C 时, 催化床反应器的引入可显著提升乙醇转化率和氢气选择性。使用 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂时, 单位制氢电耗可降低至 0.3 kJ/L, 此时乙醇转化率和氢气选择性分别为 88.2%、46.3%。等离子体电源方面, 大多数研究学者采用的是低频交流电源, 高频(kHz 量级)交流电源、恒流电源及恒功率电源的考察相对较少, 是未来的一个研究方向。

3 甲醇重整制氢研究

甲醇是最有前景的氢载体之一(H/C 为 4:1), 作为一种可再生能源^[32], 可以从煤、天然气或生物质中提取。甲醇制氢的转化条件相对温和, 反应温度一般约 250~300 °C, 存储和运输成本低。

甲醇重整制氢包括裂解、干重整(CO_2 重整)、

表 2 旋转滑动弧重整乙醇制氢结果对比

Table 2 Performance comparison of ethanol reforming with RGA

原料	电源类型, 电压 /kV, 频率/kHz	体积流量/ (mL·min ⁻¹)	C ₂ H ₆ O 转化率/%	产物选择性/%		能量效率/%	催化剂	文献
				H ₂	CO			
C ₂ H ₆ O/空气	AC, -, 40	40	约 100	约 81.3	—	—	—	[23]
C ₂ H ₆ O/空气	DC, 7, 0	—	—	约 15.2	约 16.3	约 85	—	[24]
C ₂ H ₆ O/空气/H ₂ O	DC, 7, 0	21.6	—	—	—	约 83	—	[25]
C ₂ H ₆ O/空气/H ₂ O	DC, 10, 0	—	—	—	—	约 6.5	—	[26]
C ₂ H ₆ O/空气/H ₂ O	AC, 10, 0.05	3.8~15.2	约 90.9	约 40.9	约 51.4	—	—	[30]
C ₂ H ₆ O/空气/H ₂ O	AC, 10, 0.05	3.0~10.6	约 88	—	—	约 20	Ni/γ-Al ₂ O ₃	[8]
C ₂ H ₆ O/空气/H ₂ O	AC, 10, 0.05	7.6	约 88.2	约 46.3	约 35	—	Ni/γ-Al ₂ O ₃ Co/γ-Al ₂ O ₃ Cu/γ-Al ₂ O ₃	[28]
C ₂ H ₆ O/空气/H ₂ O	恒流电源	—	—	—	—	约 43.5	Rh/Al ₂ O ₃	[31]

DC: 直流; AC: 交流

部分氧化及蒸气重整 4 种方式。甲醇裂解反应通常
需要引入载气, 以产生用于激发和活化甲醇分子
的高能量电子及活性粒子基团。Zhang 等人分别以氮
气和氩气为载气进行了甲醇裂解制氢反应^[33], 甲
醇转化率、氢气选择性和能量效率最高可分别达到
92.4%、53.1%和 52%。实验结果表明甲醇在氮气
载气下的转化率高于氩气载气下的转化率。这可能
是因为 N₂ 的激发电位(11.1 eV)比 Ar 的亚稳态能级
1S₅(11.5 eV)和 1S₃(11.7 eV)低^[34], 相同放电功率下,
在氮气中可以产生更多的活性粒子。此外, 与氩气
相比, 甲醇在氮气中的放电功率更高, 因此放电过
程中更容易产生活性基团, 从而甲醇转化的反应路
径更多, 所以甲醇转化率相对较高。光谱诊断结果
表明, 甲醇裂解过程中氮气的电子激发亚稳态
(N₂(A³Σ_u⁺))和振动激发态 N₂(X²Σ_g⁺, ν)以及氩气的
电子激发态 Ar*起到了至关重要的作用。干重整反
应不仅可以降低大气中温室气体 CO₂ 的体积分数,
还可以生成合成气(H₂+CO)以及烃类产物。Zhang
等人在国内率先开展甲醇干重整制氢研究^[35], 考
察了甲醇摩尔分数对甲醇转化率及氢气选择性的影
响, 实验装置如图 3 所示。研究表明, 甲醇转化率
随甲醇摩尔分数的增加先降低后升高再逐渐降低,
而氢气选择性随甲醇摩尔分数的增加逐渐升高。部
分氧化重整以储量丰富的空气作为反应原料之一,
反应过程中释放的热量使反应体系温度升高, 能够
加快化学反应速率, 从而提高体系的能量效率和氢
气选择性^[36]。但反应过程中产生的积碳会降低等
离子体中高能电子等活性粒子密度, 导致原料转化
率和氢气选择性下降。等离子体协同催化氧化是减

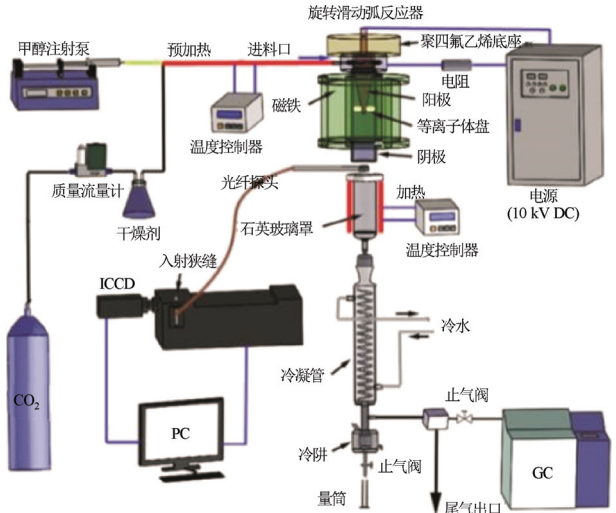


图 3 旋转滑动弧等离子体干重整实验系统^[35]

