

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ XI МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ “ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА”

УДК 544.556.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ
СМЕСИ ПРОПАН–ВОДА В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

© 2021 г. А. Ю. Рябов^{а,*}, С. В. Кудряшов^а, А. Н. Очередыко^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 18.12.2020 г.

После доработки 11.01.2021 г.

Принята к публикации 13.01.2021 г.

Исследование продолжает цикл работ по изучению превращений газообразных алканов в плазме барьерного разряда в присутствии воды. Предложена модель химической кинетики неокислительной конверсии пропана, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Проведен сравнительный анализ кинетики и механизма превращения метана и пропана, который подтвердил основные положения о механизме реакций выдвинутые ранее.

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

DOI: 10.31857/S0023119321030104

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] предложен способ конверсии углеводородов C_1 – C_4 в плазме барьерного разряда (БР) в присутствии воды с образованием газообразных и жидких продуктов. Применение воды позволяет избежать нежелательного образования депозита на поверхности электродов реактора.

В работах [2, 3] предложен способ моделирования химической кинетики в БР с использованием эффективной константы скорости электронно-молекулярной реакции (k_{eff}) и простого выражения для ее оценки, существенно упрощающий кинетические расчеты. Показано, что результаты моделирования кинетики превращения метана в присутствии воды в БР хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Настоящая работа является логическим продолжением исследований [1–3]. Далее приведены результаты моделирования кинетики превращения пропана в БР в присутствии воды с использованием методики, опубликованной в работах [2, 3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимые для расчетов k_{eff} значения констант скорости электронно-молекулярных реакций и дрейфовой скорости электронов получены с использованием программного пакета Bolsig+ [4], сечения рассеяния электронов молекулами пропана и воды взяты из базы данных [5]. Расчет

k_{eff} для основных каналов диссоциации молекулы пропана выполнен с учетом данных работ [6, 7].

Моделирование кинетики химических реакций проведено с применением программного пакета Kintecus [8] без учета растворения жидких продуктов в воде. Модель химической кинетики превращения пропана в БР включает 169 реакции, набор реакций ограничен процессами с участием пентана, значения констант скорости химических реакций взяты из общедоступной базы данных [9].

Набор наиболее значимых реакций и соответствующие константы скорости приведены в табл. 1. Сокращение набора реакций проведено с применением программного пакета Atropos [10] на основании коэффициентов чувствительности реакций, рассчитанных с использованием Kintecus.

В табл. 2 приведен расчетный и экспериментальный составы продуктов превращения смеси пропана в присутствии воды [1]. Видно, что наблюдается удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными, некоторое расхождение в содержании этана и бутанов в продуктах реакции, вероятно, связано с упрощением модели на стадии разрядного инициирования реакции. Кроме этого, заниженное значение содержания УВ C_{5+} обусловлено тем, что в кинетической модели не учитывалось растворение жидких продуктов в воде.

Из табл. 1 видно, что образование углеводородов C_{3+} происходит преимущественно за счет ре-

Таблица 1. Наиболее значимые реакции и соответствующие константы скорости (k) модели химической кинетики

