—— — ПЛАЗМОХИМИЯ ——

УДК 544.556.1

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО РАСХОДА КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА НЕОКИСЛИТЕЛЬНУЮ КОНВЕРСИЮ МЕТАНА С ЛОБАВКОЙ ВОЛЫ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯЛЕ

© 2019 г. А. Ю. Рябов^{а, *}, С. В. Кудряшов^а, А. Н. Очередько^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, просп. Академический, 4, Томск-55, 634055 Россия

*E-mail: Andrey@ipc.tsc.ru
Поступила в редакцию 03.05.2019 г.
После доработки 18.06.2019 г.
Принята к публикации 19.06.2019 г.

Изучено влияние объемного расхода компонентов реакционной смеси на неокислительную конверсию метана с добавкой воды в барьерном разряде. Повышение объемного расхода воды с 1.3 до 6 см³/ч не оказывает заметное влияние на конверсию метана, а также на содержание водорода и этана в газообразных продуктах реакции. Наблюдается рост содержания пропана и бутанов, а суммарное содержание этилена и пропилена в продуктах снижается. Увеличение объемного расхода метана с 5 до 60 см³/мин приводит к снижению конверсии метана с 29.3 до 6.2 об. % и энергозатрат на его превращение с 88.3 до 34.7 эВ/молекула, а также сопровождается снижением скорости образования газообразных алканов и олефинов. Экспериментальные данные подтверждают выводы о механизме и кинетике процесса неокислительной конверсии метана в БР, полученные ранее с использованием математической модели.

Ключевые слова: метан, вода, водород, газообразные углеводороды, жидкие алканы, барьерный разряд, неокислительная конверсия, механизм реакции

DOI: 10.1134/S0023119319060135

ВВЕДЕНИЕ

Ранее авторами настоящей статьи в работе [1] предложен способ неокислительной конверсии метана в присутствии воды в барьерном разряде (**БР**) с образованием водорода, газообразных углеводородов и жидких алканов C_5 — C_{10} , преимущественно изомерного строения. Добавка воды в поток метана создает условия для эффективного вывода продуктов из разрядной зоны реактора и позволяет предотвратить нежелательное образование депозита на поверхности электродов реактора, что кардинально отличает полученные результаты от данных, опубликованных в работах по превращению только газообразных углеводородов, например [2—12].

В работе [13] авторами обсужден состав продуктов реакции и результаты моделирования кинетики превращения метана в присутствии воды в БР, но в ней отсутствуют данные о влиянии экспериментальных условий на исследуемый процесс. Настоящая работа является логическим продолжением исследований, опубликованных в [1, 13].

В статье приведены результаты изучения влияния объемного расхода компонентов реакцион-

ной смеси на неокислительную конверсию метана с добавкой воды в БР. Экспериментальные данные свидетельствуют в пользу выводов о механизме и кинетике процесса неокислительной конверсии метана в БР, полученные ранее с использованием математической модели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проведены на лабораторной установке, общий вид которой показан в работе [1]. Поток метана смешивается с водой при комнатной температуре. Далее газожидкостная смесь направляется в плазмохимический реактор, где подвергается воздействию БР.

Плазмохимический реактор является разборной конструкцией коаксиального типа с одним диэлектрическим барьером. Зазор в разрядной зоне составляет 1 мм, ее длина 10 см, объем равен 7 см³. Во всех экспериментах амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 7.2 кВ, частота их повторения 2 кГц. Активная мощность разряда составляла 9.6 Вт.

Анализ продуктов реакции выполнен с помощью газового хроматографа HP 6890 и хроматомасс-спектрометра "Thermo Scientific DFS".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено содержание газообразных продуктов реакции в зависимости от объемного расхода воды при постоянно объемном расходе метана. Увеличение объемного расхода воды не влияет на содержание водорода и этана в продуктах реакции, но приводит к снижению содержания пропана с 7.8 до 4.1%, а также этилена и пропилена с 3.3 до 0.3% и с 0.5 до 0.1% соответственно. Наблюдается небольшой рост содержания бутанов, в составе продуктов реакции появляется в незначительном количестве метанол ~0.2%.

Для интерпретации результатов, приведенных на рис. 1, рассмотрим основные стадии механизма образования газообразных продуктов реакции.

Представленные ранее [13] результаты математического моделирования кинетики превращения метана и смеси метан—вода показывают, что диссоциация электронно-возбужденной молекулы метана приводит к образованию основных частиц:

$$CH_4 + e \rightarrow CH_3 + H + e, 76\%,$$
 (1)

$$CH_4 + e \rightarrow CH_2 + H_2 + e, 14.4\%,$$
 (2)

$$CH_4 + e \rightarrow CH + H_2 + H + e, 7.3\%.$$
 (3)

Образование основных продуктов — этана и молекулярного водорода происходит в результате рекомбинации СН₃ и Н радикалов:

$$2CH_3 + M \rightarrow C_2H_6, \tag{4}$$

$$2H + M \rightarrow H_2. \tag{5}$$

Из уравнений (4), (5) видно, что образование этана и молекулярного водорода не зависит от присутствия паров воды в газовой фазе, что косвенно подтверждается данными рис. 1.