Fig.3 Experimental system of RGA plasma dry reforming^[35]

积碳的一个有效途径, Lian 等人将旋转滑动弧等离
子体与 Fe-Cu/γ-Al₂O₃ 催化剂耦合^[37], 探究了水蒸气
重整甲醇制氢效果, 甲醇转化率提高了 6%, 氢气
选择性提高了 28%, 反应器结构如图 4 所示。通过
对发射光谱分析, 以 N₂(C-B)谱线为基准, 利用
SPECAIR 软件进行拟合, 得到氮气的转动温度约
2 500 K(约等于弧通道温度); 此外, 基于 486.1 nm
处 H_β 谱线的斯塔克展宽, 计算结果表明电子数密
度约 3.0×10¹⁴ cm⁻³。

表 3 列举了近 5 年旋转滑动弧等离子体重整甲
醇制氢的结果, 以直流电源和高频交流电源作为激
励电源, 氢气选择性和能量效率最高为 98%和 91%。
利用低温等离子体发射光谱诊断分析旋转滑动弧等
离子体重整甲醇制氢反应机理的研究较少, 且仅涉
及甲醇分解和甲醇干重整, 而有关甲醇部分氧化重

表 3 旋转滑动弧重整甲醇制氢结果对比

原料	电源类型, 电压 /kV, 频率/kHz	总进料流量	CH ₃ OH 转化率 /%	产物选择性/%		能量效率/%	催化剂	文献
				H ₂	CO			
CH ₃ OH/N ₂ /Ar	DC,10,0	0.6 mol/min	约 92.4	约 53.1	约 50.3	约 52	—	[33]
CH ₃ OH/CO ₂	DC,10,0	0.6 mol/min	约 70	约 40	约 48	约 45	—	[35]
CH ₃ OH/O ₂	AC, -,90	4.5 L/min	约 88	约 70	约 75	约 74	—	[36]
CH ₃ OH/H ₂ O	AC, -,90	2.0~3.5 L/min	约 94	约 98	约 83	约 84	Fe-Cu/ γ -Al ₂ O ₃	[37]
							Ni/ γ -Al ₂ O ₃	
CH ₃ OH/空气/H ₂ O	AC, -,90	4.8 L/min	约 92	约 98	—	约 91	Ni-Cu/ γ -Al ₂ O ₃	[38]
							Fe-Cu/ γ -Al ₂ O ₃	
CH ₃ OH/空气/H ₂ O	AC, -,2.45×10 ⁶	4.73~12.18 L/min	—	—	—	—	—	[39]

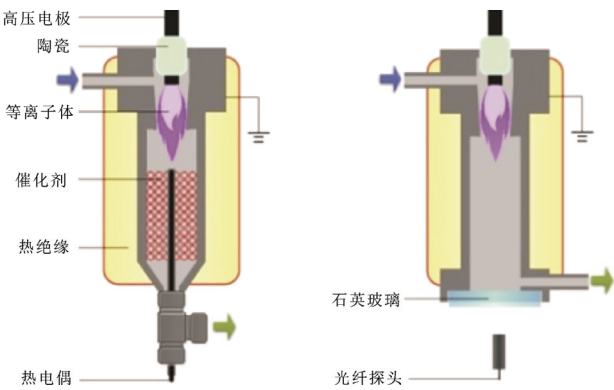


图 4 旋转滑动弧反应器结构^[37]
Fig.4 Structure of RGA reactor^[37]

整和甲醇自热重整制氢机理的报道几乎没有。考察的参数多为甲醇摩尔分数、放电功率、载气类型等，比较零散和单一，研究的系统性还需逐渐完善，如探究其中一个参数对转化率、氢气选择性、能量效率、反应腔温度、电子数密度、电子温度、振动温度等的影响，再结合光谱诊断结果分析其反应机理。由于甲醇干重整反应过程中会产生大量积碳，从而导致放电不能长时间稳定运行，因此对炭黑成分的分析以及如何减少积碳是旋转滑动弧等离子体重整甲醇制氢的关键，也是未来需要完成的工作。

4 甲烷重整制氢研究

甲烷氢碳比高(H/C 为 4:1)，可以从天然气或生物质气中直接提取，重整制氢过程中不会产生氮氧化物及硫化物等污染物；通过重整技术将甲烷转化为氢气，可以有效降低大气中温室气体甲烷的含量。旋转滑动弧等离子体重整甲烷制氢可通过部分氧化重整、裂解、干重整(CO₂重整)及水蒸气重整 4 种途径实现。表 4 总结了甲烷重整不同重整技术路线的特点与化学反应式。