№	Реакция	k , см ³ /с	Источник
1	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	$7.99 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	Расчет
2	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$7.05 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	Расчет
3	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + H$	$5.17 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	Расчет
4	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_4 + 2H_2$	$1.64 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	Расчет
5	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_5 + CH_3$	$9.41 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	Расчет
6	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 + CH_2$	$7.05 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$	Расчет
7	$H_2O \rightarrow OH + H$	$1.36 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	Расчет
8	$C_3H_6 + H \rightarrow C_3H_7$	1.6×10^{-12}	[11]
9	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$	1.11×10^{-12}	[12]
10	$C_3H_4 + H \rightarrow C_3H_5$	5.8×10^{-13}	[13]
11	$H + CH_2 \rightarrow CH + H_2$	2.01×10^{-10}	[14]
12	$C_3H_7 + C_2H_4 \rightarrow C_5H_{11}$	4.25×10^{-18}	[15]
13	$C_3H_7 + C_3H_7 \rightarrow C_6H_{14}$	2.9×10^{-11}	[16]
14	$C_3H_7 + C_3H_4 \rightarrow C_6H_{11}$	2.99×10^{-18}	[15]
15	$C_3H_7 + C_2H_5 \rightarrow C_5H_{12}$	2.6×10^{-11}	[16]
16	$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$	1.8×10^{-11}	[18]
17	$CH_3 + C_3H_4 \rightarrow C_4H_7$	5.9×10^{-18}	[15]
18	$CH_3 + OH \rightarrow CH_3OH$	1.45×10^{-10}	[17]
19	$CH_2 + C_3H_8 \rightarrow C_4H_{10}$	1.89×10^{-12}	[19]
20	$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	5.3×10^{-11}	[14]
21	$OH + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + H_2O$	9.38×10^{-13}	[20]
22	$OH + C_3H_6 \rightarrow CH_3CHCH_2OH$	3.01×10^{-11}	[21]
23	$OH + C_2H_4 \rightarrow CH_2CH_2OH$	9.0×10^{-12}	[21]
24	$H + CH_2CH_2OH \rightarrow C_2H_5OH$	8.3×10^{-11}	[22]
25	$H + CH_3CHCH_2OH \rightarrow C_3H_7OH$	8.3×10^{-11}	По аналогии с [24]
26	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	2.6×10^{-11}	[23]
27	$C_3H_7 + C_3H_5 \rightarrow C_6H_{12}$	4.24×10^{-11}	[11]
28	$C_3H_7 + C_5H_{11} \rightarrow C_8H_{18}$	1.59×10^{-11}	По аналогии с [29]
29	$C_3H_7 + C_4H_9 \rightarrow C_7H_{16}$	1.59×10^{-11}	[24]
30	$CH + C_3H_8 \rightarrow C_4H_9$	4.25×10^{-10}	[14]
31	$C_2H_5 + C_5H_{11} \rightarrow C_7H_{16}$	3.4×10^{-11}	[24]

акций рекомбинации с участием этильных и пропильных радикалов. Реакция CH_2 радикала с молекулой пропана вносит незначительный вклад в этот процесс (табл. 1, реакция № 19). В то время как в случае превращения смеси метан-вода образование углеводородов C_{3+} преимущественно связано с реакцией встраивания CH_2 радикала в C–C-связь молекулы углеводорода [2, 3].

Представленные выше тезисы наглядно проиллюстрированы на рис. 1, на котором приведено изменение концентрации основных радикалов, образующихся при воздействии БР на исходную смесь за один высоковольтный импульс напряжения. Видно, что суммарная концентрация этиль-

ных и пропильных радикалов более чем на 3 порядка выше концентрации CH_2 радикалов.

Данная особенность механизма превращения метана и пропана в БР отражается на виде расчетных кинетических кривых образования продуктов реакции (рис. 2).

В случае превращения метана кинетические кривые образования продуктов реакции имеют преимущественно экстремальный характер, для пропана наблюдается монотонное изменение содержания продуктов реакции от продолжительности воздействия разряда на исходную смесь.

Другой особенностью протекания процессов превращения метана и пропана под действием

БР является разнонаправленный ход кинетических кривых образования водорода в продуктах реакции.

На рис. 2 видно, что начальное содержание водорода в обоих случаях сравнимо и составляет около ~35–37%, в дальнейшем содержание водорода в продуктах превращения метана возрастает до ~60%, а при превращении пропана снижается до ~30%.

По-видимому, это связано с тем, что на стадии разрядного инициирования реакции молекулы пропана фрагментируются преимущественно с образованием непредельных соединений (этилена и пропилена). В дальнейшем атомарный водород, образующийся в ходе реакции, расходуется на процессы гидрирования этих соединений.

При превращении как метана, так и пропана в присутствии воды наблюдается образование небольшого количества кислородсодержащих соединений. В обоих случаях основная роль в этих процессах принадлежит реакциям с участием гидроксил радикалов, однако из-за сравнительно низкой скорости диссоциации воды под действием электронов БР этот процесс имеет минорный характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана модель химической кинетики неокислительной конверсии пропана в присутствии

Таблица 2. Расчетный и экспериментальный составы газообразных продуктов превращения смеси пропан–вода. Приведенная напряженность электрического поля (E/n) = 110 Td, $[H_2O]$ = 2 об. %, и соответствует равновесной концентрации при 20°C

