

大气压甲烷针-板放电等离子体中粒子密度和反应路径的数值模拟

赵曰峰 王超 王伟宗 李莉 孙昊 邵涛 潘杰

Numerical simulation on particle density and reaction pathways in methane needle-plane discharge plasma at atmospheric pressure

Zhao Yue-Feng Wang Chao Wang Wei-Zong Li Li Sun Hao Shao Tao Pan Jie

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 085202 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172192

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172192>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[双等离子体团相互作用的磁流体力学模拟](#)

Simulations for two colliding plasma bubbles embedded into an external magnetic field

物理学报.2017, 66(7): 075202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.075202>

[毛细管放电 69.8nm 激光强度空间分布特性研究](#)

Intensity distribution of 69.8 nm laser pumped by capillary discharge

物理学报.2016, 65(9): 095201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.095201>

[F 等离子体刻蚀 Si 中 Lag 效应的分子动力学模拟](#)

Molecular dynamics simulation of Lag effect in fluorine plasma etching Si

物理学报.2013, 62(24): 245202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.245202>

[等离子体填充 0.14 THz 相对论返波管模拟](#)

Simulation of 0.14 THz relativistic backward-wave oscillator filled with plasma

物理学报.2013, 62(12): 125204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.125204>

[气体电离的全三维电磁粒子模拟/蒙特卡罗数值研究](#)

The numerical study of full three-dimensional particle in cell/Monte Carlo with gas ionization

物理学报.2013, 62(1): 015207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.015207>

大气压甲烷针-板放电等离子体中粒子密度和反应路径的数值模拟*

赵曰峰¹⁾ 王超¹⁾²⁾ 王伟宗³⁾ 李莉⁴⁾ 孙昊²⁾ 邵涛^{2)†} 潘杰^{1)‡}

1)(山东大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

2)(中国科学院电工研究所, 北京 100190)

3)(比利时安特卫普大学化学学院, 安特卫普 2610, 比利时)

4)(国家电网济南供电公司, 济南 250012)

(2017年10月10日收到; 2018年2月11日收到修改稿)

甲烷针-板放电与重油加氢耦合形成甲烷转化重油加氢, 可实现重油高效加氢并增产高附加值低碳烯烃, 有实践应用前景和科学研究意义. 建立二维流体模型, 对大气压甲烷针-板放电等离子体进行数值模拟, 得到电场强度、电子温度和粒子密度的空间与轴向分布, 总结反应产额并提炼生成各种带电和中性粒子的关键路径. 模拟结果表明, CH_3^+ 和 CH_4^+ 密度与电场强度和电子温度的轴向演化接近且密切相关; CH_5^+ 和 C_2H_5^+ 密度沿轴向先增大后减小; CH_3 与 H 密度的空间和轴向分布几乎相同; CH_2 , C_2H_4 与 C_2H_5 的粒子密度分布在靠近阴极的区域内明显不同而在正柱区内较为相像; 电子与 CH_4 发生电子碰撞电离生成的 CH_3^+ 和 CH_4^+ , CH_3^+ 和 CH_4^+ 分别与 CH_4 发生分子碰撞解离生成 C_2H_5^+ 和 CH_5^+ ; 电子与 CH_4 间的电子碰撞分解是生成 CH_3 , CH_2 , CH 和 H 的主导反应; CH_2 与 CH_4 和电子与 C_2H_4 发生的反应分别是生成 C_2H_4 和 C_2H_2 的关键路径; 电子与 CH_4 间的电子碰撞分解反应和 CH_2 与 CH_4 发生的反应的产额各占 H_2 总产额的 52.15% 和 47.85%.

关键词: 大气压放电等离子体, 甲烷放电等离子体, 针-板放电, 流体模型

PACS: 52.65.-y, 52.80.-s, 52.80.Mg

DOI: 10.7498/aps.67.20172192

1 引言

甲烷作为天然气(气田气、油田气与页岩气等)、沼气和矿井气的主要成分, 不仅是制造氢气、炭黑、甲醛、乙炔和一氧化碳等物质的基本原料, 而且是民用与工业加热的重要燃料, 在供热取暖、交通运输、燃气发电、合成气制取和农作物施肥等领域得到了广泛的关注与应用^[1,2]. 随着我国原油资源的日益紧缺, 采用重油加氢技术处理高硫、高残炭、高金属的劣质渣油, 将原油中占比较高的重油转化为轻质油, 从而优化能源结构并降低污染物排放, 已

经成为国民经济和社会发展中迫切需要解决的关键科技问题^[3]. 传统的重油加氢技术由于在高温高压条件下使用临氢环境和催化剂, 因而存在能耗高、轻油收率低和催化剂易结焦失活等缺点. 千伏级高压电源驱动的针-板放电能够在宽广的气压范围内产生高化学活性与非平衡性的甲烷放电等离子体, 适宜开展放电等离子体甲烷转化的科学研究和工业应用^[4-12]. 由甲烷针-板放电与重油加氢反应耦合形成的甲烷转化重油加氢技术, 可以实现重油高效加氢并增产高附加值低碳烯烃, 具有广阔的应用前景和重要的研究意义.

* 国家自然科学基金(批准号: 51637010, 51707111)和山东省自然科学基金(批准号: ZR2015AQ008)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: st@mail.iee.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: sdnupanjie@163.com

比利时安特卫普大学 Bogaerts 课题组是较早对放电等离子体甲烷转化进行系统研究的科研团队. 2013 年, 该课题组整合实验诊断数据与数值模拟结果, 分析甲烷氮气混合气体介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD) 等离子体中氮气浓度对甲烷转化制氢的产额、机理和动力学过程的影响^[13]. 2015 年, 该课题组与荷兰埃因霍温大学 van Dijk 等^[3]开展合作, 探讨甲烷-氧气和甲烷-二氧化碳混合气体 DBD 等离子体中甲烷转化产生合成气以及产生高分子碳氢化合物和含氧化合物的主导路径. 2017 年, 美国德雷克塞尔大学 Fridman 等^[1]使用纳秒脉冲 DBD 和大气压辉光放电 (atmospheric pressure glow discharge, APGD) 等离子体活化甲烷, 将气态甲烷分子直接并入液态碳氢化合物燃料, 从而实现了非平衡放电等离子体作用下的甲烷液化. 上述研究表明, 非平衡放电等离子体技术为甲烷转化提供了新的发展方向, 但在已经公开发表的放电等离子体甲烷转化工作中大多采用 DBD 和 APGD 的放电形式, 鲜有针对大气压甲烷针-板放电等离子体的实验诊断和数值模拟研究报道.