4.1 甲烷部分氧化重整制氢研究

甲烷部分氧化重整反应速率快，无需从外界吸收热，产物的主要成分为 H₂ 和 CO。Mohammad 等人考察了气体流量和 O/C 对甲烷转化率及氢气选择性的影响^[40]，发现甲烷转化率和氢气选择性随气体流量增加逐渐降低。他们认为上述现象产生的原因是气体流量的增加缩短了反应物分子与带电粒子的碰撞接触时间，同时也加速了带电粒子的复合碰撞过程以及带电粒子在电极或反应器壁上的消失过程^[41]。Mohammad 等人控制甲烷部分氧化重整 O/C 为 0.4 时，甲烷转化率及氢气选择性均达到最高，分别为 62.87%和 90.55%。Liu 等人使用脉冲电源激励产生等离子体^[42]，考察了能量密度(即平均放电功率与反应物总摩尔流量的比值)对甲烷转化率的影响。与交流电源和直流电源相比，脉冲电源瞬间可输出较高的能量，研究结果表明，随着能量密度增加，甲烷转化率逐渐升高，但能耗也相应增加。反应器结构与电弧等离子体柱长度密切相关，Lee 等人分别采用不同高度的高、低压电极进行了甲烷制氢研究^[43]。实验结果表明低压电极高于高压电极的反应器结构更有利于甲烷转化，当低压电极高于高压电极 24 mm 时，电弧长度可达 30 mm，甲烷转化率约 100%；当高压电极高于低压电极 7 mm 时，电弧长度约 16 mm，甲烷转化率约 70%。

表 5 列举了近 5 年旋转滑动弧等离子体部分氧化重整甲烷制氢的结果。目前，旋转滑动弧等离子体部分氧化重整甲烷制氢的研究相对较少，考察的参数相对局限，主要为 O/C 和气体流量，有必要进一步考察电压、电流、功率、电极结构等物理参数对甲烷转化率、氢气选择性和能量效率的影响。此外，还可以结合低温等离子体发射光谱手段综合分析旋转滑动弧等离子体的活性基团种类、电子数密

表 4 甲烷重整不同重整技术对比

Table 4 Comparison of different reforming technology

重整类型	重整反应物	化学方程式	特点
部分氧化	CH ₄ /O ₂	CH ₄ +1/2O ₂ →CO+2H ₂ , ΔH _{25℃} = -36 kJ/mol	放热反应, 不需要额外加热; 制氢电耗低
裂解	CH ₄ /Ar/N ₂ /其他	CH ₄ →C+2H ₂ , ΔH _{25℃} =+74.9 kJ/mol	吸热反应, 需要较高的反应温度; 氢气纯度高, 反应过程中不会产生碳氧化物, 但有大量积碳
干重整	CH ₄ /CO ₂	CH ₄ +CO ₂ →2CO+2H ₂ , ΔH _{25℃} =+247 kJ/mol	强吸热反应, 会产生积碳; 可以降低 CH ₄ 和 CO ₂ 两种温室气体的体积分数, 并将其转化为合成气及其他重要烃类
水蒸气重整	CH ₄ /H ₂ O	CH ₄ +H ₂ O→CO+3H ₂ , ΔH _{25℃} =+205.9 kJ/mol	吸热反应, 需要额外加热; 氢气选择性高, 积碳少

注: ΔH_{25℃}为 25 ℃、0.1 MPa 下的反应焓变

表 5 旋转滑动弧部分氧化重整甲烷制氢结果对比

Table 5 Performance comparison of partial oxidation reforming of methane with RGA

原料	电源类型, 电压 /kV, 频率/kHz	总进料体积流量 /(L·min ⁻¹)	CH ₄ 转化率/%	产物选择性/%		能量效率/%	催化剂	文献
				H ₂	CO			
CH ₄ /O ₂	DC, 12, 0	0.05~0.30	约 72	约 93	约 90	约 38	—	[40]
CH ₄ /O ₂ /空气	AC, -, 40	15	约 95	约 56	约 90	—	—	[42]
CH ₄ /空气	DC, 10, 0	8	约 100	约 42	约 67	—	—	[44]
CH ₄ /空气	恒流电源	7.4~13.8	—	约 34.4	—	—	—	[45]
CH ₄ /空气	DC, 10, 0	25~80	约 93	—	—	—	—	[46]
CH ₄ /空气	AC, 20, 10	10~20	约 100	约 100	—	—	—	[43]
CH ₄ /空气	AC, 10, 5	6	约 90	—	—	50	—	[47]

度、电子激发温度等参数。

4.2 甲烷裂解重整制氢研究

甲烷裂解反应通常需要在氩气或氮气等离子体气氛下完成, 考察的参数多为气体流量、气体组分比例以及放电功率等。张浩等人考察了 CH₄/Ar 体积流量比对甲烷转化率和氢气选择性的影响^[48]。实验结果表明, 甲烷转化率和氢气选择性随 CH₄/Ar 体积流量比的增大逐渐降低, 甲烷转化率和氢气选择性最高分别为 70.2%、61.2%。他们认为随着 CH₄/Ar 体积流量比的增大, Ar 的体积分数逐渐降低, 因此用于碰撞电离甲烷分子的 Ar⁺活性粒子数量减少, 从而甲烷转化率降低; 此外, 随着 CH₄/Ar 体积流量比的增大, H 自由基的浓度会降低, 从而氢气选择性下降。此外, Mohammad 等人探究了电极转速和放电功率对甲烷转化率和氢气选择性的影响^[49]。电极旋转速度的增加能够改善活性粒子的分布, 使其更加均匀地分布于整个反应器中, 从而有助于提高甲烷转化率及氢气选择性。研究表明, 当旋转滑动弧放电功率为 7~21 W 时, 甲烷转化率及氢气选择性均随放电功率的增加而升高。增加电极的旋转速度可以改善活性粒子的分布, 使其更加均匀地分布于整个反应器中, 从而有助于提高甲烷转化率及氢气选择性。Kheirollahivash 等人研究了气流方向和可旋转电极直径大小的影响^[50], 电极结构如图 5 所示。实验结果表明, 甲烷转化率和氢气

