

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОГО ОКТАНА**С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, А.Н. Очередько**

Сергей Владимирович Кудряшов, Андрей Юрьевич Рябов*, Андрей Николаевич Очередько
Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, просп. Академический, 4, Томск,
Российская Федерация, 634055
E-mail: ks@ipc.tsc.ru, andrey@ipc.tsc.ru*, andrew@ipc.tsc.ru

Представлены результаты окисления пропан-бутановой смеси в плазме барьерного разряда в присутствии жидкого октана. Наличие жидкого углеводорода на стенках плазмохимического реактора создает условия эффективного вывода продуктов окисления из разрядной зоны, что позволяет предотвратить глубокое окисление газообразных углеводородов. Превращение газо-жидкостной смеси приводит к образованию оксигената, содержащего преимущественно гидроксильные и карбонильные соединения с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и в исходных соединениях. Механизм окисления газообразных углеводородов аналогичен механизму превращения жидких углеводородов в плазме барьерного разряда. Основным первичным актом, инициирующим реакцию окисления, является образование атомарного кислорода. Диссоциация молекулы алкана может сопровождаться как отрывом атома водорода с образованием алкил радикала и атомарного водорода, так и разрывом С-С связи с появлением углеводородных фрагментов с меньшим числом атомов углерода. Изменение начальной концентрации пропан-бутановой смеси в газовой фазе с 10 до 75 об.% приводит к снижению конверсии газообразных углеводородов с 4,1 до 0,9 масс.%, а октана с 2,4 до 0,3 масс.% за один проход через реактор. Расчеты, выполненные с использованием программного комплекса Bolsig+, показывают, что снижение конверсии связано с уменьшением константы скорости диссоциации кислорода за счет снижения средней энергии электронов с 4,1 до 3,4 эВ. Предложено выражение, позволяющее оценить направление плазмохимической реакции в зависимости от начальной концентрации углеводородов в разрядном промежутке реактора, показывающее во сколько раз скорость окисления октана может быть больше или меньше скорости окисления пропан-бутановой смеси.

Ключевые слова: барьерный разряд, окисление, пропан-бутановая смесь, оксигенаты, механизм реакции, гидроксильные и карбонильные соединения

OXIDATION OF PROPANE-BUTANE MIXTURE IN DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE IN PRESENCE OF LIQUID OCTANE**S.V. Kudryashov, A.Yu. Ryabov, A.N. Ocheredko**

Sergey V. Kudryashov, Andrey Yu. Ryabov*, Andrey N. Ocheredko
Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the RAS, Academicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia
E-mail: andrey@ipc.tsc.ru*

The results of oxidation of a propane-butane mixture in a barrier discharge plasma in the presence of liquid octane are presented. The conversion of the gas-liquid mixture results in the formation of an oxygenate containing predominantly hydroxyl and carbonyl compounds with the

same number of carbon atoms in a molecule as in the starting compounds. The presence of a liquid octane film flowing down the plasma-chemical reactor walls enables an effective removal of the reaction products from the discharge zone due to dissolution of the compounds formed therein. Alkyl radicals, atomic oxygen, and hydrogen are the main active particles. The formation of both oxygenated compounds and hydrocarbons with isomeric structure occurs as a result of their further chemical transformations. The mechanism of conversion of gaseous hydrocarbons is much like that for the conversion of liquid hydrocarbons in a barrier discharge plasma. They both are carried out under similar conditions. The change in the initial concentration of the propane-butane mixture in the gas phase from 10 to 75 % wt results in a decrease in the conversion of gaseous hydrocarbons from 4.1 to 0.9 % wt, while the conversion of octane decreases from 2.4 to 0.3% wt. in one pass through the reactor. The decrease in hydrocarbon conversion is due to decrease in the rate of formation of atomic oxygen in a discharge gap of the reactor. Theoretical calculations were performed using the software package Bolsig+ for the model oxygen-propane mixture. The results of calculations show that the rate constant of oxygen dissociation increases from $1.87 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ to $6.71 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$, due to an increase in the average electron energy from 3.4 to 4.1 eV. It was found out that the mass of products formed in result of oxidation of gaseous and liquid hydrocarbons depends on the initial concentration of the starting compounds in the vapor-gas mixture. A simple expression is proposed that allows one to evaluate the preferential direction of the plasma-chemical reaction as a function of the initial concentration of hydrocarbons in a discharge gap of the reactor.

Key words: barrier discharge, oxidation, propane-butane mixture, oxygenates, reaction mechanism, hydroxyl and carbonyl compounds

Для цитирования:

Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очередыко А.Н. Окисление пропан-бутановой смеси в диэлектрическом барьерном разряде в присутствии жидкого октана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 88–92

For citation:

Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Ocheredko A.N. Oxidation of propane-butane mixture in dielectric barrier discharge in presence of liquid octane. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 3. P. 88–92

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее экономичным и перспективным путем превращения алканов является окислительная конверсия, на долю которой в современном мировом нефтехимическом производстве приходится более 50% всех производимых из природного газа химических продуктов [1]. Применение плазмы электрических разрядов для активации химических превращений позволяет преодолеть проблему высокой химической стабильности низших алканов. Основными направлениями исследований являются превращение его в водород и/или синтез-газ [2-5] и парциальное окисление до жидких кислородсодержащих соединений [6-9].