电子温度和粒子密度的时空演化特性与反应路径贡献是非平衡等离子体及其应用研究方向的长期学术热点^[14-21]. 对大气压甲烷针-板放电等离子体而言, 由于相应的原位实时诊断方法尚不完善并且所适用的粒子种类有限, 数值模拟成为探索上述问题的必要研究方法. 天津大学 Wang 等^[22]使用零维全局模型, 研究等离子体能量和放电间隙间距对大气压 DBD 微等离子体反应器中甲烷转化产生高分子碳氢化合物的影响. 美国德克萨斯大学奥斯汀分校 Raja 和 Levco^[23]结合全局模型与流体模型, 研究在正极性和负极性触发电压作用下, 甲烷流注放电中击穿机理、等离子体组分和活性粒子生成的共性与区别. 然而, 现有的数值模拟通常采用零维全局模型或一维流体模型^[24,25], 缺乏与实验诊断结果相符合的二维模拟以及对大气压甲烷针-板放电等离子体中活性粒子的产生、输运、时空分布和反应路径等问题的全面分析与合理阐释.

本文对负直流高压电源激励下的大气压甲烷针-板放电等离子体建立二维流体模型并进行实验验证, 开展数值模拟研究, 呈现电场强度、电子温度和粒子密度的空间与轴向分布, 计算产生带电粒子

和中性粒子的反应贡献, 探讨生成各种粒子的关键路径, 为调控大气压甲烷针-板放电等离子体的产物选择性、提高甲烷转化重油加氢技术的能量利用效率, 以及优化放电等离子体甲烷转化与重油加氢反应的耦合时间和作用方式等问题提供依据.

2 模型描述

大气压甲烷针-板放电等离子体二维流体模型的几何结构如图 1 所示, 其中直径为 2 mm 的圆柱金属针 (材料为钨) 电极位于平行金属板 (材料为铜) 电极上方, 针电极的长度为 3 mm, 针尖的曲率半径为 1 mm, 针电极尖端距离板电极表面的距离为 2 mm, 电压振幅为 5 kV 的负直流高压电源经过阻值为 10 k Ω 的限流电阻接针电极, 板电极接地. 求解区域大小为 10 mm \times 5 mm.

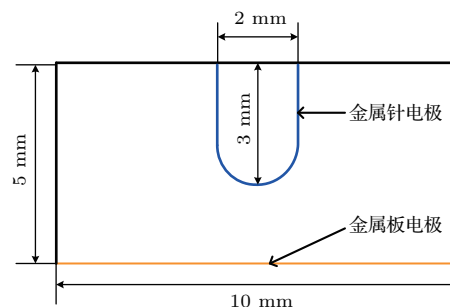


图 1 大气压甲烷针-板放电等离子体二维流体模型的几何结构

Fig. 1. Geometry structure of two-dimensional fluid model of methane needle-plane discharge plasma at atmospheric pressure.

工作气体甲烷在求解区域内设为均匀分布, 气体压强设为 1 atm (1 atm = 101325 Pa), 气体温度设为 300 K. 除基态甲烷分子 CH_4 以外, 数值模型中包含的 21 种带电和中性粒子有 e , CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , C_2H_2^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ , H_2^+ , H_3^+ , $\text{CH}_4^*(1)$, $\text{CH}_4^*(2)$, CH , CH_2 , CH_3 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H_8 , H 和 H_2 , 粒子种类的选择参照文献^[3, 13]. 甲烷放电等离子体中的等离子体物理化学反应及其反应速率系数如表 1 所列, 其中电子碰撞反应 R1—R16 的反应速率系数由碰撞截面计算, R1, R2, R3, R8 和 R13 的碰撞截面取自 Bol-sig+ 软件, R4—R7, R9—R12 和 R14—R16 的碰撞截面取自 LXcat 数据库, 其他反应的反应速率系数取自参考文献^[26—29].

表1 甲烷放电等离子体中的等离子体物理化学反应及其反应速率系数

Table 1. Plasma physical and chemical reactions and the corresponding reaction rate coefficients in methane discharge plasma.

反应序号	反应方程	反应速率系数
R1	$e+\text{CH}_4 \rightarrow e+\text{CH}_4$	由碰撞截面计算
R2	$e+\text{CH}_4 \rightarrow e+\text{CH}_4^*(1)$	由碰撞截面计算
R3	$e+\text{CH}_4 \rightarrow e+\text{CH}_4^*(2)$	由碰撞截面计算
R4	$e+\text{CH}_4 \rightarrow 2e+\text{CH}_4^+$	由碰撞截面计算
R5	$e+\text{CH}_4 \rightarrow 2e+\text{H}+\text{CH}_3^+$	由碰撞截面计算
R6	$e+\text{CH}_4 \rightarrow e+\text{CH}_3+\text{H}$	由碰撞截面计算
R7	$e+\text{CH}_4 \rightarrow e+\text{CH}_2+\text{H}_2$	由碰撞截面计算
R8	$e+\text{CH}_4 \rightarrow e+\text{CH}+3\text{H}$	由碰撞截面计算
R9	$e+\text{H}_2 \rightarrow e+2\text{H}$	由碰撞截面计算
R10	$e+\text{H}_2 \rightarrow 2e+\text{H}_2^+$	由碰撞截面计算
R11	$e+\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2e+\text{C}_2\text{H}_4^++\text{H}_2$	由碰撞截面计算
R12	$e+\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow e+\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}$	由碰撞截面计算
R13	$e+\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow e+\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_4$	由碰撞截面计算
R14	$e+\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow e+\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$	由碰撞截面计算
R15	$e+\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2e+\text{C}_2\text{H}_4^+$	由碰撞截面计算
R16	$e+\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2e+\text{C}_2\text{H}_2^+$	由碰撞截面计算
R17	$\text{CH}_4^++\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^++\text{CH}_3$	$1.5 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$
R18	$\text{CH}_3^++\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^++\text{H}_2$	$1.2 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$
R19	$\text{CH}_5^++\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^++\text{CH}_4+\text{H}_2$	$5.0 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
R20	$\text{H}_2+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_3^++\text{H}$	$2.5 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$
R21	$\text{H}_3^++\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^++\text{H}_2$	$1.6 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$
R22	$\text{H}_3^++\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^++2\text{H}_2$	$2.0 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$
R23	$\text{H}_3^++\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^++\text{H}_2$	$1.9 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$
R24	$2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$3.7 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
R25	$\text{CH}_3+\text{H} \rightarrow \text{CH}_4$	$7.0 \times 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
R26	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{H} \rightarrow 2\text{CH}_3$	$6.0 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
R27	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	$4.2 \times 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
R28	$\text{CH}_2+\text{H} \rightarrow \text{CH}+\text{H}_2$	$2.7 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
R29	$\text{CH}+\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	$1.0 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
R30	$\text{CH}_2+\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CH}_3$	$1.7 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
R31	$\text{CH}_2+\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2$	$1.7 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
R32	$\text{CH}_4+\text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$	$1.0 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$
R33	$\text{CH}_3+\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$	$3.3 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$
R34	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2$	$3.0 \times 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$
R35	$2\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$	$1.1 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$

