

УДК 544.556.1

DOI: 10.15372/KhUR2024548

EDN: VWDATW

Совместное окисление газообразных и жидких алканов в плазме барьерного разряда

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

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск, Россия**E-mail: andrey@ipc.tsc.ru*

(Поступила 15.12.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

Исследовано совместное окисление газообразных (пропан, бутан) и жидких (*n*-гептан, *n*-октан, *n*-нонан, *n*-декан) алканов в плазме барьерного разряда в кислороде. В процессе окисления происходит одновременное превращение как газообразных, так и жидких углеводородов. Среди продуктов реакции обнаружены различные углеводородные газы C_1 – C_4 и преимущественно кислородсодержащие соединения, соответствующие гидроксильным и карбонильным соединениям с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и в исходных алканах. На стадии инициирования химической реакции в барьерном разряде происходит взаимодействие электронов разряда со всеми молекулами исходной смеси с образованием атомарного кислорода и различных углеводородных радикалов. Дальнейшее их превращение приводит к появлению пероксидных радикалов соответствующих алканов, в результате диспропорционирования которых происходит образование гидроксильных и карбонильных соединений. Механизм окисления газообразных алканов в общих чертах сопоставим с механизмом окисления жидких углеводородов в барьерном разряде, ключевую роль в механизме совместного окисления алканов играет реакция взаимодействия атомарного кислорода с газообразным или жидким алканом. На основании экспериментальных и литературных данных предложен вероятный механизм совместного окисления газообразных и жидких алканов в барьерном разряде, а также выведено простое выражение, связывающее константы скорости реакций взаимодействия атомарного кислорода и молекул алканов с концентрацией углеводородов в газовой фазе разрядного промежутка реактора. Используя полученное выражение, можно оценить направление процесса окисления смесей газообразных и жидких алканов, а также с привлечением экспериментальных данных рассчитать отсутствующие в литературе величины констант скоростей взаимодействия атомарного кислорода и молекулы алкана. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия эксперимента по окислению смесей газообразных и жидких алканов с преимущественным окислением газообразного алкана. Приведенные данные будут полезны при разработке эффективных способов прямой переработки широкой фракции легких углеводородов.

Ключевые слова: алканы, окисление, барьерный разряд, механизм

ВВЕДЕНИЕ

Увеличивающаяся добыча углеводородного газа предполагает новые решения как для экологии и энергетики, так и для нефтехимического синтеза. В связи с этим разработка новых эффективных способов переработки УГ не только является актуальной задачей, но и приводит к расширению спектра получаемых продуктов.

В указанном аспекте перспективно применение методов нетермической активации химических реакций в условиях низкотемпературной плазмы различных разрядов. В таком виде плазмы создаются условия неравновесного распределения частиц по энергии в реакционной системе. При этом высокоэнергетические частицы (электроны, ионы) образуются, как правило, в канале молекул исходного газа с температу-

рой, близкой к нормальным условиям. В результате их взаимодействия происходит возбуждение большого числа внутренних степеней свободы в молекулах исходной смеси, а “избыточная” энергия быстро “гасится” на “холодных” молекулах исходного газа.

Низкотемпературная плазма барьерного разряда (БР) позволяет инициировать различные химические процессы, в частности окисление, и характеризуется малой удельной плотностью тока [1], что позволяет использовать относительно маломощные устройства для ее генерации. Средняя температура реакционного газа в БР ненамного превышает температуру окружающей среды, а высокая средняя энергия электронов (4–5 эВ) способствует возбуждению колебательных и электронных состояний молекул, позволяя эффективно расщеплять молекулы преимущественно по радикальному механизму.

Окислительная конверсия углеводородного газа преимущественно исследована на примере процессов получения из метана водорода или синтез-газа [2–5]. Примеров органического синтеза кислородсодержащих соединений в низкотемпературной плазме БР на основе метана крайне мало [6–9]. Окисление гомологов метана (алканов C_3 – C_4) в низкотемпературной плазме может быть выгоднее из-за более высоких скоростей их окисления, однако работ по исследованию данных процессов небольшое количество [10, 11].