Соединение	Содержание, %	
	Расчет	Эксперимент [1]
H ₂	30.25	29.1
CH ₄	18.41	20.3
C ₂ H ₄	13.28	15.4
C ₂ H ₆	3.91	13.1
C ₃ H ₆	15.6	—
C ₄ H ₁₀	2.85	8.1
C ₅₊	4.56	14.0
Кислородсодержащие	0.14	< 0.01
Конверсия, %	9.4	10.3

воды в БР. Результаты моделирования удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Установлена 31 наиболее значимая реакция из 169 элементарных процессов механизма превращения, использованных в кинетических расчетах. Проведен сравнительный анализ кинетики и механизма превращения метана и пропана в БР, который подтвердил основные положения о механизме реакций, ранее выдвинутые в работах [1, 3]: 1) конверсия метана и пропана протекает по ра-

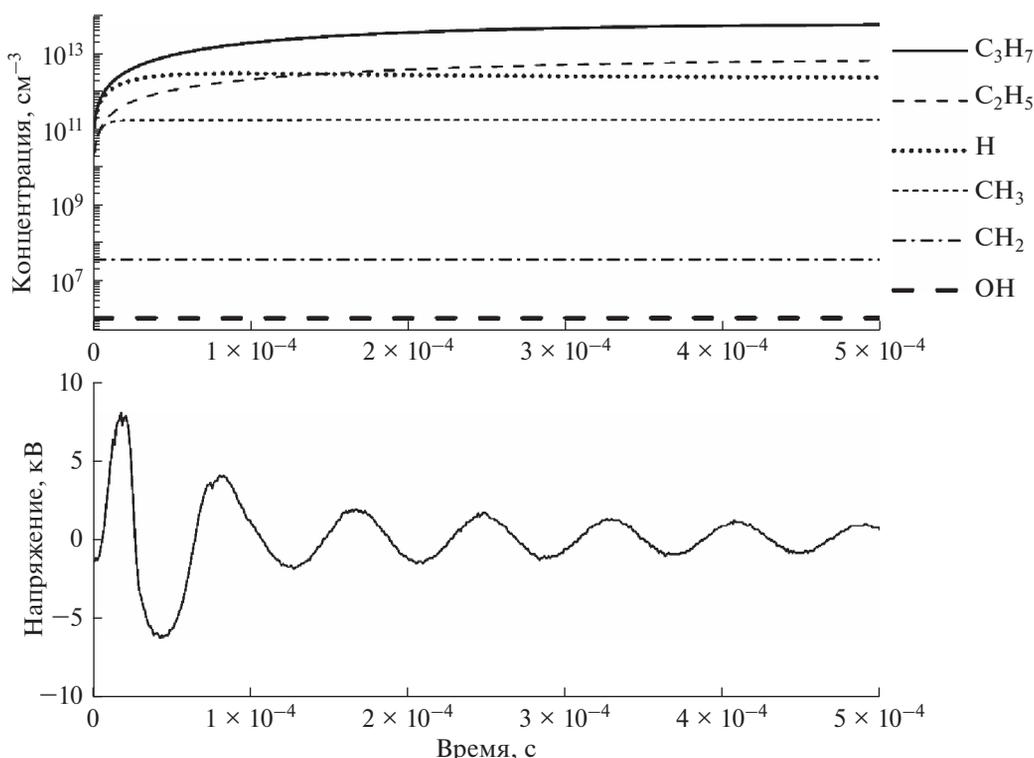


Рис. 1. Изменение концентрации основных радикалов смеси пропан–вода в БР за один импульс напряжения.