Образование непредельных соединений возможно в результате реакций, для этилена:

$$CH_4 + CH \rightarrow C_2H_4 + H, \tag{6}$$

$$C_2H_6 + CH \rightarrow C_2H_4 + CH_3,$$
 (7)

или пропилена:

$$C_2H_6 + CH \rightarrow C_3H_6 + H.$$
 (8)

Наряду с реакциями (6)—(8) СН-радикал взаимодействует с молекулой воды в конкурирующей реакции:

$$CH + H_2O \rightarrow CH_2OH.$$
 (9)

Дальнейшее превращение CH₂OH-радикала приводит к образованию метанола, появление

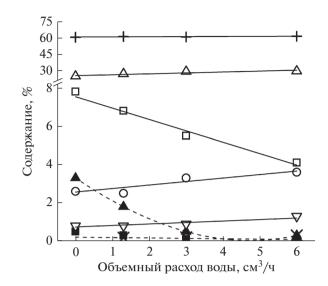


Рис. 1. Содержание газообразных продуктов реакции в зависимости от объемного расхода воды. Расход метана составляет 30 см³/мин: $+ - H_2$, $\triangle - C_2H_6$, $\square - C_3H_8$, $\bigcirc - C_4H_{10}$, $\triangledown - C_{5+}$, $\blacktriangle - C_2H_4$, $\blacksquare - C_3H_6$, $\times - CH_2OH$.

которого наблюдается при добавлении воды в поток метана (рис. 1).

Константы скорости взаимодействия СН-радикала с молекулами воды и метаном существенно различаются, 3.39×10^{-11} [15] и 2.49×10^{-12} [16] см³/с соответственно. Таким образом, наличие паров воды в метане может привести к снижению скорости образования этилена и пропилена.

На рис. 2 приведены эмиссионные спектры плазмы БР при разном объемном расходе воды. В спектре чистого метана наблюдаются характерные полосы электронно-колебательных переходов СН-радикала (А—X, В—X, С—X), излучающих на длинах волн 316, 390, 431 нм [14] соответственно. Видно, что с увеличением объемного расхода воды в разрядной зоне снижается интенсивность излучения СН-радикала, следовательно, в экспериментах мы должны наблюдать снижение содержания этилена и пропилена в продуктах реакции, что и показано на рис. 1.

На рис. 3 приведено содержание газообразных продуктов реакции в зависимости от объемного расхода метана. Увеличение объемного расхода воды приводит к снижению содержания углеводородов C_{3+} , в особенности бутанов, в продуктах реакции.

Кинетические расчеты, проведенные в [13] показали, что скорость образования алканов C_{3+} существенно зависит от продолжительности воздействия разряда на исходную смесь, что подтверждается данными рис. 3, поскольку увеличение объемного расхода метана приводит к

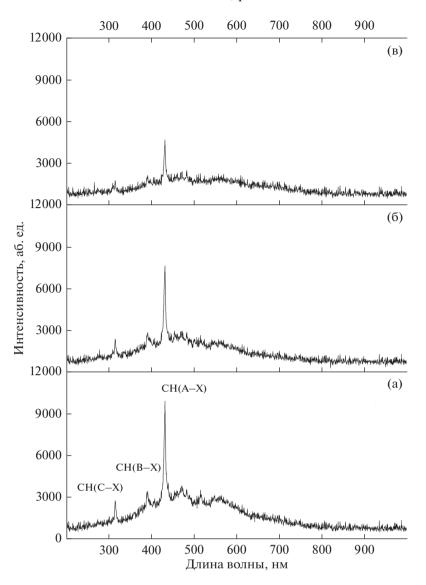


Рис. 2. Эмиссионные спектры плазмы барьерного разряда при разном объемном расходе воды. Расход метана составляет 30 см 3 /мин: а – чистый CH₄; б – смесь CH₄–H₂O (Расход воды = 1.3 см^3 /ч); в – смесь CH₄–H₂O (Расход воды = 3 см^3 /ч).

уменьшению времени контакта исходной смеси с разрядной зоной реактора.

Анализ коэффициентов чувствительности скоростей реакций в модели превращения смеси метан—вода выполненный в [13], показал что образование пропана, бутана и других жидких углеводородов C_{5+} преимущественно связано с реакцией встраивания CH_2 -радикала в C-C-связь молекулы углеводорода. Например, образование пропана происходит в результате реакции взаимодействия CH_2 -радикала с молекулой этана:

$$C_2H_6 + CH_2 \rightarrow C_3H_8.$$
 (10)

В случае образования бутанов возможно появление дополнительных реакционных каналов:

$$C_3H_8 + CH_2 \rightarrow C_4H_{10},$$
 (11)

$$C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2,$$
 (12)

$$2C_2H_5 \to C_4H_{10}$$
. (13)

Образование других углеводородов с большей молекулярной массой происходит аналогично, по мере накопления в разрядной зоне соответствующих соединений.