Ранее авторами [12] была показана возможность окисления жидких углеводородов (C_5 – C_8) в БР в условиях эффективного вывода продуктов окисления из реактора с образованием преимущественно гидроксильных и карбонильных соединений с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном углеводороде. Наличие жидкого углеводорода на стенках плазмохимического реактора создает условия эффективного вывода продуктов окисления из разрядной зоны, исключая многократное воздействие плазмы разряда на них и последующие процессы глубокого окисления или полимеризации веществ на стенках реактора.

Цель настоящей работы – исследование совместного окисления газообразных и жидких алканов в плазме БР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проведены на установке с плазмохимическим реактором. Реактор собран из двух коаксиально расположенных стеклян-

ных трубок по схеме двухбарьерного озонатора Сименса [13]. Расстояние между барьерами (зазор между трубками) равен 1 мм. Длина разрядной зоны реактора и ее объем составляли 10 см и 7.85 см³ соответственно. Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения составляла ~13 кВ, частота их повторения – 400 Гц, активная мощность разряда ~2.3 Вт. Объемный расход реакционной газовой смеси равен 60 см³/мин, жидкого углеводорода – 0.1 см³/мин. Температура стенок реактора составляла 20 °С. Анализ продуктов реакции выполнен на газовом хроматографе HP 6890 (Hewlett Packard, США), оборудованном детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором, с использованием колонок HP-PoraPlot Q и HP-1. В работе использованы газообразные углеводороды – пропан (99.95 %, Linde AG) и *n*-бутан (97.4 %, ООО “Чистые газы”, Новосибирск). Пропан-бутановая смесь (ПБС) содержала в своем составе, об. %: метан – 0.9, этан – 2.0, пропан – 74.3, изобутан – 13.5 и *n*-бутан – 9.3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведен состав продуктов окисления алканов C_3 – C_4 в присутствии октана. Видно, что одновременно с окислением октана до соответствующих гидроксильных и карбонильных соединений, состав которых идентичен составу, полученному в работе [12], происходит образование углеводородов с меньшим числом углеродных атомов, а также метана, этана, этилена и углеводородов C_5 +. Данный факт объясняется совместной активацией молекул газообразных алканов, присутствующих в газовой фазе разрядного промежутка. Например, для пропана [14] в результате электрон-молекулярного взаимодействия кроме пропильного радикала возможно образование этана, этилена и метана.

Образование различных углеводородов с меньшим числом углеродных атомов при окислении алканов C_3 – C_4 отмечается и другими исследователями, однако использование октана в качестве жидкости, покрывающей стенки реактора, позволяет существенно повысить селективность по кислородсодержащим продуктам реакции за счет исключения процессов окисления исходных алканов до CO_2 или уплотнения образовавшихся продуктов реакции до полимероподобных веществ [10, 11].

На рис. 1 представлена зависимость массы образующихся продуктов окисления газообразного (пропан) и жидкого (*n*-гептан, *n*-октан) ал-

ТАБЛИЦА 1

Содержание продуктов окисления пропана, бутана и их смеси в присутствии октана

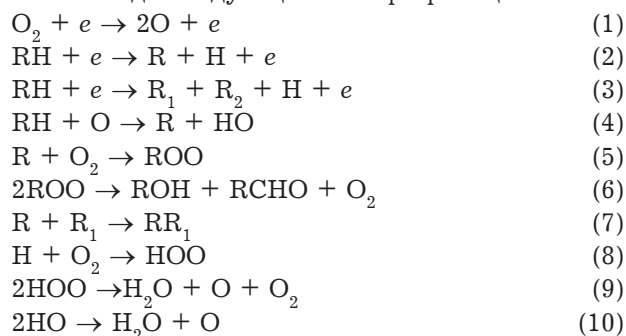
Продукт окисления, %	Пропан-октан	Бутан-октан	ПБС-октан
Метан	8.4	2.2	2.5
Этилен	16.5	8.1	12.7
Этан	13.1	6.1	5.5
Пропан	—	8.1	—
Бутаны	10.4	—	—
Углеводороды C ₃₊	2.6	9.1	8.2
Σ(Ацетон / пропаналь / изопропанол / пропанол)	36.4	—	33.7
Σ(Бутаналь / бутанон / изобутанол / бутанол)	—	61.3	29.8
Не идентифицированы	12.5	5.1	7.6
Конверсия углеводородного газа	5.7	7.5	6.6
Конверсия октана	3.1	1.3	2.4

