

УДК 544.556.1

DOI: 10.15372/KhUR20190106

Прямая плазмохимическая конверсия метана в газообразные и жидкие продукты

С. В. КУДРЯШОВ, А. Ю. РЯБОВ, А. Н. ОЧЕРЕДЬКО

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск (Россия)

E-mail: Andrey@ipc.tsc.ru

Аннотация

Изучена прямая неокислительная конверсия метана и его смеси с водой в плазме барьерного разряда в газообразные и жидкие продукты. Основными продуктами превращения метана являются водород (~60 %) и этан (~29 %), газообразные углеводороды C_3 – C_4 (~10 %) и алканы C_{5+} (~1 %), преимущественно изомерного строения. В обоих случаях конверсия метана составляет 9.5–9.7 %, что соответствует энергозатратам на его превращение порядка 46 эВ/молекула. Наличие воды на стенках плазмохимического реактора создает условия для эффективного вывода продуктов из разрядной зоны и позволяет предотвратить образование депозита на поверхности электродов, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии. Рассмотрен механизм неокислительной конверсии метана в плазме барьерного разряда (БР). Показано, что инициирование реакции происходит в результате столкновения молекул метана с электронами разряда. В результате диссоциации электронно-возбужденной молекулы метана образуется преимущественно метильный и метиленовый радикалы, атомарный и молекулярный водород, дальнейшее образование продуктов реакции происходит по радикальному механизму. Проведено моделирование кинетики превращения парогазовой смеси метан – вода в БР с использованием эффективной константы скорости электронно-молекулярной реакции и простого выражения для оценки ее значения. Выражение для оценки эффективной константы связывает действительную константу скорости электронно-молекулярной реакции с ключевыми параметрами плазмы БР и позволяет упростить процедуру его моделирования. Модель химической кинетики превращения метана включает в себя 74 реакции. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Анализ коэффициентов чувствительности реакций показал, что рост молекулярной массы продуктов реакции происходит преимущественно за счет процессов с участием метиленового радикала.

Ключевые слова: метан, барьерный разряд, неокислительная конверсия, механизм реакции

ВВЕДЕНИЕ

Значение природного и попутного нефтяного газов для энергетики, нефтехимии и решения экологических задач возрастает с каждым годом. Поэтому разработка новых эффективных методов превращения углеводородных газов является одним из важнейших научных направлений.

Плазмохимические способы конверсии метана, основного компонента природного и попутного нефтяного газов, наряду с термокаталитическими методами, активно рассматриваются

исследователями с целью получения ценных нефтехимических продуктов. Современные работы по плазмохимическому превращению метана преимущественно сфокусированы на двух направлениях: конверсия в синтез-газ сырья для процесса Фишера – Тропша [1–9] и прямая конверсия в жидкие продукты, в основном – в метанол [10, 11]. Главные причины, сдерживающие развитие плазмохимических методов конверсии метана – низкая селективность плазмохимических процессов и отсутствие достаточного количества данных по кинетике и механизмам

превращений органических соединений в электрических разрядах.

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по прямой неокислительной конверсии метана и его смеси с водой в плазме барьерного разряда (БР) в газообразные и жидкие продукты. Добавка воды в поток метана предотвращает процесс образования депозита на поверхности электродов реактора и создает условия для эффективного вывода продуктов реакции из разрядной зоны. Ранее авторы в работе [12] при изучении плазмохимического окисления пропилена в БР для подобных целей успешно применили добавку *n*-октана в поток смеси пропилена и кислорода. В данном случае, выбор воды обусловлен ее большей устойчивостью к деструкции под действием БР по сравнению с жидким углеводородом, а продукты реакции с ее участием легко идентифицировать.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка представлена на рис. 1. Реакционная смесь направляется в плазмохимический реактор коаксиального типа. Наружная стенка реактора из кварцевого стекла толщиной 1.5 мм служит в качестве диэлектрического барьера. Заземленный электрод представляет собой алюминиевую фольгу, за-

крепленную на ее поверхности. Температура наружной стенки реактора (20 °С) контролировалась с использованием термостата. Высоковольтный электрод из нержавеющей стали соединен с кварцевым диэлектриком соединительной муфтой из нержавеющей стали, зазор между ними составляет 1 мм. Длина разрядной зоны 10 см, объем 7 см³. Во всех экспериментах амплитуда высоковольтных импульсов напряжения составила 7.2 кВ, частота их повторения 2 кГц, активная мощность разряда – 9.6 Вт. Параметры плазмы разряда регистрировались с помощью двухканального цифрового осциллографа Tektronix TDS 380 через делитель напряжения и емкостной шунт.