流体模型中的基本控制方程主要包括连续性方程、泊松方程和电子能量平衡方程^[14,23]。甲烷放电等离子体中各种粒子的动态行为满足如下连续性方程:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_k = S_k, \quad (1)$$

式中 n_k 为第 k 种粒子的粒子数密度; $\mathbf{\Gamma}$ 为粒子通量; S 为粒子源项。

在连续性方程中, 带电粒子通量为 $\mathbf{\Gamma}_k = \mu_k n_k \mathbf{E} - D_k \nabla n_k$; 中性粒子通量仅考虑扩散项, 表示为 $\mathbf{\Gamma}_k = -D_k \nabla n_k$ 。其中 \mathbf{E} 为电场强度, μ 和 D 分别为粒子的漂移率和扩散系数。

电场强度 \mathbf{E} 由泊松方程描述如下:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\nabla\varphi, \quad (2) \\ \nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \nabla\varphi) &= -e \sum q_k n_k, \quad (3) \end{aligned}$$

式中 φ 为电位; ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_r 为气体的相对介电常数; e 为电子电荷; q_k 为第 k 种粒子的电量。

电子温度 T_e 由电子能量平衡方程描述如下:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} K_B T_e n_e \right) + \nabla \cdot \Psi_e \\ &= - \left(\frac{3K_B m_e}{eM} \right) n_e v_{el} (T_e - T_g) \\ &\quad - \sum r_i \Delta \epsilon_i - \sum \mathbf{\Gamma}_e \cdot \mathbf{E}, \quad (4) \end{aligned}$$

式中 K_B 为玻尔兹曼常数; 下标 e 表示电子; Ψ_e 为电子能量通量; m_e 为电子质量; n_e 为电子数密度; M 为气体的平均分子质量; v_{el} 为弹性碰撞频率; T_g 为气体温度; r_i 和 $\Delta \epsilon_i$ 分别为第 i 次反应的速率和由非弹性碰撞引起的能量损失。

在针电极和板电极处, 电子通量 $\mathbf{\Gamma}_e$ 和电子能量通量 Ψ_e 满足如下边界条件:

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \mathbf{\Gamma}_e &= \frac{1 - r_e}{1 + r_e} \left(\frac{1}{2} \nu_{e,th} n_e \right) \\ &\quad - \sum \gamma_k (\mathbf{\Gamma}_k \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{\Gamma}_t \cdot \mathbf{n}, \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \Psi_e &= \frac{1 - r_e}{1 + r_e} \left(\frac{5}{6} \nu_{e,th} n_e \right) \\ &\quad - \sum \gamma_k \epsilon_k (\mathbf{\Gamma}_k \cdot \mathbf{n}) - \epsilon (\mathbf{\Gamma}_t \cdot \mathbf{n}), \quad (6) \end{aligned}$$

式中 \mathbf{n} 为向外单位向量; r_e 为反射系数; $\nu_{e,th}$ 为电子热速度; γ_k 为二次电子发射系数; $\mathbf{\Gamma}_k$ 为第 k 种粒子的粒子通量; $\mathbf{\Gamma}_t$ 为热发射通量; ϵ_k 为第 k 种粒子的热离子能量; ϵ 为平均热离子能量。

使用 Comsol 5.0 软件进行网格剖分和数值运算, 在求解区域内使用轴对称结构和不均匀三角形网格, 剖分结果如图 2 所示, 其中生成的网格数量约为 2.3×10^5 , 总自由度个数约为 3.7×10^6 . 此外, 初始电子密度设为 $1.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, 初始正离子密度总和设为 $1.0 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, 中性粒子密度的初始值设为 $1.0 \times 10^{11} \text{ m}^{-3}$, 电子温度的初始值设为 3 eV. 需要指出的是, 对于大气压针-板放电等离子体, 上述带电粒子密度和电子温度的初始值设置很高.

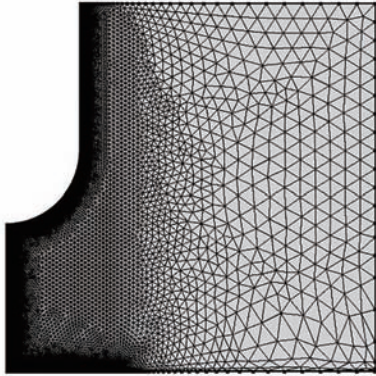


图 2 求解区域内使用轴对称结构和不均匀三角形网格的剖分结果

Fig. 2. Subdivision results in calculation domain using axial symmetry structure and asymmetry triangle mesh.

为了验证建立的二维流体模型的正确性, 使用 Stark 展宽法估算大气压甲烷针-板放电等离子体中的电子密度^[30]. 需要指出的是, 对于大气压针-板放电, Stark 展宽法估算等离子体中的电子密度存在一定误差. 图 3 为在二维流体模型中使用的放电条件下, 开展实验测量得到的针电极下方区域的 H_α 谱线, 测量时光纤垂直于放电通道放置, 与放电等离子体反应器外边沿的距离为 2 cm, 将图中半高全宽区域的 Stark 展宽 $\Delta\lambda_S^A$ 代入 $n_e = 10^{23} \times (\Delta\lambda_S^A / 1.098)^{1.47135}$, 可得相应位置的电子密度数量级为 10^{21} m^{-3} .