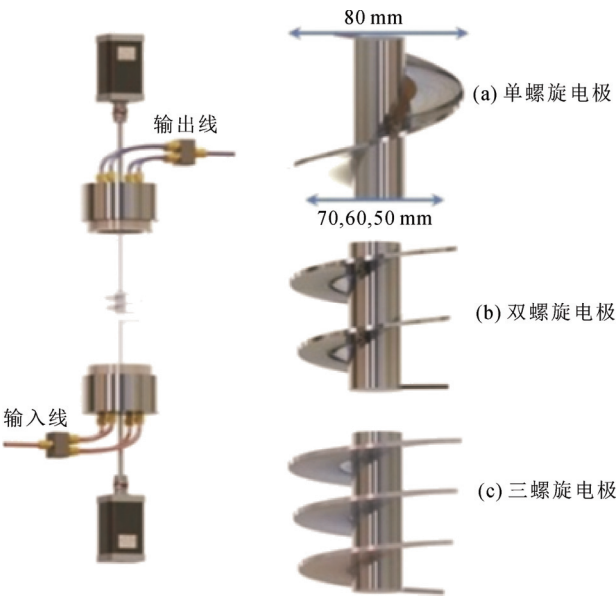


图 5 反应器和螺旋电极示意图^[50]

Fig.5 Schematic diagram of RGA reactor and helix electrode structure^[50]

选择性随电极直径减小逐渐降低, 氢气选择性可达 97%, 但甲烷转化率较低(约 47%)。他们还考察了气体流量和电极横截面面积对甲烷转化率和氢气选择性的影响^[51]。

表 6 对甲烷裂解制氢研究进行了总结, 甲烷裂解反应通常采用 Ar 作为载气, 考察的参数主要为 CH₄/Ar 的体积流量比和总进料流量, 还可以进一步

表 6 旋转滑动弧裂解甲烷制氢结果对比
Table 6 Performance comparison of methane cracking

with RGA					
原料	电源类型, 电压/kV, 频率/kHz	总进料 体积流量 (L·min ⁻¹)	CH ₄ 转 化率/%	H ₂ 选择 性/%	文献
CH ₄ /Ar	DC,10,0	6~20	约 70.2	约 61.2	[48]
CH ₄ /Ar	AC,12,-	0.05~0.15	约 59	约 95	[49]
CH ₄ /Ar	AC,12,-	0.3	约 47	约 97	[50]
CH ₄ /Ar	AC,12,-	0.1~0.3	约 60	约 95	[51]
CH ₄ /N ₂	DC,10,0	-	约 94	约 85	[52]

探究其他因素对甲烷活化效果的影响,如载气类型、电压波形(方波和三角波等)、放电功率和电源类型(脉冲电源、高频电源和恒流电源)等。甲烷转化率和氢气选择性最高分别为 94%和 97%,能量效率以及等离子体耦合催化剂裂解甲烷制氢研究未见报道。甲烷裂解制氢反应机理分析方面,由于反应过程相对简单,此类研究较多,例如 Zhang 等人结合低温等离子体发射光谱诊断结果和 0 维动力学仿真结果综合分析了甲烷裂解制氢的化学反应路径^[52],实验结果表明反应过程中 H 原子对甲烷转化和制氢的贡献大于 85%。

4.3 甲烷干重整制氢研究

大气中 CO₂ 体积分数的升高会影响人类的生存环境,因此有必要通过一系列手段将 CO₂ 转化为合成气或乙炔、乙烯等重要烃类^[53],其中甲烷干重整合成气是一种常用的方法。

下面先介绍近 5 年国内甲烷干重整制氢研究进展。张明等人采用滑动弧放电等离子体考察了甲烷体积分数和气体流量对甲烷转化率及产物选择性的影响^[54]。实验结果表明,随着甲烷体积分数由 10% 增大至 40%,甲烷分子与高能电子的碰撞频率增加,甲烷转化率逐渐升高,氢气产量增加。当甲烷体积分数为 40%~70%时,甲烷的脱氢效果无法得到有效提高,而此时二氧化碳以逆水煤气反应为主,消耗了大量的氢气,所以氢气选择性降低。随着气体流量增加,甲烷分子与高能电子碰撞接触时间缩短,甲烷转化率逐渐降低,氢气选择性先升高后降低。滑动弧放电甲烷干重整过程会受到电弧的运动模式及其长度影响,为此孙丹凤等人研究了高压电极顶角和高压电极相对高度对重整效果的影响^[55]。结果表明,高压电极顶角为 45°时,甲烷转化率和氢气选择性最高,分别为 28%和 50%,而低压电极更高的情况下易促进氢气的产生和甲烷的转化。这主

要是因为在高压电极顶角为 45°和低压电极更高两种情况下,电弧长度更长(即等离子体体积更大),放电更加稳定,带电活性粒子数量更多,从而氢气选择性和甲烷转化率相应升高^[43]。低温等离子体发射光谱诊断结果表明反应过程中活性物质的温度约 3 200 K,电子数密度约 $1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。

国外部分学者也开展了甲烷干重整制氢研究。Cleiren 等人通过实验研究和模型仿真考察了甲烷体积分数对反应物转化率、氢气选择性和能量效率的影响^[56],发现随着甲烷体积分数增加,甲烷转化率降低,但是氢气选择性升高,实验和模型模拟结果符合程度较高。Dinh 等人的研究表明能量效率与甲烷摩尔分数有关,随着甲烷摩尔分数增加,甲烷转化率逐渐降低、氢气选择性先升高后降低、反应体系能耗降低、能量效率先升高后降低,CH₄/CO₂ 摩尔比为 0.4 时,能量效率最高为 76%^[57]。