Газообразные продукты реакции анализировали на хроматографе HP 6890, оборудованном детектором по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Содержание водорода в продуктах определяли с использованием ДТП и колонки HP-PLOT Molecular Sieves 5A. Анализ углеводородной части проводили с помощью ПИД, а также колонок HP-PoraPlot Q (для газовой части) и HP-1 (для жидкой части).

Образование депозита на поверхности электродов реактора контролировали с применением ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet 5700 FTIR и приставки диффузного отражения Collector II.

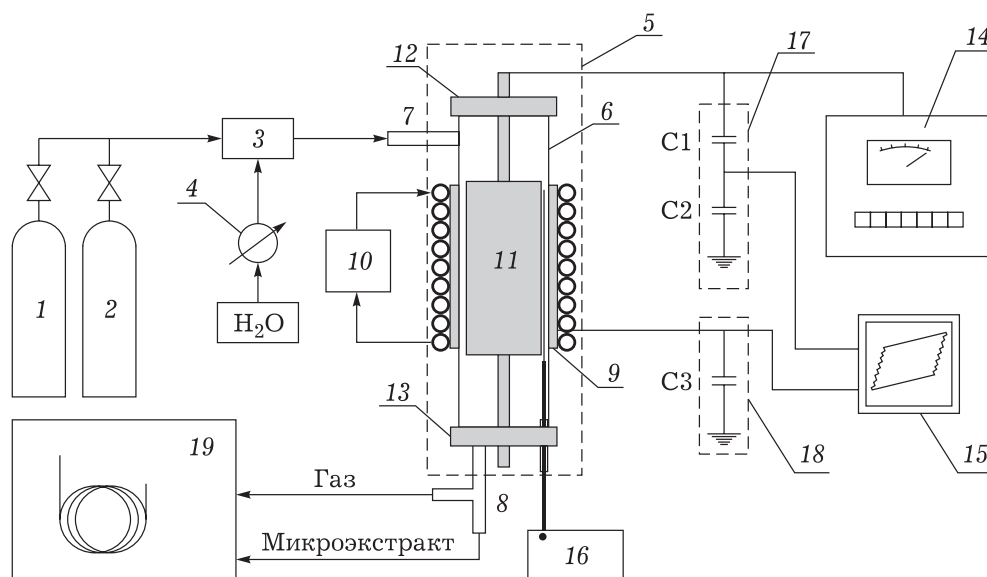


Рис. 1. Установка для прямой неокислительной конверсии метана в плазме барьерного разряда в присутствии воды: 1 – метан, 2 – аргон, 3 – смеситель, 4 – перистальтический насос, 5 – плазмохимический реактор, 6 – кварцевый диэлектрический барьер, 7 – входной штуцер, 8 – выходной штуцер, 9 – заземленный электрод, 10 – термостат, 11 – высоковольтный электрод, 12, 13 – соединительные муфты, 14 – генератор высоковольтных импульсов напряжения, 15 – цифровой осциллограф, 16 – спектрометр с оптоволоконным кабелем, 17, 18 – делитель напряжения и емкостной шунт, 19 – газовый хроматограф.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены конверсия и состав газообразных продуктов превращения чистого метана и смеси метана с водой. Основными продуктами превращения метана являются водород (~60 %) и этан (~29 %), а также газы C_3-C_4 (~10 %) и алканы C_{5+} (~1 %). В небольших количествах обнаружены этилен и пропилен с суммарным содержанием ~0.6 %, в экспериментах с водой наблюдается образование небольшого количества метанола (~0.2 %). Конверсия метана в обоих случаях составляет 9.5–9.7 %, что соответствует энергозатратам на превращение исходного углеводорода газа – порядка 46 эВ/молекула. Расход энергии на превращение метана в БР не противоречит литературным данным, находящимся в диапазоне 38–58 эВ/молекула [13].