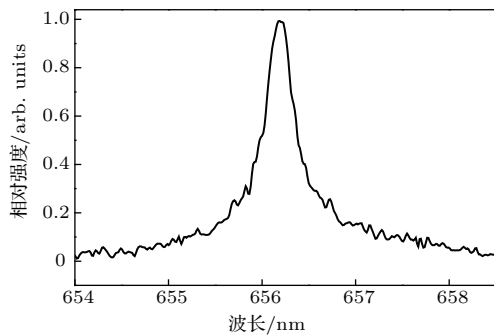


图 3 H_α 谱线
Fig. 3. H_α line.

图 4 给出了外施电源的作用时间为 6 ns 时刻电子密度的空间分布的数值模拟结果, 表明大气压甲烷针-板放电等离子体具有接近“等离子体子弹”的空间分布特性. 从图中可以看出, 在针电极尖端的下方区域内, 电子密度最大值超过 $1.0 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$, 表明数值模拟结果与实验诊断数据基本符合, 因此本文呈现的大气压甲烷针-板放电等离子体中电场强度、电子温度和粒子密度的空间与轴向分布以及反应路径贡献均为 6 ns 时刻的数值模拟结果.

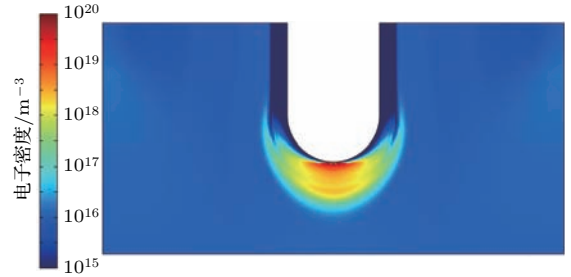


图 4 电子密度的空间分布

Fig. 4. Spatial distribution of electron densities.

3 数值模拟结果与讨论

图 5 为大气压甲烷针-板放电等离子体中的电场强度和电子温度的空间分布, 图 5(a) 中的箭头表示电场强度矢量的方向. 如图所示, 在半球形针电极头部的的外侧边缘(与针电极外侧的距离小

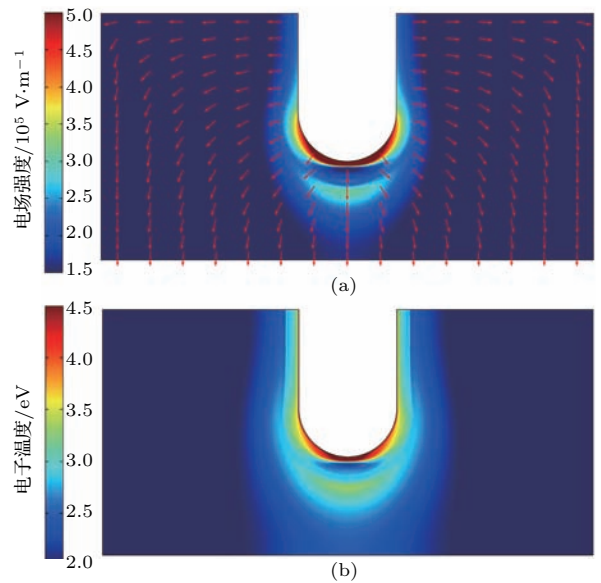


图 5 (a) 电场强度和 (b) 电子温度的空间分布

Fig. 5. Spatial distributions of (a) electric intensity and (b) electron temperature.

于0.1 mm)区域, 电场强度和电子温度均达到最大值, 分别高于 5×10^6 V/m和4.5 eV. 已有研究指出, 大气压甲烷DBD等离子体中电子密度和电子温度最大值分别约为 5.5×10^{19} m⁻³和3 eV [13], 与之相比, 大气压甲烷针-板放电等离子体有更高的电子密度和电子温度最大值. 此外, 在由针电极尖端指向板电极中心位置的轴向方向, 电场强度和电子温度的变化趋势均为在与针电极尖端的距离约为0.1—0.6 mm的区域内先减小后增大、在与针电极尖端的距离大于0.6 mm的区域内再逐渐减小. 上述电场强度和电子温度的数值模拟结果表明, 在负直流高压电源的激励和空间电荷的作用下, 大气压甲烷针-板放电的等离子体鞘层不明显, 在靠近阴极的区域能够形成阴极暗区和负辉区, 在远离阴极的区域内则主要由正柱区构成 [31].

大气压甲烷针-板放电等离子体中CH₃⁺, CH₄⁺, CH₅⁺, C₂H₄⁺, C₂H₅⁺和H₃⁺密度空间分布和轴向分布的数值模拟结果分别如图6和图7所示, C₂H₂⁺

和H₂⁺密度较上述6种带电粒子的密度至少低2个数量级. 可以看出, CH₃⁺, CH₄⁺, CH₅⁺和C₂H₅⁺粒子密度的最大值都超过10¹⁸ m⁻³数量级, 但这4种带电粒子具有并不完全相同的轴向分布. CH₅⁺和C₂H₅⁺粒子密度在沿轴向达到最大值后逐渐减小. CH₃⁺和CH₄⁺粒子密度轴向分布的变化规律与电场强度和电子温度轴向分布的变化规律较为接近, 在与针电极尖端的距离约为0.1 mm处达到其最大值、在距离约为0.1—0.2 mm的区域内减小、在距离约为0.2—0.6 mm的区域内增大、之后在距离大于0.6 mm的区域内逐渐减小, 说明CH₃⁺和CH₄⁺是与大气压甲烷针-板放电等离子体中的阴极暗区和负辉区有着密切相互作用的带电粒子. 此外, C₂H₄⁺和H₃⁺的粒子密度最大值出现在针电极尖端下方约0.1 mm处, 只能达到10¹³ m⁻³和10⁷ m⁻³数量级, 在其他区域内C₂H₄⁺和H₃⁺的粒子密度分布较为均匀, 而且这两种离子的密度最大值与均匀分布区域内的粒子密度值差距较小.