表 7 比较了不同工况下的旋转滑动弧等离子体干重整甲烷制氢结果^[9,54-57],干重整与部分氧化重整或水蒸气重整相结合,能够有效提高甲烷转化率、氢气选择性和能量效率^[58-61]。从表 7 中可以看出,催化剂未能明显提高甲烷转化率和氢气选择性,可能是因为反应过程中产生的积碳使催化剂被毒化,催化剂活性降低。与直流电源相比,采用高频交流电源干重整甲烷制氢的效果更好,但目前对工频交流电源的考察较少。

4.4 甲烷水蒸气重整制氢研究

旋转滑动弧等离子体水蒸气重整甲烷制氢实验研究相对较少, Mousavi 等人采用环形电极电弧发生装置探究了水碳比对甲烷转化率、氢气产率及能量效率的影响^[62]。实验结果表明,增加水碳比对甲烷转化有一定的抑制作用,相反,会促进氢气的产生。甲烷转化率、氢气选择性及能量效率最高分别为 48.8%、47.8%和 25.3%。Zhu 等人考察了能量密度和进料总体积流量对甲烷转化率、氢气选择性及能量效率的影响^[63]。随着能量密度由 80 kJ/mol 升高至 110 kJ/mol,等离子体区域体积和温度逐渐增加^[64],甲烷转化率由 40%增加至 56%,而氢气选择性基本保持不变,约 94%,能量效率由 56%升高至 60%。随着进料总体积流量由 2.2 L/min 增加至 3.0 L/min,甲烷转化率提高了 7%,能量效率从 60%升高至 63%,而氢气选择性几乎没有变化,这也说明进料总流量的增加对甲烷的转化路径没有太大影响^[65]。CO₂ 重整与水蒸气重整相结合既可以减少积

表 7 旋转滑动弧干重整甲烷制氢结果对比

Table 7 Performance comparison of dry reforming of methane with RGA

原料	电源类型,电压 /kV,频率/kHz	总进料体积流量 /(L·min ⁻¹)	CH ₄ 转化率/%	产物选择性/%		能量效率/%	催化剂	文献
				H ₂	CO			
CH ₄ /CO ₂	DC,10,-	6~20	约 52.5	约 52.5	约 49	-	Ni/γ-Al ₂ O ₃	[54]
CH ₄ /CO ₂	AC,11,0.5	2	约 28	约 49.5	约 57	-	-	[55]
CH ₄ /CO ₂ /O ₂	AC,-,5、92	1.3~4	约 100	约 95	约 100	84	-	[9]
CH ₄ /CO ₂	-	10	约 62	约 50	约 100	约 66	-	[56]
CH ₄ /CO ₂	AC,-,20	10	约 97	约 90	约 100	约 76	-	[57]
CH ₄ /CO ₂ /Ar	DC,4.5,0	3.7~6.7	约 10.9	约 8.7	约 7.5	-	-	[58]
CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O	AC,-,5	3.9/4.3	约 99	约 95	约 98	80	Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	[59]
CH ₄ /CO ₂ /N ₂ /O ₂	-	10	约 96	约 12	约 12	-	-	[60]
CH ₄ /CO ₂	AC,11,5	2~6	约 28.4	约 54	约 85	-	-	[61]

注: 文献[9]分别采用了 5 kHz 和 92 kHz 两个频率开展实验。

碳, 还可以提高氢气的选择性。孙晓明等人利用拉瓦尔喷管滑旋转滑动弧反应器开展了 CH₄-CO₂-H₂O 重整制氢研究, 实验结果表明水蒸气的引入会使反应体系的温度降低, 从而造成能量损失。当反应物中水蒸气质量浓度^[66]由 1.26 mg/L 升高至 7.63 mg/L 时, 等离子体放电区域中活性粒子的种类增多, 甲烷转化率由 48.1% 升高至 54.3%, 而等离子体放电功率由 273.1 W 降低至 258.7 W。

5 总结与展望

全文对近年来旋转滑动弧等离子体重整乙醇、甲醇及甲烷制氢的研究进展进行总结和分析, 研究表明, 重整乙醇、甲醇和甲烷可以获得的氢气选择性最高分别为 81.3%、98% 和 97%; 原料转化率最高分别为 100%、95.6% 和 100%; 能量效率最高分别为 85%、91% 和 84%。但重整制氢原料集中在低碳醇和低碳烃类, 重烃类、重油类和醚类等原料的研究较少。

目前, 旋转滑动弧等离子体重整制氢研究尚处于初步探索阶段, 距离工业化还有很长一段距离。

1) 与催化重整制氢技术相比, 旋转滑动弧等离子体重整制氢技术工艺尚不成熟, 还有大量的研究工作待完成。相对而言, 电弧等离子体柱的长度越长, 等离子体区域的体积越大, 电子数密度和活性基团数量更多, 反应物的转化率和处理量相应升高。一方面, 优化反应器结构, 增加放电过程中电弧长度与等离子体区域体积; 另一方面, 等离子体特性与电源特性密切相关, 优化电源设计, 提升等离子体反应器与电源的阻抗匹配度。

2) 旋转滑动弧重整反应过程中产生大量的热, 等离子体反应器的温度非常高, 如何有效管理此部

分热量成为提高能量效率的关键之一, 如对等离子体反应器增加热量回收装置, 一方面既可以降低反应器温度、减少电极材料的腐蚀; 另一方面, 还可以将水汽化形成水蒸汽用于重整制氢反应。