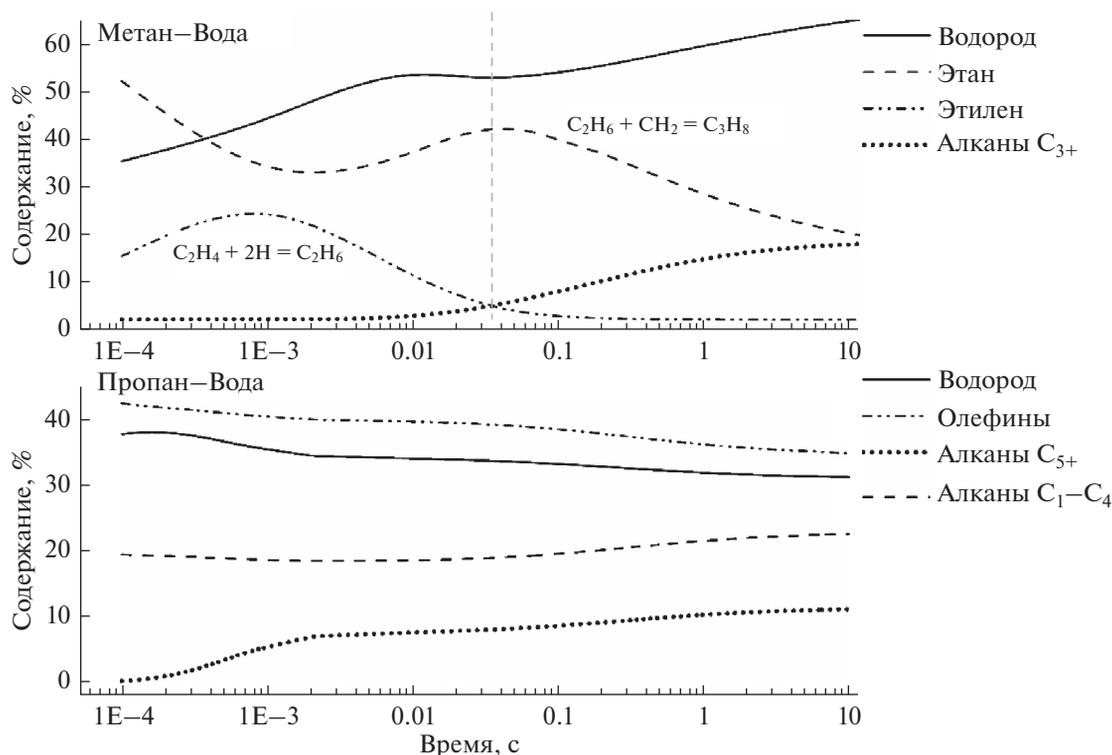


Рис. 2. Зависимость состава продуктов реакции от продолжительности воздействия разряда на смеси метана [2, 3] и пропана с водой.

дикальному механизму; 2) в случае превращения метана образование углеводородов C_{3+} преимущественно связано с реакцией встраивания CH_2 радикала в $C-C$ -связь молекулы углеводорода; 3) образование продуктов реакции из пропана происходит, преимущественно, в результате рекомбинации алкильных радикалов.

Таким образом, предложенный ранее [2, 3] способ моделирования химической кинетики в БР с использованием эффективной константы скорости электронно-молекулярной реакции можно рекомендовать для теоретического исследования кинетики и механизмов плазмохимических реакций в БР с участием органических соединений.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очерedyкo А.Н. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 137.
2. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очерedyкo А.Н. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 2. С. 150.
3. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
4. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. № 4. P. 722.
5. Viehland database. <http://www.lxcat.net>.
6. Janev R.K., Reiter D. // Phys. Plasmas. 2002. V. 9. № 9. P. 4071.
7. Janev R.K., Reiter D. // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.
8. Ianni J.C. Kintecus V5.5. 2015. <http://www.kintecus.com>.
9. NIST Chemical Kinetics Database. <http://kinetics.nist.gov>.
10. Ianni J.C. Atropos V1.00, 2003 <http://www.kintecus.com/atropos.htm>.
11. Tsang W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V.2 0. P. 221.
12. Curran H.J. // Int. J. Chem. Kinet. 2006. V. 38. P. 250.
13. Warnatz J. // Combustion Chemistry. ed. W.C. Gardiner Jr., pub. Springer-Verlag, NY. 1984.
14. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. and et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. P. 411.
15. Kerr J.A., Parsonage M.J. // Butterworths. London. 1972.
16. Tsang W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 887.
17. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V.23. P. 847.
18. Tsang W., Hampson R.F. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 1087.
19. Halberstadt M.L., Crump J. // J. Photochem. 1973. V. 1.
20. Walker R.W. // Int. J. Chem. Kinet. 1985. V. 17.
21. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. and et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. P. 521.
22. Bartels M., Hoyer mann K., Sievert R. // Symp. Int. Combust. Proc. 1982. V. 19.
23. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. P. 1461.
24. Tsang W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 19. P. 1.