ТАБЛИЦА 1

Конверсия и состав газообразных продуктов превращения чистого метана и смеси метана с водой. Объемная скорость расхода метана 30 см³/мин, воды – 0.1 см³/мин

Продукты	Содержание, %		
	Эксперимент		Расчет
	CH ₄	CH ₄ -H ₂ O	
H ₂	60.4	60.6	66.6
C ₂ H ₄	3.3	0.5	–
C ₂ H ₆	24.6	28.9	16.2
C ₃ H ₆	0.5	0.1	–
C ₃ H ₈	7.8	5.5	6.7
i-C ₄ H ₁₀	1.0	1.0	1.1
n-C ₄ H ₁₀	1.6	2.3	3.3
C ₅₊	0.8	0.9	4.6
CH ₃ OH	–	0.2	1.9
Конверсия, %	9.7	9.5	6.8

Конверсия углеводородных газов под действием БР сопровождается образованием депозита на поверхности электродов реактора [14]. Добавление воды в виде жидкости в реактор предотвращает этот процесс, что подтверждается ИК-спектрами отражения с поверхности высоковольтного электрода (рис. 2). Спектр, полученный в случае конверсии чистого метана, содержит интенсивные полосы валентных колебаний CH_n -групп, характерные для материалов из аморфного гидрогенизированного углерода [14].

Для интерпретации полученных результатов проведено моделирование кинетики превращения смеси метан – вода в БР, включающее следующие этапы: 1) определение активной мощности БР и напряженности электрического поля на разрядном промежутке реактора из вольт-кулоновской характеристики; 2) расчеты констант скорости электронно-молекулярных реакций, дрейфовой скорости электронов с применением программы Bolsig+ [15], эффективной константы скорости электронно-молекулярной реакции; 3) моделирование химической кинетики с помощью программы Kintecus [16] для режима идеального вытеснения без учета растворения жидких продуктов в воде.

Для оценки эффективной константы скорости электронно-молекулярной реакции предложено простое выражение:

$$k_{\text{eff}} = k_e W_s f / q_e v_e (E/n) n_0 \quad (1)$$

где k_e – константа скорости электронно-молекулярной реакции, W_s – удельная энергия БР, f – частота повторения импульсов напряжения, q_e – элементарный заряд электрона, v_e – дрейфовая скорость электронов, E/n – приведенная напряженность электрического поля, n_0 – постоянная Ломмидта.

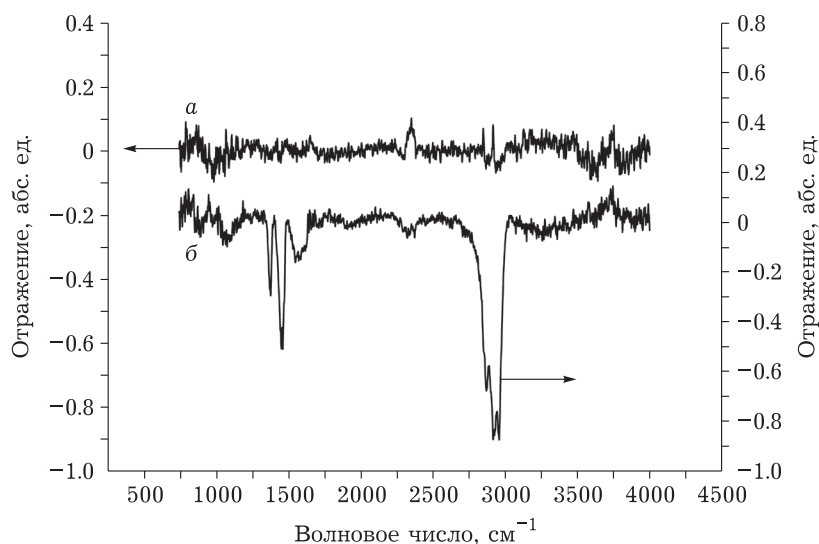
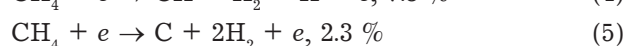
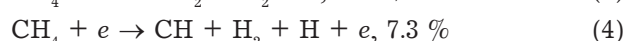
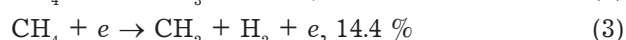
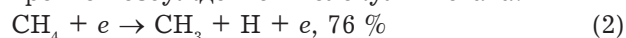


Рис. 2. ИК-спектры отражения с поверхности высоковольтного электрода: а – смесь метан – вода, б – чистый метан.

Выражение (1) связывает действительные константы скорости электронно-молекулярных реакций с ключевыми параметрами БР (удельная мощность разряда, приведенная напряженность электрического поля и дрейфовая скорость электронов) и существенно упрощает расчеты.