3) 甲醇和甲烷干重整制氢过程中会在电极表面产生黑色的粉末, 即炭黑。尽管炭黑会抑制放电的效果, 导致放电稳定性变差以及电极短路, 但其可以用作油墨、油漆的原料及橡胶的补强剂, 分析炭黑的结构和抑制炭黑的产生将是未来的研究方向之一。

4) 对于旋转滑动弧等离子体制氢技术, 反应过程中电子和活性基团的碰撞效应以及热效应均发挥了作用, 但有关二者对制氢效果贡献的大小和占比的研究鲜有报道。与甲烷相比, 乙醇和甲醇分子结构相对复杂, 反应过程中产物的种类更多, 既有气态产物, 也可能有液态产物。为有针对性的提高氢气选择性, 有必要对重整气进行冷凝处理回收液体产物以及结合光谱诊断技术和质谱技术共同对乙醇和甲醇等离子体重整制氢反应机理做更深一步的探究。

未来, 滑动弧等离子体重整技术还可以用于航空发动机点火、汽车尾气中氮氧化物的减排处理、催化剂载体的制备、汽车发动机的燃烧系统、食品加工、辅助燃烧等领域。总之, 滑动弧等离子体的应用将会越来越广, 有非常大的发展潜力。

参考文献 References

[1] HOLLADAY J D, HU J, KING D L, et al. An overview of hydrogen production technologies[J]. Catalysis Today, 2009, 139(4): 244-260.
 [2] LU J, ZAHEDI A, YANG C S, et al. Building the hydrogen economy in China: drivers, resources and technologies[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 23: 543-556.

- [3] LIU F, CHEN L Y, YANG L, et al. Application of chemical looping process for continuous high purity hydrogen production by methane thermocatalytic decomposition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(8): 4592-4602.
- [4] SRILATHA K, VIDITHA V, SRINIVASULU D, et al. Hydrogen production using thermocatalytic decomposition of methane on Ni₃O₄/activated carbon and Ni₃O₄/carbon black[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(10): 9303-9311.
- [5] CZYLKOWSKI D, HRYCAK B, JASIŃSKI M, et al. Microwave plasma-based method of hydrogen production via combined steam reforming of methane[J]. *Energy*, 2016, 113: 653-661.
- [6] PORNMAI K, SUVACHITANONT S, CHAVADEJ S. Reforming of CO₂-containing natural gas with steam in AC gliding arc discharge for hydrogen production[J]. *International Journal of Green Energy*, 2018, 15(7): 441-453.
- [7] SONG L J, KONG Y L, LI X H. Hydrogen production from partial oxidation of methane over dielectric barrier discharge plasma and NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(31): 19869-19876.
- [8] DU C M, HUANG D W, MO J M, et al. Renewable hydrogen from ethanol by a miniaturized nonthermal arc plasma-catalytic reforming system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(17): 9057-9069.
- [9] 李 锴. 滑动弧等离子体催化甲烷氧化干重整反应研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018: 24-88.
LI Kai. Study on oxidative dry reforming of methane by gliding arc plasma catalysis[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2018: 24-88.
- [10] 李和平, 于达仁, 孙文廷, 等. 大气压放电等离子体研究进展综述[J]. *高电压技术*, 2016, 42(12): 3697-3727.
LI Heping, YU Daren, SUN Wenting, et al. State-of-the-art of atmospheric discharge plasmas[J]. *High Voltage Engineering*, 2016, 42(12): 3697-3727.
- [11] 张 浩. 协同驱动旋转滑动弧等离子体重整甲烷/甲醇制氢基础研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 8-10.
ZHANG Hao. Fundamental research of rotating gliding arc warm plasma assisted methane/methanol reforming for hydrogen production[D]. Hangzhou, China: Zhejiang University, 2016: 8-10.
- [12] 周志鹏. 非平衡等离子体重整甲烷制氢的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012: 8-10.
ZHOU Zhipeng. Reforming of methane for hydrogen production via non-equilibrium plasma[D]. Hefei, China: University of Science and Technology of China, 2012: 8-10.
- [13] 周坤舜. 等离子体化学[J]. *化学通报*, 1988(1): 51-53.
ZHOU Kunlin. Plasma chemistry[J]. *Chemistry*, 1988(1): 51-53.
- [14] FRIDMAN A, NESTER S, KENNEDY L A, et al. Gliding arc gas discharge[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1999, 25(2): 211-231.
- [15] 鲁 娜, 孙丹凤, 王 冰, 等. 交流旋转滑动弧的放电特性[J]. *高电压技术*, 2018, 44(6): 1930-1937.
LU Na, SUN Danfeng, WANG Bing, et al. Discharge characteristic of AC rotating gliding arc[J]. *High Voltage Engineering*, 2018, 44(6): 1930-1937.
- [16] LEE D H, KIM K T, CHA M S, et al. Effect of excess oxygen in plasma reforming of diesel fuel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(10): 4668-4675.
- [17] SREETHAWONG T, THAKONPATTHANAKUN P, CHAVADEJ S. Partial oxidation of methane with air for synthesis gas production in a multistage gliding arc discharge system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(8): 1067-1079.