На рис. 4 приведены конверсия метана и энергозатраты на его превращение в зависимости от его объемного расхода.

Увеличение объемного расхода метана приводит к снижению конверсии с 29.3 до 6.2 об. % и энергозатрат на его превращение с 88.3 до 34.7 эВ/молекула. Энергозатраты на превращение метана в БР,

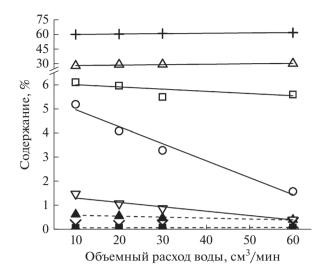


Рис. 3. Содержание газообразных продуктов реакции в зависимости от объемного расхода метана. Расход воды составляет $3 \text{ см}^3/\text{ч}: + - \text{ H}_2, \triangle - \text{ C}_2\text{H}_6, \Box - \text{ C}_3\text{H}_8, \bigcirc - \text{ C}_4\text{H}_{10}, \triangledown - \text{ C}_{5+}, \blacktriangle - \text{ C}_2\text{H}_4, \blacksquare - \text{ C}_3\text{H}_6, \times - \text{ CH}_3\text{OH}.$

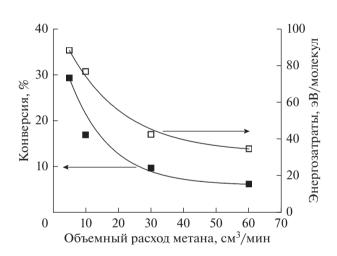


Рис. 4. Конверсия и энергозатраты на превращение метана в зависимости от его объемного расхода. Расход воды составляет $3 \text{ см}^3/\text{ч}$.

при соответствующих значениях конверсии, сопоставимы с результатами, приведенными в литературе [17], которая обобщает работы по превращению метана в различных электрических разрядах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение объемного расхода воды с 1.3 до 6 см 3 /ч не влияет на конверсию метана и содержание основных продуктов реакции — водорода и этана. Наблюдается снижение содержания пропана и непредельных соединений — этилена и пропилена, а содержание углеводородов C_{4+} увеличивается.

Изменение объемного расхода метана с 5 до 60 cm^3 /мин приводит к снижению его конверсии с 29.3 до 6.2 об. % и понижению энергозатрат на его превращение с 88.3 до 34.7 эВ/молекула. Снижается содержание газообразных алканов C_{4+} и олефинов. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу выводов о механизме и кинетике процесса неокислительной конверсии метана в БР, полученные ранее с использованием математической модели.

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. *Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N.* // High Energ. Chem. 2017. V. 51. № 2. P. 128.
- Scapinello M., Delikonstantis E., Stefanidis G.D. // Fuel. 2018. V. 222. P. 705.
- SriBala G., Michiels D., Leys Ch., Geem K.M.V., Marin G.B., Nikiforov A. // J. Clean. Prod. 2019. V. 209. P. 655.
- 4. *Jeon B.*, *Park E.D.*, *Kim Yu K.* // Res. Chem. Intermed. 2018. V. 44. № 6. P. 3761.
- 5. *Khoja A.H.*, *Tahir M.*, *Amin N.A.S.* // Energy Convers. Manag. 2019. V. 183. P. 529.
- 6. *Moshrefi M.M., Rashidi F.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2018. V. 38. № 3. P. 503.

- 7. *Khadir N., Khodja K., Belasri A.* // Plasma Sci. Technol. 2017. V. 19. № 9. P. 095502.
- 8. *Lim M.S.*, *Chun Y.N.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. V. 36. № 5. P. 1211.
- 9. Indarto A., Coowanitwong N., Choi J.-W., Lee H., Song H.K. // Fuel Process. Technol. 2008. V. 89. № 2. P. 214.
- Shapoval V., Marotta E. // Plasma Process. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 808.
- 11. *Kadoa S., Sekine Y., Nozaki T., Okazaki K.* // Catal. Today. 2004. V. 89. № 1–2. P. 47.
- 12. *Dors M., Nowakowska H., Jasiński M., Mizeraczyk J. //* Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. № 2. P. 313.

- 13. *Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N.* // High Energ. Chem. 2018. V. 52. № 2. P. 167.
- Luque J. // Database and Spectral simulation for diatomic molecules. Lifebase 2.0. url: http://www.sri.com/psd/lifbase/ (дата обращения 23 марта 2019).
- 15. *Zabarnick S., Fleming J.W., Lin M.C.* // Symp. Combust. 1988. V. 21. № 1. P. 713.
- Braun W., McNesby J.R., Bass A.M. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 2071.
- 17. *Pushkarev A.I.*, *Zhu Ai-M.*, *Li X.-S.*, *Sazonov R.V.* // High Energ. Chem. 2009. V. 43. № 3. P. 156.