Примечание. Состав реакционной смеси: [пропан / бутан / ПБС] = 39.5 об. %, [O₂] = 59.2 об. %, [октан] = 1.3 об. %, где ПБС – пропан-бутановая смесь.

канов от содержания пропана в смеси с кислородом. Видно, что при значительной разнице содержания газообразного и жидкого углеводорода в газовой фазе реактора скорость окисления жидкого алкана намного выше скорости окисления пропана. Чем больше пропана в реакционной смеси, тем меньше окисляется жидкий углеводород, при этом масса продуктов окисления пропана изменяется незначительно. При сравнении результатов экспериментов с гептаном и октаном наблюдается зависимость образования продуктов окисления от вида жидкого углеводорода. Для гептана превращение происходит быстрее, а продуктов окисления пропана образуется меньше.

Рассмотрим особенности механизма превращения веществ в плазме БР. Иницирование химических реакций в электрических разрядах происходит под действием электронов разряда на молекулы исходной смеси. Частицы, образовавшиеся на стадии разрядного иницирования реакции, участвуют в дальнейших химических превращениях с образованием продуктов.

Упрощенно механизм реакции окисления газообразного и жидкого алканов можно представить в виде следующего набора реакций:



где RH – молекула алканов; R, R₁, R₂ – углеводородные радикалы исходной молекулы и ее фрагментов соответственно; ROO, HOO, HO – пероксидный, гидропероксидный и гидроксильный радикалы соответственно; ROH, RCHO – молекулы спиртов и карбоксильных соединений соответственно; O, H – атомы кислорода и водорода соответственно.

Первичной стадией иницирования реакции является образование атомарного кислорода. Под действие электронного удара могут попадать и молекулы алканов, диссоциация которых происходит по нескольким направлениям (напри-

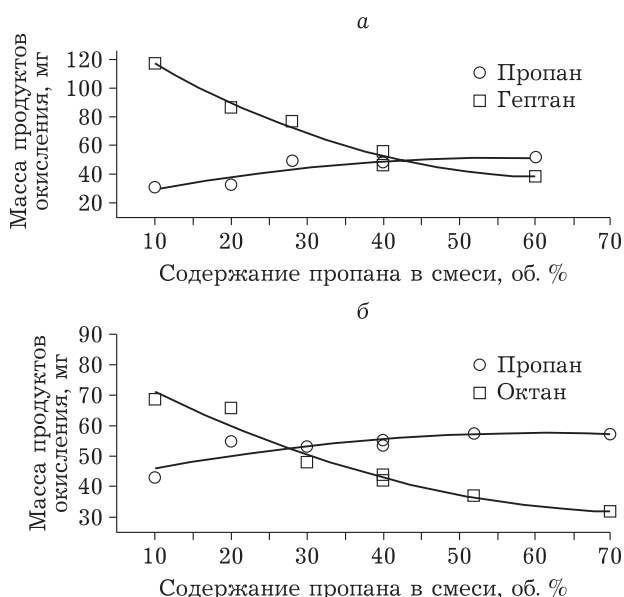


Рис. 1. Зависимость массы продуктов окисления пропана и жидкого углеводорода (гептана (а) и октана (б)) от содержания пропана в исходной смеси.