- [18] DE OLIVEIRA-VIGIER K, ABATZOGLOU N, GITZHOFFER F. Dry-reforming of ethanol in the presence of a 316 stainless steel catalyst[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2005, 83(6): 978-984.
- [19] MATTOS L V, NORONHA F B. Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 145(1): 10-15.
- [20] SEELAM P K, LIGUORI S, IULIANELLI A, et al. Hydrogen production from bio-ethanol steam reforming reaction in a Pd/PSS membrane reactor[J]. *Catalysis Today*, 2012, 193(1): 42-48.
- [21] KUGAI J, SUBRAMANI V, SONG C S, et al. Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni-Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 238(2): 430-440.
- [22] 郭文文. 合成气高效合成制取燃料乙醇研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015: 3-4.
GUO Wenwen. Research on highly efficient synthesis of fuel ethanol from syngas[D]. Hangzhou, China: Zhejiang University, 2015: 3-4.
- [23] 刘敦珂, 黄基才, 王素力, 等. 旋转弧等离子体重整乙醇制氢的氧碳比研究[J]. *电源技术*, 2019, 43(12): 1946-1950.
LIU Dunke, HUANG Jicai, WANG Suli, et al. Investigation of oxygen-to-carbon ratio on hydrogen production via rotating arc plasma ethanol reforming[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2019, 43(12): 1946-1950.
- [24] FEDIRCHYK I, NEDYBALIUK O, CHERNYAK V, et al. Plasma-catalytic reforming of ethanol[C]//2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF). Dnipropetrovsk, Ukraine: IEEE, 2015: 1-4.
- [25] NEDYBALIUK O A, CHERNYAK V Y, FEDIRCHYK I I, et al. Plasma-catalytic reforming of biofuels and diesel fuel[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2017, 45(7): 1803-1811.
- [26] LEVKO D, SHCHEDRIN A, CHERNYAK V, et al. Plasma kinetics in ethanol/water/air mixture in a 'tornado'-type electrical discharge[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(14): 145206.
- [27] DU C M, LI H X, ZHANG L, et al. Hydrogen production by steam-oxidative reforming of bio-ethanol assisted by Laval nozzle arc discharge[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(10): 8318-8329.
- [28] DU C M, MA D Y, WU J, et al. Plasma-catalysis reforming for H₂ production from ethanol[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(45): 15398-15410.
- [29] DU C M, MO J M, LI H X. Renewable hydrogen production by alcohols reforming using plasma and plasma-catalytic technologies: challenges and opportunities[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(3): 1503-1542.
- [30] DU C M, MO J M, TANG J, et al. Plasma reforming of bio-ethanol for hydrogen rich gas production[J]. *Applied Energy*, 2014, 133: 70-79.
- [31] COHN D R, BROMBERG L, KAMAL H. Onboard plasmatron hydrogen production for improved vehicles[R]. Cambridge, USA: Massachusetts Institute of Technology MIT Plasma Science and Fusion Center, 2006.
- [32] KAPRAN A Y, ORLYK S M. Hydrogen production in methanol reforming on modified copper-zinc catalysts: a review[J]. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017, 53(1): 1-16.
- [33] ZHANG H, LI X D, ZHU F S, et al. Non-oxidative decomposition of methanol into hydrogen in a rotating gliding arc plasma reactor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(46): 15901-15912.
- [34] 李立春, 董丽芳, 杨 丽, 等. 混合气体放电中等离子体发射光谱诊断[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2007, 27(增刊 1): 39-41.
LI Lichun, DONG Lifang, YANG Li, et al. Diagnostics of mixing gas plasma by optical emission spectroscopy[J]. *Journal of Hebei University (Natural Science Edition)*, 2007, 27(Supplement 1): 39-41.
- [35] ZHANG H, LI X D, ZHU F S, et al. Plasma assisted dry reforming of methanol for clean syngas production and high-efficiency CO₂ conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 114-119.
- [36] LIAN H Y, LI X S, LIU J L, et al. Oxidative pyrolysis reforming of methanol in warm plasma for an on-board hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(19): 13617-13624.
- [37] LIAN H Y, LI X S, LIU J L, et al. Methanol steam reforming by heat-insulated warm plasma catalysis for efficient hydrogen production[J]. *Catalysis Today*, 2019, 337: 76-82.