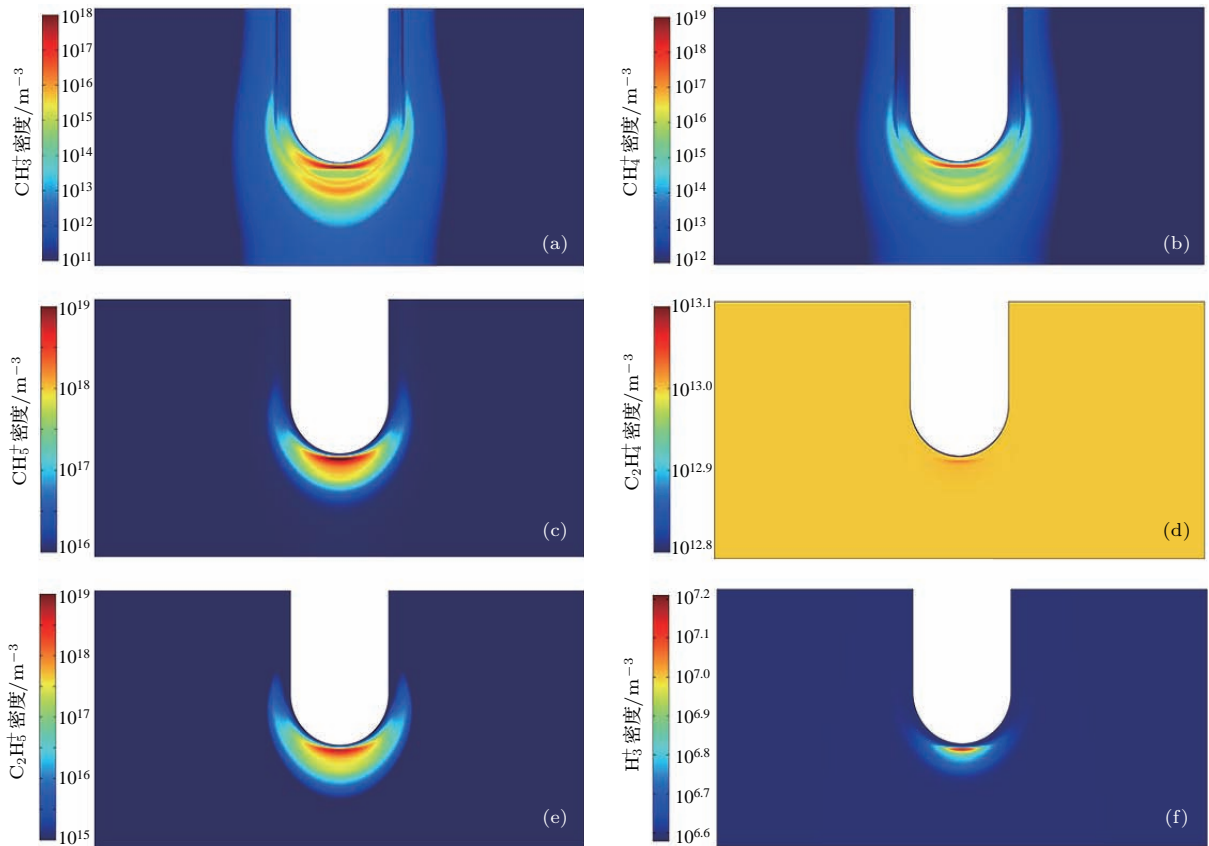


图6 带电粒子 (a) CH₃⁺, (b) CH₄⁺, (c) CH₅⁺, (d) C₂H₄⁺, (e) C₂H₅⁺和 (f) H₃⁺密度的空间分布

Fig. 6. Spatial distributions of charged particle densities, including (a) CH₃⁺, (b) CH₄⁺, (c) CH₅⁺, (d) C₂H₄⁺, (e) C₂H₅⁺ and (f) H₃⁺.

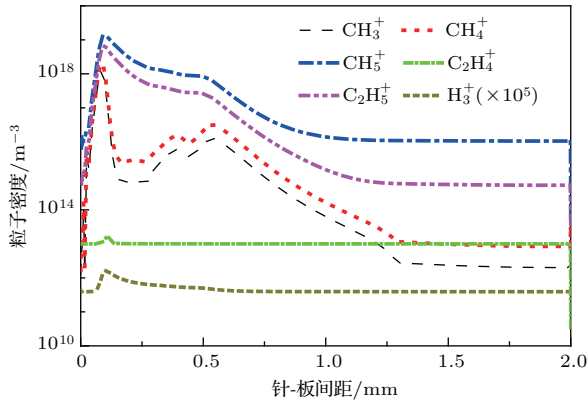


图7 带电粒子 CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ 和 H_3^+ 密度的轴向分布

Fig. 7. Axial distributions of charged particle densities, including CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ and H_3^+ .

图8和图9分别为数值模拟结果中密度较高的6种中性粒子(CH, CH_2 , CH_3 , C_2H_4 , C_2H_5 和 H)密度的空间分布和轴向分布. 从图中可以看出, 甲基 CH_3 和氢原子 H 是大气压甲烷针-板放电等离子体中粒子密度最高的两种中性粒子, 其粒子密

度最大值达到 10^{20} m^{-3} 数量级. 并且, CH_3 和 H 的粒子密度空间分布和轴向分布几乎相同. 与甲烷-二氧化碳混合气体 DBD 等离子体的数值模拟结果相比, 甲烷-板放电等离子体中的 CH_3 密度更高, 与 H 密度较为接近 [3]. 亚甲基 CH_2 、乙烯 C_2H_4 和乙基 C_2H_5 是另外 3 种粒子密度较高的中性粒子, 其粒子密度分布在靠近阴极的区域内明显不同, 最大值分别处于 10^{19} , 10^{18} 和 10^{17} m^{-3} 数量级, 而在正柱区内则呈现均匀且相像的分布规律, 粒子密度分别约为 5.6×10^{15} , 7.2×10^{15} 和 $3.7 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$. 在与针电极尖端的距离约为 0.1 mm 处, 次甲基 CH 具有与 C_2H_5 接近的粒子密度最大值 (约为 $2.1 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$), 但在正柱区内 CH 粒子的粒子密度降低至 10^{12} m^{-3} 数量级. 此外, CH 粒子的轴向分布与其他中性粒子有显著区别, 而与带电粒子 CH_3^+ 和 CH_4^+ 更为相似, 是本文模拟结果中仅有的在与针电极尖端距离约为 0.1—0.6 mm 的区域内粒子密度先减小后增大的中性粒子.