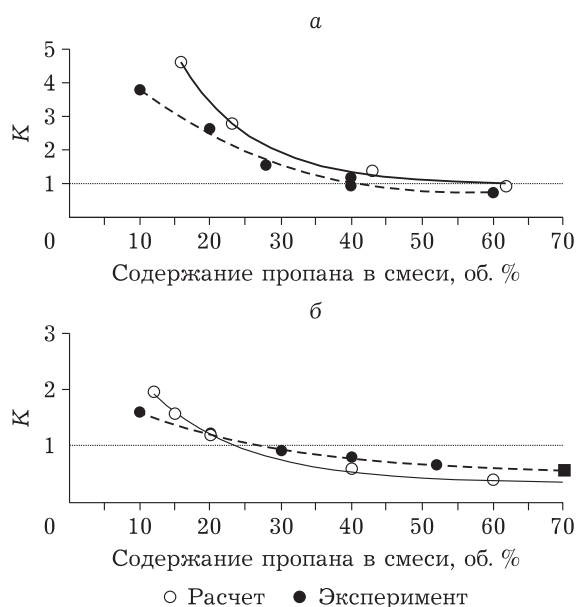


Рис. 2. Зависимость величины K от содержания пропана в смеси жидкого алкана (гептана (а) и октана (б)) с кислородом. Здесь и на рис. 3, 4: K – соотношение масс продуктов окисления жидкого и газообразного углеводородов.

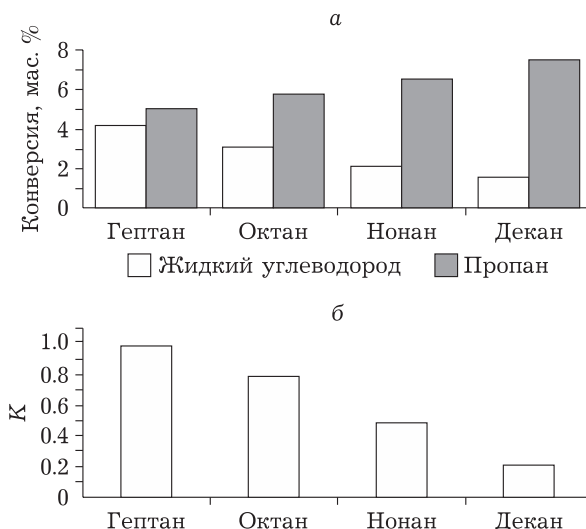


Рис. 3. Конверсия пропана и жидкого углеводорода и соответствующее экспериментально полученное значение K . Обозн. см. рис. 2.

мер, возможный вариант для пропана предложен в [14]). На следующей стадии реакции происходит взаимодействие радикалов друг с другом и с нейтральными молекулами реакционной смеси.

Механизм окисления газообразных алканов сопоставим с механизмом окисления жидких углеводородов в БР [12]. В обоих случаях лимитирующим звеном в образовании основных продуктов реакции являются реакции образования пероксидных радикалов (реакция (5)) и их диспропорционирование в конечные соединения (реакция (6)).

Как было показано выше, при совместном окислении газообразного и жидкого углеводородов происходит окисление обоих алканов. Следовательно, ключевую роль в механизме превращения играет реакция (4). Конкурирующая реакция взаимодействия атомарного кислорода с соответствующим алканом определяет направление реакции окисления и, следовательно, образование продуктов из газообразного или жидкого углеводорода.

При оценке направления реакции при совместном окислении углеводородов, например для смеси пропан-октан, справедливо следующее выражение:

$$K = \frac{k_1[\text{C}_8\text{H}_{18}][\text{O}]}{k_2[\text{C}_3\text{H}_8][\text{O}]} = \frac{k_1[\text{C}_8\text{H}_{18}]}{k_2[\text{C}_3\text{H}_8]} \quad (11)$$

где K – соотношение скоростей окисления углеводородов; k_1 , k_2 – константы скорости взаимо-

действия атомарного кислорода с октаном и пропаном соответственно; $[\text{C}_8\text{H}_{18}]$, $[\text{C}_3\text{H}_8]$, $[\text{O}]$ – концентрации октана, пропана и кислорода в газовой фазе соответственно.