Инициирование реакции в электрических разрядах происходит в результате столкновения молекул с электронами. В работе [17] приводятся данные об основных каналах диссоциации электронно-возбужденной молекулы метана:



Модель химической кинетики превращения метана в БР включает 74 реакции, набор которых ограничен процессами с участием пентана. Значения констант скорости химических реакций взяты из общедоступной базы данных [18]. Выбор наиболее значимых реакций сделан на основе анализа констант скорости электронно-молекулярных реакций и коэффициентов чувствительности реакций с применением программ Kintecus и Atropos [19]. Сечения рассеяния электронов молекулами метана и воды взяты из базы данных [20].

Набор реакций и соответствующие константы скорости приведены в табл. 2. Результаты расче-

тов хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. табл. 1). Повышенное содержание алканов C_{5+} и метанола связано с тем, что в расчетах не учитывается их растворение в воде.

Анализ коэффициентов чувствительности реакций показал, что образование углеводородов C_{3+} преимущественно связано с реакцией встраивания радикала CH_2 в С–С-связь молекулы углеводорода:



Таким образом, предложенная кинетическая модель процесса неокислительной конверсии метана в БР в присутствии воды объясняет рост молекулярной массы продуктов превращения метана за счет процессов с участием радикала CH_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый способ прямой неокислительной конверсии метана в плазме БР в присутствии воды в газообразные и жидкие продукты. Применение воды позволяет избежать нежелательного образования депозита на поверхности электродов реактора и повысить селективность процесса.

Основные продукты превращения метана – водород (~60 %) и этан (~29 %), газообразные углеводороды $\text{C}_3\text{--C}_4$ (~10 %) и алканы C_{5+} (~1 %), преимущественно изомерного строения. Конвер-

ТАБЛИЦА 2

Набор реакций и соответствующие константы скорости модели химической кинетики неокислительной конверсии метана в плазме барьерного разряда

№ п/п	Реакция	Константа скорости, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Источник
1	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	$9.12 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	Расчет
2	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$1.68 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	»
3	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$	$8.40 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	»
4	$2\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4$	$1.56 \cdot 10^{-26} \text{ см}^6 \cdot \text{молекула}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	[21]
5	$\text{CH}_4 + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$2.49 \cdot 10^{-12}$	[22]
6	$2\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$5.30 \cdot 10^{-11}$	[23]
7	$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_4$	$5.94 \cdot 10^{-29} \text{ см}^6 \cdot \text{молекула}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	[21]
8	$\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	$2.01 \cdot 10^{-10}$	[21]
9	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	$4.80 \cdot 10^{-12}$	[24]
10	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$1.30 \cdot 10^{-10}$	[25]
11	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_2 \rightarrow n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$4.42 \cdot 10^{-12}$	[24]
12	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_2 \rightarrow i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$1.89 \cdot 10^{-12}$	[24]
13	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}$	$4.30 \cdot 10^{-12}$	[24]
14	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}$	$6.44 \cdot 10^{-12}$	[24]
15	$\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$	$6.44 \cdot 10^{-12}$	По аналогии с [14]
16	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	$1.20 \cdot 10^{-12}$	[26]
17	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$3.01 \cdot 10^{-12}$	[26]
18	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7$	$9.39 \cdot 10^{-14}$	[28]
19	$2\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$	$1.69 \cdot 10^{-11}$	[27]
20	$\text{H}_2\text{O} + \text{CH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$	$3.39 \cdot 10^{-11}$	[29]
21	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$2.89 \cdot 10^{-10}$	[30]

сия метана в присутствии воды составляет ~9,5, что соответствует энергозатратам на его превращение порядка 46 эВ/молекула.

Предложен метод моделирования химической кинетики в БР с использованием эффективной константы скорости электронно-молекулярной реакции и простого выражения для оценки ее значения, существенно упрощающий кинетические расчеты. На примере моделирования кинетики превращения метана показано, что рост молекулярной массы продуктов реакции происходит преимущественно за счет процессов с участием радикала CH_2 .

В перспективе газообразные углеводороды, образующиеся при превращении метана, представляют интерес как сырье для последующей каталитической переработки, например, в ароматические углеводороды, а углеводороды C_{5+} – как компоненты синтетического жидкого топлива. В последнем случае их относительно высокая энергетическая стоимость может быть компенсирована отсутствием энергоемкого каталитического GTL (Gas to Liquid) процесса.