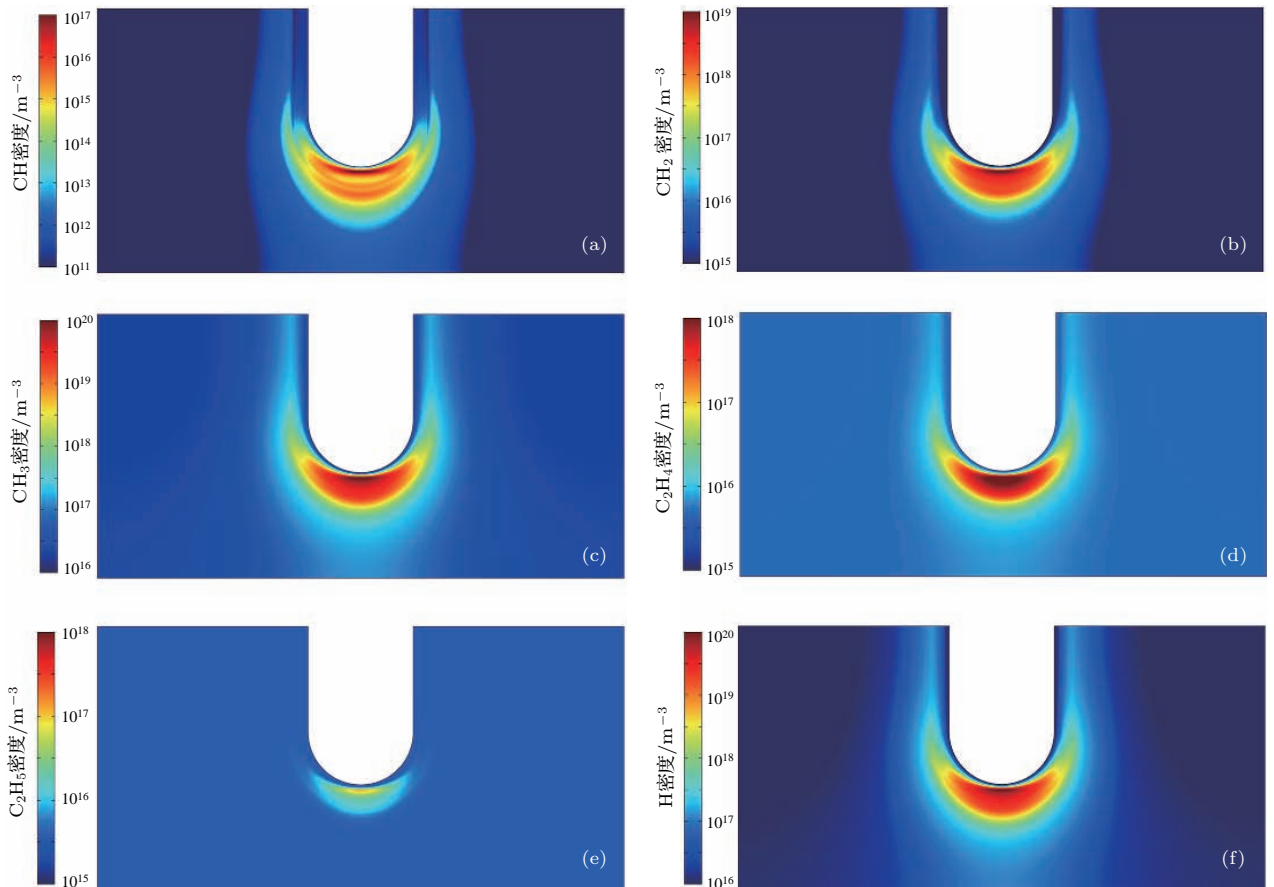


图8 中性粒子 (a) CH, (b) CH_2 , (c) CH_3 , (d) C_2H_4 , (e) C_2H_5 和 (f) H 密度的空间分布

Fig. 8. Spatial distributions of neutral particle densities, including (a) CH, (b) CH_2 , (c) CH_3 , (d) C_2H_4 , (e) C_2H_5 and (f) H.

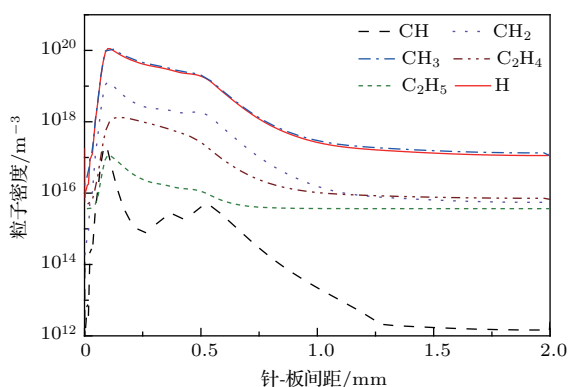


图9 中性粒子CH, CH₂, CH₃, C₂H₄, C₂H₅和H密度的轴向分布

Fig. 9. Axial distributions of neutral particle densities, including CH, CH₂, CH₃, C₂H₄, C₂H₅ and H.

图10为大气压甲烷针-板放电等离子体中带电粒子的反应路径, 其中实线表示生成箭头所指向的带电粒子的惟一反应或主要反应, 虚线表示生成箭头所指向的带电粒子的次要反应, 红色和黑色的线段分别表示是否有工作气体甲烷参与的反应, 线段起点和线段中注明的粒子表示参与反应的粒子, 线段终点的粒子表示该反应生成的粒子, 线段中注明的百分比表示该反应产额占生成该粒子的所有反应总产额的百分比, 括号内的序号为该反应在表1中的反应序号. 如图10所示, 电子与基态甲烷分子CH₄间的电子碰撞电离反应R5和R4是生成CH₃⁺和CH₄⁺的主要路径. CH₃⁺和CH₄⁺分别与CH₄发生分子碰撞解离反应R18和R17生成大部分的C₂H₅⁺和CH₅⁺. 电子与氢气分子H₂间

的电子碰撞电离反应R10生成H₂⁺. H₂⁺与H₂发生分子碰撞解离反应R20生成H₃⁺. 此外, H₃⁺分别与CH₄和C₂H₄分子发生反应R21和R23生成少量的CH₅⁺和C₂H₅⁺, CH₅⁺与乙烷分子C₂H₆间的反应R19也生成少量的C₂H₅⁺. 由于电子碰撞电离反应R5和R4是生成CH₃⁺和CH₄⁺的主导反应, 而电场强度和电子温度为在与针电极尖端距离约为0.1—0.6 mm的区域内先减小后增大, 因此CH₃⁺和CH₄⁺的粒子密度在该区域内也呈现先减小后增大的变化规律.