Величина K характеризует, во сколько раз скорость окисления октана может быть больше или меньше скорости окисления пропана: при $K > 1$ преобладают продукты окисления октана, а при $K < 1$ – продукты окисления пропана.

На рис. 2 представлены зависимости расчетных и экспериментальных значений K от содержания пропана в смеси с кислородом в присутствии гептана (а) или октана (б). Теоретическое (расчетное) значение K вычисляли по формуле (11), подставляя массы образовавшихся продуктов окисления газообразного и жидкого алканов (см. рис. 1). Видна удовлетворительная сходимость результатов (см. рис. 2), что может служить косвенным подтверждением предлагаемой схемы совместного окисления алканов в плазме БР и позволяет объяснить различие масс образовавшихся продуктов окисления гептана и октана в зависимости от содержания пропана в смеси с кислородом.

Использование выражения (11) также позволяет оценить скорости взаимодействия атомарного кислорода с углеводородами. На основании полученных результатов можно подобрать условия совместного окисления газообразного и жидкого алканов, при которых будет происхо-

дить преимущественное образование продуктов окисления газообразного алкана.

Результаты окисления пропана с жидкими углеводородами одного гомологического ряда представлены на рис. 3. Прослеживается зависимость конверсии пропана от вида используемого в экспериментах жидкого алкана. Для декана отсутствующие в литературе данные по его взаимодействию с атомарным кислородом по реакции (4) можно оценить на основании полученных экспериментальных результатов. Так, экспериментально полученное значение величины K примерно равно 0.21 и определяется как соотношение масс продуктов окисления декана и пропана (14.95 и 72.03 мг соответственно) или отношение их конверсий (1.55 и 7.5 % соответственно). Содержание веществ в газовой фазе реактора составляло: для пропана – 39.94 %, кислорода – 59.91 % и декана – 0.15 %. Следовательно, константа скорости взаимодействия (k) атомарного кислорода с молекулой декана оценивается примерно равной $3.1 \cdot 10^{-13}$ (см³/(молекул · с)).

На рис. 4 показаны результаты моделирования совместного окисления газообразного алкана и декана при различных условиях: температура процесса – 10 и 20 °С, газообразный алкан – пропан или бутан. По величине K можно оценить, во сколько раз масса продуктов окисления декана больше массы продуктов окисления газа. Во всех случаях видно, что полностью исключить образование продуктов окисления декана невозможно. Лучшими условиями окисления пропана являются температура реактора 10 °С и содержание пропана в смеси от 40 % и выше, при этом продукты окисления декана не превысят общее количество продуктов более чем на 10 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено совместное окисление газообразных (пропан, бутан) и жидких (n -гептан, n -октан, n -нонан, n -декан) алканов в плазме БР с образованием гидроксильных и карбонильных соединений с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и в исходных соединениях. Применение жидкого алкана обеспечивает эффективное выведение продуктов из зоны действия разряда и позволяет достигнуть большей селективности процесса в сравнении с литературными данными.

Механизмы окисления для газообразного и жидкого алканов сопоставимы: в обоих случаях лимитирующими стадиями являются реакции образования и диспропорционирования перок-

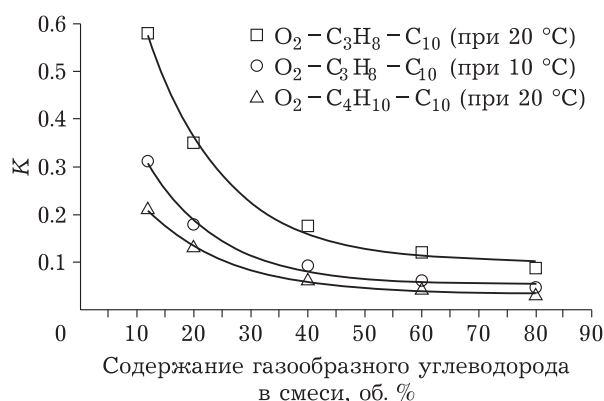


Рис. 4. Зависимость величины K от содержания газообразного углеводорода (пропан, бутан) в смеси с кислородом и деканом (C_{10}) для различных модельных условий проведения эксперимента. Обозн. см. рис. 2.