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. Проект V.44.3.1 “Создание научных основ переработки каустобиолитов и регулирования физико-химических свойств углеводородсодержащих коллоидных систем в условиях экстремального воздействия физических факторов (низкотемпературная плазма, механохимия и акустические методы)” № ГР АААА-А17-117030310198-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Tatarova E., Bundaleska N., Sarrette J. Ph., Ferreira C. M. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. Vol. 23, No. 6. P. 063002.
- 2 Oshima K., Shinagawa T., Sekine Y. // *J. Japan Petrol. Inst.* 2013. Vol. 56, No. 1. P. 11–21.
- 3 Belmonte T., Arnoult G., Henrion G., Gries T. // *J. Physics D: Appl. Physics.* 2011. Vol. 44, No. 36. P. 363001.
- 4 Petitpas G., Rollier J. D., Darmon A., Gonzalez-Aguilara J., Metkemeijera R., Fulcheri L. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32, No. 14. P. 2848–2867.
- 5 Kobayashi K., Kulinich S. A., Ito T. // *J. Physics D: Appl. Physics.* 2014. Vol. 116, No. 12. P. 123301.
- 6 Jo S., Kim T., Lee D. H., Kang W. S., Song Y.-H. // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2014. Vol. 34, No. 1. P. 175–186.
- 7 Nozaki T., Okazaki K. // *Catal. Today.* 2013. Vol. 211. P. 29–38.
- 8 Amin N. // *Fuel.* 2006. Vol. 85, No. 5–6. P. 577–592.
- 9 Zhang K., Eliasson B., Kogelschatz U. // *Industrial & Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41, No. 6. P. 1462–1468.
- 10 Hoeben W. F. L. M., Boekhoven W., Beckers F., van Heesch E. J. M., Pemen A. J. M. // *J. Physics D: Appl. Physics.* 2014. Vol. 47, No. 35. P. 355202.
- 11 Nozaki T. // *J. Physics D: Appl. Physics.* 2011. Vol. 44, No. 27. P. 274010.
- 12 Kudryashov S. V., Ochered'ko A. N., Ryabov A. Yu., Shchogoleva G. S. // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2011. Vol. 31. P. 649–661.
- 13 Пушкарев А. И., Сазонов Р. В. // *Химия высоких энергий.* 2009. Т. 43, № 3. С. 202.
- 14 Robertson J. // *Mater. Sci. Eng. R: Reports.* 2002. Vol. 37, No. 4–6. P. 129–281.
- 15 Hagelaar G. J. M., Pitchford L. C. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. Vol. 14, No 4. P. 722–733.
- 16 Ianni J. C. // *Comput. Fluid and Solid Mechanics.* 2003. P. 1368–1372.
- 17 Istadi I., Amin N. A. S. // *Chem. Eng. Sci.* 2007. Vol. 62, No. 23. P. 6568–6581.
- 18 NIST Chemical kinetics database. URL: <http://kinetics.nist.gov>. (дата обращения: 01.10.18)
- 19 Ianni J. C. Atropos V. 1.00. 2003. URL: <http://www.kintecus.com/atropos.htm>. (дата обращения: 01.10.18)
- 20 Viehland database. URL: www.lxcat.net. (дата обращения: 01.10.18)
- 21 Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J. A. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1992. Vol. 21, No. 3. P. 411.
- 22 Braun W. // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46, No. 6. P. 2071–2080.
- 23 Braun W. // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 52, No. 10. P. 5131.
- 24 Halberstadt M. L., Crump J. // *J. Photochem.* 1972. Vol. 1, No. 4. P. 295–305.
- 25 Galland N., Caralp F., Hannachi Y., Bergeat A., Loison J.-C. // *J. Phys. Chem. Part A.* 2003. Vol. 107, No. 28. P. 5419–5426.
- 26 Tsang W., Hampson R. F. // *J. Phys. Chem. Refer. Data.* 1986. Vol. 15, No. 3. P. 1087–1279.
- 27 Tsang W. // *J. Phys. Chem. Refer. Data.* 1988. Vol. 17, No. 2. P. 887–951.
- 28 Curran H. J. // *Int. J. Chem. Kinetics.* 2006. Vol. 38, No. 4. P. 250–275.
- 29 Zabarnick S., Fleming J. W., Lin M. C. // *Symposium (International) on Combustion.* 1988. Vol. 21, No. 1. P. 713–719.
- 30 Jasper A. W., Klippenstein S. J., Harding L. B., Ruscic B. // *J. Phys. Chem. Part A.* 2007. Vol. 111, No. 19. P. 3932–3950.