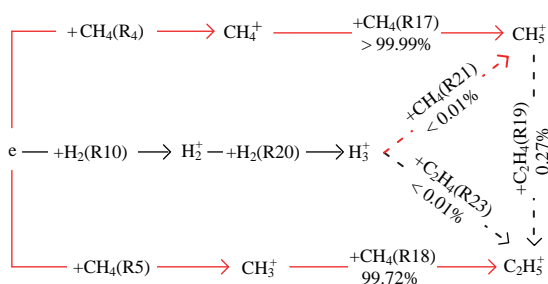


图10 带电粒子的反应路径

Fig. 10. Reaction pathway of charged particles.

生成碳氢化合物分子的反应路径如图11所示, 其中蓝色和黑色的线段分别表示是否有电子参与的反应, 其他的设置与图10相同. 图11表明, 电子与基态CH₄分子间的电子碰撞分解反应R6, R7和R8分别是生成甲基分子CH₃、亚甲基分子CH₂和次甲基分子CH的主要路径. CH₂与CH₄分子间的反应R30也生成CH₃, 该反应产额占CH₃分子总产

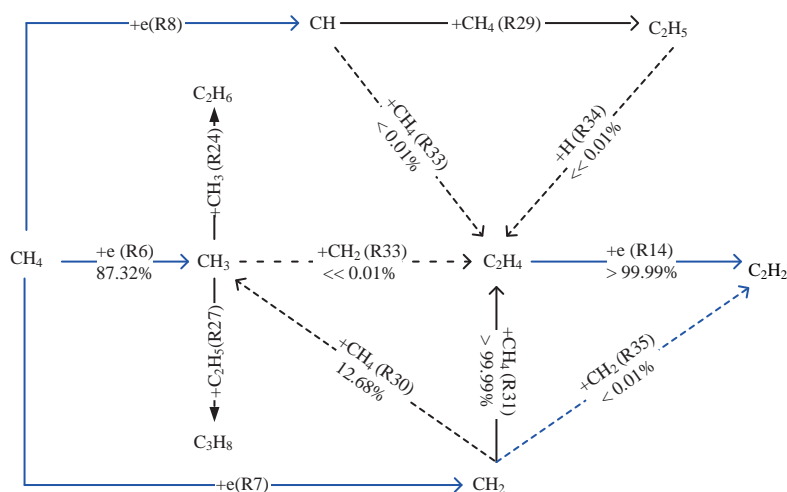


图11 碳氢化合物分子的反应路径

Fig. 11. Reaction pathway of hydrocarbon molecules.

额的12.68%。CH与CH₄分子发生反应R29生成乙基分子C₂H₅。CH₃分别与CH₃和C₂H₅分子发生反应R24和R27生成乙烷分子C₂H₆和丙烷分子C₃H₈。尽管有多条反应路径可以产生乙烯分子C₂H₄，但CH₂与CH₄分子间的反应R31是生成C₂H₄的主导反应。电子与C₂H₄分子间发生的电子碰撞分解反应R14是生成乙炔分子C₂H₂的关键路径。

产生氢原子H的反应路径有R5, R6, R8, R9, R12, R20, R32和R33, 其中电子与CH₄间的电子碰撞分解反应R6的反应产额比其他反应的总产额高10⁵数量级, 是生成H的主导反应。反应R7, R11, R14, R18, R19, R21, R22, R23, R28, R31, R34和R35产生氢分子H₂, 其中电子与CH₄间的电子碰撞分解反应R7和CH₂与CH₄发生的反应R31的产额各占H₂总产额的52.15%和47.85%, 是生成H₂的主要路径。

4 结 论

对由负直流高压电源驱动的大气压甲烷针-板放电等离子体建立二维流体模型并进行实验验证, 数值模拟研究其中的粒子密度和反应路径。模拟结果表明, 大气压甲烷针-板放电能够形成阴极暗区、负辉区和正柱区。CH₃⁺, CH₄⁺, CH₅⁺和C₂H₅⁺粒子密度的最大值都超过10¹⁸ m⁻³数量级。CH₅⁺和C₂H₅⁺密度在沿轴向达到最大值后逐渐减小。CH₃⁺和CH₄⁺的粒子密度轴向演化与电场强度和电子温度的轴向演化接近。C₂H₄⁺和H₃⁺的粒子密度最大值出现在针电极尖端下方约0.1 mm处, 在其他区域内的粒子密度分布较为均匀。CH₃和H的粒子密度最大值达到10²⁰ m⁻³数量级, 且空间分布和轴向分布几乎相同。CH₂, C₂H₄和C₂H₅的粒子密度分布在靠近阴极的区域内明显不同而在正柱区内较为相像。CH的粒子密度最大值与C₂H₅接近, 但在正柱区内粒子密度降低至10¹² m⁻³数量级。电子与CH₄间的电子碰撞电离是生成CH₃⁺和CH₄⁺的主要路径。CH₃⁺和CH₄⁺分别与CH₄发生分子碰撞解离生成C₂H₅⁺和CH₅⁺。电子与H₂间的电子碰撞电离生成H₂⁺。H₂⁺与H₂发生分子碰撞解离生成H₃⁺。电子与CH₄间的电子碰撞分解是生成CH₃, CH₂, CH和H的主导反应。CH与CH₄反应生成C₂H₅。CH₃与CH₃和C₂H₅反应分别生成

C₂H₆和C₃H₈。CH₂与CH₄和电子与C₂H₄发生的反应分别是生成乙烯C₂H₄和乙炔C₂H₂的关键路径。电子与CH₄间的电子碰撞分解反应和CH₂与CH₄发生的反应的产额各占H₂总产额的52.15%和47.85%, 是生成H₂的主要路径。

