

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

1

DOI: 10.17223/9785946217408/394

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очеретько А.Н.
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

В последние годы значительно возрос интерес к использованию природного газа в качестве сырья для нефтехимических процессов, обусловленный, в первую очередь, ростом дефицита нефтяных ресурсов [1]. В связи с этим прилагаются значительные усилия для поиска новых эффективных методов конверсии как самого природного газа, так и его основного компонента – метана. В настоящее время значительное внимание привлекают методы их переработки с использованием низкотемпературной плазмы разрядов различного типа, в частности, плазмы барьерного разряда (БР), которые позволяют обрабатывать сырьё без его особой подготовки в мягких условиях в проточном режиме. Однако повсеместное применение плазмохимических методов для переработки природного газа и, в частности, метана, сдерживается недостатком данных по поведению молекул компонентов исходных смесей реагентов в условиях низкотемпературной плазмы, а также образованием полимероподобных отложений на поверхности электродов [2].

В настоящей работе предложен способ неокислительной конверсии метана в присутствии воды в БР с образованием водорода, газообразных углеводородов и алканов C₅-C₁₀₊, преимущественно изомерного строения. Применение воды позволяет избежать нежелательного образования отложений на поверхности электродов реактора. Смесь образующихся углеводородов C₅₊, растворённых в воде, проанализирована с применением метода микроэкстракции. Идентификация компонентов смесей газообразных и жидких продуктов выполнена с применением газового хроматографа HP 6890, оснащённого капиллярной колонкой HP-1, и хромато-масс-спектрометра Thermo Scientific DFS, оснащённого колонкой Trace TR-50MS.

Основными газообразными продуктами превращения метана являются водород (~60%) и этан (~29%), а также алканы C₃-C₄ ~10%, алканы C₅₊ ~1%. В небольших количествах обнаружены этилен и пропилен с суммарным содержанием ~0,6%, метанол ~0,2%.

Известно, что конверсия углеводородов под действием БР в отсутствие воды всегда сопровождается образованием депозита на поверхности электродов реактора [2]. Добавление воды в виде жидкости в реактор предотвращает этот процесс, что подтверждается ИК-спектрами отражения с поверхности высоковольтного электрода. Спектр, полученный в случае конверсии чистого метана, содержит интенсивные полосы валентных колебаний CH_n-групп, характерные для материалов из аморфного гидрогенизированного углерода [2]. При конверсии метана в присутствии воды такие полосы в спектре отражения с поверхности электродов отсутствуют, что свидетельствует о предотвращении процесса образования депозита на их поверхности.

В составе жидких продуктов идентифицированы алканы C₆-C₁₀₊, преимущественно, изомерного строения. Их суммарное содержание составляет 13,4%.

Математическое моделирование БР сопряжено с рядом трудностей, в первую очередь из-за недостатка исходных данных, например, констант скорости реакций с участием электронов, возбужденных и заряженных частиц и т.д. Поэтому на практике активно применяют упрощенные подходы, в которых БР считается однородным, а напряженность поля на разрядном промежутке постоянной [3 – 9].

Для упрощения задачи моделирования химической кинетики в БР типичную электронно-молекулярную реакцию $AB + e \xrightarrow{k_e} A + B + e$ можно условно представить в виде реакции мономолекулярного распада $AB \xrightarrow{k_{eff}} A + B$ без участия электронов. Константа скорости такой электронно-молекулярной реакции k_{eff} – эффективная константа скорости – рассчитывается по формуле:

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

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 – приведённая напряжённость электрического поля, n_0 – постоянная Лосмидта.

Выражение для оценки эффективной константы электронно-молекулярной реакции, связывает действительную константу скорости электронно-молекулярной реакции с ключевыми параметрами БР – удельной мощностью разряда $W_s \cdot f$, приведённой напряжённостью электрического поля и дрейфовой скоростью электронов.

Модель химической кинетики превращения метана в БР включает 74 реакции, набор реакций ограничен процессами с участием пентана, значения констант скорости химических реакций взяты из общедоступной базы данных [10].

Необходимые для расчётов k_{eff} значения констант скорости электронно-молекулярных реакций и дрейфовой скорости электронов получены с использованием программного пакета Bolsig+ [11], сечения рассеяния электронов молекулами метана и воды взяты из базы данных [12]. Расчет кинетики химических реакций проведен с применением программного пакета Kintecus [13] без учета растворения жидких продуктов в воде.

В результате расчётов было установлено, что расчётный состав продуктов реакции близок к экспериментальному. Для расчётной и экспериментальной конверсии метана в зависимости от его объёмного расхода также наблюдается удовлетворительное согласие.

Конверсия метана в присутствии воды протекает по радикальному механизму, рост молекулярной массы продуктов его превращения происходит преимущественно за счёт процессов с участием CH_2 радикала.

Литература

1. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. Москва: Красанд. 2011. 590 с.
2. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2002. V. 37. № 4–6. P. 129–281.
3. Kudryashov S.V. Conversion of hydrocarbon gases in dielectric barrier discharge in the presence of water // *High energy chemistry*. 2017. V. 51. № 2. P. 128–131.
4. Самойлович В.Г. Физическая химия барьерного разряда. Москва: МГУ. 1989. 174 с.
5. Indarto A. Kinetic modeling of plasma methane conversion in a dielectric barrier discharge // *Fuel Processing Technology*. 2008. V. 89. № 2. P. 214–219.
6. Goujard V. Carbon dioxide reforming of methane using a dielectric barrier discharge reactor: effect of helium dilution and kinetic model // *Plasma chemistry and plasma processing*. 2011. V. 31. № 2. P. 315–325.
7. Kovács T. Methane conversion: a case study for simplification of plasma chemistry models by the omission of charged species // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2009. V. 30. № 1. P. 207–212.
8. Istadi I. Modelling and optimization of catalytic–dielectric barrier discharge plasma reactor for methane and carbon dioxide conversion using hybrid artificial neural network—genetic algorithm technique // *Chemical engineering science*. 2007. V. 62. № 23. P. 6568–6581.
9. *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg. 1993. 421 p.
10. NIST Chemical kinetics database. <http://kinetics.nist.gov>.
11. Hagelaar G.J.M. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models // *Plasma Sources Science and Technology*. 2005. V. 14. № 4. P. 722–733.
12. Viehland database. <http://www.lxcat.net>.
13. Ianni J.C. Kintecus V5.5. 2015. <http://www.kintecus.com>.