сидных радикалов. При совместном превращении алканов проявляется конкурирующий процесс взаимодействия атомарного кислорода с молекулой алкана, который определяет баланс продуктов реакции окисления газообразного или жидкого углеводорода.

На основании предложенного механизма установлено простое выражение, связывающее константы скорости реакции взаимодействия атомарного кислорода и молекулы алканов с концентрацией алканов в газовой фазе реактора. Используя полученное выражение, можно оценить направление процесса окисления смесей газообразных и жидких алканов, а также с привлечением экспериментальных данных рассчитать неизвестные величины констант скоростей взаимодействия атомарного кислорода и молекулы алкана. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия эксперимента по окислению смесей газообразных и жидких алканов с преимущественным окислением газообразного алкана. Приведенные данные будут полезны при разработке эффективных способов прямой переработки широкой фракции легких углеводородов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FWRN-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Brandenburg R. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. Vol. 26, No. 5. Art. 053001.
- 2 Dincer I., Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40, No. 34. P. 11094–11111.

- 3 Nishida Y., Chiang H.-C., Chen T.-C., Cheng C.-Z. Efficient production of hydrogen by DBD type plasma discharges // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2014. Vol. 42, No. 12. P. 3765–3771.
- 4 Zhang X., Cha M. S. Electron-induced dry reforming of methane in a temperature-controlled dielectric barrier discharge reactor // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. Vol. 46, No. 41. Art. 415205.
- 5 Kolb T., Kroker T., Voigt J. H., Gericke K.-H. Wet conversion of methane and carbon dioxide in a DBD reactor // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. Vol. 32, No. 6. P. 1139–1155.
- 6 Пушкарев А. И., Сазонов Р. В. Конверсия метана в низкотемпературной плазме // *Химия высоких энергий.* 2009. Т. 43, № 3. С. 202–208.
- 7 Goujard V., Nozaki T., Yuzawa S., Ağiral A., Okazaki K. Plasma-assisted partial oxidation of methane at low temperatures: numerical analysis of gas-phase chemical mechanism // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. Vol. 44, No. 27. Art. 274011.
- 8 Hoebe W. F. L. M., Boekhoven W., Beckers F. J. C. M., Heesch E. J. M. van, Pemen A. J. M. Partial oxidation of methane by pulsed corona discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. Vol. 47, No. 35. Art. 355202.
- 9 Bugaev S. P., Kozyrev A. V., Kuvshinov V. A., Sochugov N. S., Khryapov P. A. Plasma-chemical conversion of lower alkanes with stimulated condensation of incomplete oxidation products // *Plasma Chem. Plasma Process.* 1998. Vol. 18, No. 2. P. 247–261.
- 10 Ağiral A., Trionfetti C., Lefferts L., Seshan K., Gardenniers J. G. E. Propane conversion at ambient temperatures C-C and C-H bond activation using cold plasma in a micro-reactor // *Chem. Eng. Technol.* 2008. Vol. 31, No. 8. P. 1116–1123.
- 11 Tsolas N., Lee J. G., Yetter R. A. Flow reactor studies of non-equilibrium plasma-assisted oxidation of *n*-alkanes // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2015. Vol. 373, No. 2048. Art. 20140344.
- 12 Кудряшов С. В., Щеголева Г. С., Сироткина Е. Е., Рябов А. Ю. Окисление углеводородов в реакторе с барьерным разрядом // *Химия высоких энергий.* 2000. Т. 34, № 2. С. 145–148.
- 13 Fridman A. *Plasma Chemistry.* New York: Cambridge University Press, 2012. 978 p.
- 14 Janev R. K., Reiter D. Collision processes of CH_y and CH_y^+ hydrocarbons with plasma electrons and protons // *Phys. Plasma.* 2002. Vol. 9, No. 9. P. 4071–4081.