参考文献

- [1] Liu C, Chernets I, Ji H, Smith J, Rabinovich A, Dobrynin D, Fridman A 2017 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **45** 683
- [2] Kang H, Lee D, Kim K, Jo S, Pyun S, Song Y, Yu S 2016 *Fuel Process. Technol.* **148** 209
- [3] Bie C D, van Dijk J, Bogaerts A 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 22331
- [4] Xu Y, Zhang X, Yang C, Zhang Y, Yin Y 2016 *Plasma Sci. Technol.* **18** 1012
- [5] Wang C, Zhang Z, Cui H, Xia W, Xia W 2017 *Chin. Phys. B* **26** 085207
- [6] Liu J L, Park H W, Chung W J, Park D W 2016 *Plasma Chem. Plasma Proc.* **36** 437
- [7] Zhang Z B, Wu Y, Jia M, Song H M, Sun Z Z, Li Y H 2017 *Chin. Phys. B* **26** 065204
- [8] Wang W, Snoeckx R, Zhang X, Cha M S, Bogaerts A 2018 *J. Phys. Chem. C* DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10619
- [9] Bi Z H, Hong Y, Lei G J, Wang S, Wang Y N, Liu D P 2017 *Chin. Phys. B* **26** 075203
- [10] Zhang D Z, Wang Y H, Wang D Z 2017 *Chin. Phys. B* **26** 065206
- [11] Shao T, Wang R X, Zhang C, Yan P 2018 *High Voltage* **3** 14
- [12] Gao Y, Zhang S, Liu F, Wang R X, Wang T L, Shao T 2017 *Trans. China Electrotechnical Soc.* **32** 61 (in Chinese) [高远, 张帅, 刘峰, 王瑞雪, 汪铁林, 邵涛 2017 电工技术学报 **32** 61]
- [13] Snoeckx R, Setareh M, Aerts R, Simon P, Maghari A, Bogaerts A 2013 *Int. J. Hydrogen Energy* **38** 16098
- [14] Pan J, Li L 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 055204
- [15] Sun A B, Li H W, Xu P, Zhang G J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 195101 (in Chinese) [孙安邦, 李哈蔚, 许鹏, 张冠军 2017 物理学报 **66** 195101]
- [16] Pan J, Li L, Wang Y, Xiu X, Wang C, Song Y 2016 *Plasma Sci. Technol.* **18** 1081
- [17] Niu Z T, Zhang C, Ma Y F, Wang R X, Chen G Y, Yan P, Shao T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 195204 (in Chinese) [牛宗涛, 章程, 马云飞, 王瑞雪, 陈根永, 严萍, 邵涛 2015 物理学报 **64** 195204]
- [18] Pan J, Li L, Chen B, Song Y, Zhao Y, Xiu X 2016 *Eur. Phys. J. D* **70** 136
- [19] Babaeva N Y, Zhang C, Qiu J, Hou X, Tarasenko V F, Shao T 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 085008
- [20] Yang D P, Li S Y, Jiang Y F, Chen A M, Jin M X 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 115201 (in Chinese) [杨大鹏, 李苏宇, 姜远飞, 陈安民, 金明星 2017 物理学报 **66** 115201]

- [21] Yang W B, Zhou J N, Li B C, Xing T W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 095201 (in Chinese) [杨文斌, 周江宁, 李斌成, 邢廷文 2017 物理学报 **66** 095201]
- [22] Wang B, Yan W, Ge W, Duan X 2013 *Chem. Eng. J.* **234** 354
- [23] Levko D, Raja L L 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 035003
- [24] Yin Z Q, Wang Y, Zhang P P, Zhang Q, Li X C 2016 *Chin. Phys. B* **25** 125203
- [25] Wang Q, Yu X L, Wang D Z 2017 *Chin. Phys. B* **26** 035201
- [26] Herrebout D, Bogaerts A, Yan M, Gijbels R, Goedheer W, Dekempeneer E 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 570
- [27] Lefkowitz J K, Guo P, Rousso A, Ju Y 2015 *Phil. Trans. R. Soc.* **373** 20140333
- [28] Adamovich I V, Li T, Lempert W R 2015 *Phil. Trans. R. Soc.* **373** 20140336
- [29] Takana H, Nishiyama H 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 034001
- [30] Nikiforov A Y, Leys C, Gonzalez M A, Walsh J L 2015 *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 034001
- [31] Yao C W, Ma H C, Chang Z S, Li P, Mu H B, Zhang G J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 025203 (in Chinese) [姚聪伟, 马恒驰, 常正实, 李平, 穆海宝, 张冠军 2017 物理学报 **66** 025203]

Numerical simulation on particle density and reaction pathways in methane needle-plane discharge plasma at atmospheric pressure*

Zhao Yue-Feng¹⁾ Wang Chao¹⁾²⁾ Wang Wei-Zong³⁾ Li Li⁴⁾ Sun Hao²⁾
Shao Tao^{2)†} Pan Jie^{1)‡}

1) (School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

2) (Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (Department of Chemistry, University of Antwerp, Wilrijk 2610, Belgium)

4) (State Grid Jinan Power Supply Company, Jinan 250012, China)

(Received 10 October 2017; revised manuscript received 11 February 2018)

Abstract

Methane needle-plane discharge has practical application prospect and scientific research significance since methane conversion heavy oil hydrogenation is formed by coupling methane needle-plane discharge with heavy oil hydrogenation, which can achieve high-efficient heavy oil hydrogenation and increase the yields of high value-added light olefins. In this paper, a two-dimensional fluid model is built up for numerically simulating the methane needle-plane discharge plasma at atmospheric pressure. Spatial and axial distributions of electric intensity, electron temperature and particle densities are obtained. Reaction yields are summarized and crucial pathways to produce various kinds of charged and neutral particles are found out. Simulation results indicate that axial evolutions of CH_3^+ and CH_4^+ densities, electric intensity and electron temperature are similar and closely related. The CH_5^+ and C_2H_5^+ densities first increase and then decrease along the axial direction. The CH_3 and H densities have nearly identical spatial and axial distributions. Particle density distributions of CH_2 , C_2H_4 and C_2H_5 are obviously different in the area near the cathode but comparatively resemblant in the positive column region. The CH_3^+ and CH_4^+ are produced by electron impact ionizations between electrons and CH_4 . The CH_5^+ and C_2H_5^+ are respectively generated by molecular impact dissociations between CH_3^+ and CH_4 and between CH_4^+ and CH_4 . Electron impact decomposition between electrons and CH_4 is a dominated reaction to produce CH_3 , CH_2 , CH and H . The reactions between CH_2 and CH_4 and between electrons and C_2H_4 are critical pathways to produce C_2H_4 and C_2H_2 , respectively. In addition, the yields of electron impact decomposition reactions between electrons and CH_4 and reactions between CH_2 and CH_4 account for 52.15% and 47.85% of total yields of H_2 respectively.

Keywords: discharge plasma at atmospheric pressure, methane discharge plasma, needle-plane discharge, fluid model

PACS: 52.65.-y, 52.80.-s, 52.80.Mg

DOI: 10.7498/aps.67.20172192

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51637010, 51707111) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2015AQ008).

† Corresponding author. E-mail: st@mail.iee.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: sdnupanjie@163.com