- [38] LIAN H Y, LIU J L, LI X S, et al. Plasma chain catalytic reforming of methanol for on-board hydrogen production[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 245-252.
- [39] BUNDALESKA N, TSYGANOV D, SAAVEDRA R, et al. Hydrogen production from methanol reforming in microwave "tornado" type plasma[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(22): 9145-9157.
- [40] MOSHREFI M M, RASHIDI F, BOZORGZADEH H R. Use of a DC discharge in a plasma reactor with a rotating ground electrode for production of synthesis gas by partial oxidation of methane[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(9): 5941-5959.
- [41] 张家良, 马腾才. 等离子体技术与固体废物处理[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2019: 290.
ZHANG Jialiang, MA Tengcai. Dengliziti jishu yu guti feiwu chuli[M]. Zhengzhou, China: Henan Science and Technology Press, 2019: 290.
- [42] LIU J L, PARK H W, CHUNG W J, et al. Simulated biogas oxidative reforming in AC-pulsed gliding arc discharge[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 243-251.
- [43] LEE D H, KIM K T, CHA M S, et al. Optimization scheme of a rotating gliding arc reactor for partial oxidation of methane[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31(2): 3343-3351.
- [44] 朱凤森, 张浩, 严建华, 等. 磁旋滑动弧促进甲烷部分氧化重整制氢[J]. 高电压技术, 2017, 43(6): 1893-1900.
ZHU Fengsen, ZHANG Hao, YAN Jianhua, et al. Rotating gliding arc assisted methane partial oxidation for hydrogen production[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(6): 1893-1900.
- [45] AL-MAYMAN S I, AL-JOHANI M S, BORISEVICH K O, et al. Syngas production in methane decomposition in the plasma of atmospheric pressure high-voltage discharge[J]. Heat Transfer Research, 2018, 49(12): 1119-1129.
- [46] SHENOY S B, RABINOVICH A, FRIDMAN A, et al. Process optimization of methane reforming to syngas using gliding arc plasmatron[J]. Plasma Processes and Polymers, 2019, 16(4): 1800159.
- [47] XU G F, DING X W. Optimization geometries of a vortex gliding-arc reactor for partial oxidation of methane[J]. Energy, 2012, 47(1): 333-339.
- [48] 张浩, 朱凤森, 李晓东, 等. 旋转滑动弧氦等离子体裂解甲烷制氢[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(2): 192-200.
ZHANG Hao, ZHU Fengsen, LI Xiaodong, et al. Rotating gliding arc plasma assisted hydrogen production from methane decomposition in argon[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, 44(2): 192-200.
- [49] MOSHREFI M M, RASHIDI F. Hydrogen production from methane decomposition in cold plasma reactor with rotating electrodes[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2018, 38(3): 503-515.
- [50] KHEIROLLAHIVASH M, RASHIDI F, MOSHREFI M M. Hydrogen production from methane decomposition using a mobile and elongating arc plasma reactor[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2019, 39(2): 445-459.
- [51] KHEIROLLAHIVASH M, RASHIDI F, MOSHREFI M M. Experimental study and kinetic modeling of methane decomposition in a rotating arc plasma reactor with different cross-sectional areas[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(33): 17460-17469.
- [52] ZHANG H, WANG W Z, LI X D, et al. Plasma activation of methane for hydrogen production in a N_2 rotating gliding arc warm plasma: a chemical kinetics study[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 345: 67-78.
- [53] 鲁娜, 张楚珂, 夏芸, 等. 等离子体转化 CO_2 的研究进展[J]. 高电压技术, 2020, 46(1): 351-361.
LU Na, ZHANG Chuke, XIA Yun, et al. Advances in plasma technology for CO_2 conversion research[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(1): 351-361.
- [54] 张明. 旋转滑动弧耦合催化剂促进甲烷重整制合成气的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015: 29-42.
ZHANG Ming. Plasma-catalyst coupling assisted dry reforming of methane in a rotating gliding arc[D]. Hangzhou, China: Zhejiang University, 2015: 29-42.
- [55] 孙丹凤. 高频旋转滑动弧放电及用于甲烷重整研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018: 50-58.
SUN Danfeng. Study on discharge of high frequency rotating gliding arc and its application for methane dry reforming[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2018: 50-58.
- [56] CLEIREN E, HEIJERS S, RAMAKERS M, et al. Dry reforming of methane in a gliding arc plasmatron: towards a better understanding of the plasma chemistry[J]. ChemSusChem, 2017, 10(20): 4025-4036.
- [57] DINH D K, CHOI S, LEE D H, et al. Energy efficient dry reforming process using low temperature arcs[J]. Plasma Processes and Polymers, 2018, 15(5): 1700203.
- [58] MARTIN-DEL-CAMPO J, COULOMBE S, KOPYSCINSKI J. Influence of operating parameters on plasma-assisted dry reforming of methane in a rotating gliding arc reactor[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2020, 40(4): 857-881.
- [59] LI K, LIU J L, LI X S, et al. Novel power-to-syngas concept for plasma catalytic reforming coupled with water electrolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 297-304.
- [60] SLAETS J, AGHAEI M, CEULEMANS S, et al. CO_2 and CH_4 conversion in "real" gas mixtures in a gliding arc plasmatron: how do N_2 and O_2 affect the performance?[J]. Green Chemistry, 2020, 22(4): 1366-1377.
- [61] 王赛, 鲁娜, 商克峰, 等. 大气压交流旋转滑动弧放电及其应用于促进甲烷重整[J]. 高电压技术, 2019, 45(5): 1451-1460.
WANG Sai, LU Na, SHANG Kefeng, et al. AC rotating gliding arc discharge at atmospheric pressure and its application for dry reforming of methane[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(5): 1451-1460.
- [62] MOUSAVI S M A, PIAVIS W, TURN S. Reforming of biogas using a non-thermal, gliding-arc, plasma in reverse vortex flow and fate of hydrogen sulfide contaminants[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 193: 378-391.
- [63] ZHU X B, LIU X Y, LIAN H Y, et al. Plasma catalytic steam methane reforming for distributed hydrogen production[J]. Catalysis Today, 2019, 337: 69-75.
- [64] LI K, LIU J L, LI X S, et al. Warm plasma catalytic reforming of biogas in a heat-insulated reactor: dramatic energy efficiency and catalyst auto-reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 288: 671-679.
- [65] 刘满钰. 滑动弧等离子体催化甲烷水蒸汽重整制氢研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019: 42-44.
LIU Xiaoyu. Steam methane reforming (SMR) for hydrogen production by gliding arc plasma catalysis[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2019: 42-44.
- [66] 孙晓明. 拉瓦尔喷管滑动弧滑动弧等离子体重整甲烷、氨气制取氢气的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013: 47-48.
SUN Xiaoming. Research on hydrogen production from methane and ammonia reforming using laval nozzle electrode gliding arc discharge plasma[D]. Hangzhou, China: Zhejiang University, 2013: 47-48.



LU Na
Ph.D., Professor
Corresponding author

鲁娜(通信作者)

1979—, 女, 博士, 教授, 博导

主要研究方向为环境等离子体催化技术

E-mail: luna@dlut.edu.cn