Получение оксигенатов из гомологов метана выгоднее из-за более высоких скоростей их окисления. Однако, в связи с тем, что пропан-бутановую смесь (ПБС) стали использовать преимущественно в качестве топлива, работы по изучению процессов окисления алканов C_3-C_4 в плазме электрических разрядов практически прекратились. Ранее авторами [10] была показана возможность прямого окисления пропилена в плазме барьерного

разряда (БР) с образованием оксигенатов, в том числе окиси пропилена – ценного нефтехимического продукта.

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по окислительной конверсии ПБС в плазме БР с образованием преимущественно гидроксильных и карбонильных соединений с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном углеводороде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка подробно описана в работе [10]. Исходная ПБС содержала в своем составе: метан – 0,9 об.%, этан – 2,0 об.%, пропан – 74,3 об.%, изобутан – 13,5 об.% и бутан – 9,3 об.%. Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения составляла ~ 13 кВ, частота их повторения – 400 Гц, активная мощность разряда соответствовала ~ 3 Вт. Длина разрядной зоны реактора и ее объем составляли 9 см и 5,7 см³, соответственно. Объемный расход смеси газов (ПБС и кислород) равнялся 60 см³/мин, октана – 0,1 см³/мин, давление – атмосферное. Анализ продуктов реак-

ции выполнен на хроматографе «НР 6890», оборудованном детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором, с использованием колонок «НР-PoraPlot Q» и «НР-1».

Окисление ПБС проведено в присутствии октана. Наличие жидкого углеводорода на стенках плазмохимического реактора создает условия эффективного вывода продуктов окисления из разрядной зоны, что позволяет предотвратить глубокое окисление газообразных углеводородов.

В таблице приведен состав продуктов окисления ПБС. Как видно из таблицы, образуется достаточно большой набор веществ, однако основными продуктами являются гидроксильные и карбонильные соединения пропана ~ 54 масс.%, бутана ~ 11 масс.% и изобутана ~ 16 масс.%. Помимо кислородсодержащих соединений наблюдается образование небольшого количества алканов – пентанов и гексанов.

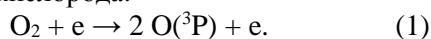
Таблица

Содержание продуктов окисления ПБС в присутствии октана: состав парогазовой смеси [ПБС] = 9,5 об.%, [O₂] = 89,8 об.%, [C₈H₁₈] = 0,7 об.%
Table. Content of products of PBM oxidation in the presence of octane: composition of the gas-vapor mixture: 9.5 vol.% for PBM, 89.8 vol.% for O₂, and 0.7 vol.% for C₈H₁₈

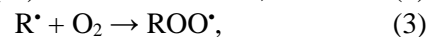
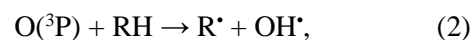
Продукт	масс. %
Этанол/Метилформиат	3,6
Ацетон/Изопропанол/Пропаналь	39,5
Метилацетат/Уксусная кислота	7,1
Изопентаны	0,4
Пропанол	12,2
н-Пентан	0,7
трет-Бутанол/Диэтиловый эфир	5,6
Изобутаналь	2,8
Бутаналь/Бутанон	2,7
втор-Бутанол/Этилацетат	3,2
Изогексаны	0,7
Изобутанол	8,1
Бутанол/н-Гексан	7,2
Другие	6,2

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим особенности механизма превращения веществ в плазме БР. Инициирование химических реакций в электрических разрядах происходит при воздействии электронов разряда на молекулы исходной смеси. Частицы, образовавшиеся на стадии разрядного инициирования реакции, участвуют в дальнейших химических превращениях с образованием стабильных продуктов.

Основным первичным актом, иницирующим реакцию окисления ПБС, является образование атомарного кислорода:

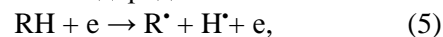


Дальнейшее протекание реакции предполагает взаимодействие с молекулой алкана (RH), а впоследствии образование перекисного радикала и соответствующих гидроксильных и карбонильных соединений:

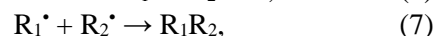
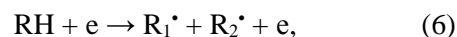


Одновременно с гидроксильными и карбонильными соединениями происходит образование изомеров пентана и гексана. Предполагается, что формирование данных соединений возможно в результате реакции рекомбинации углеводородных радикалов.

Диссоциация электронно-возбужденной молекулы алкана (RH) может сопровождаться как отрывом атома водорода с образованием алкил радикала и атомарного водорода:



так и разрывом C-C связи:



где R₁[•] и R₂[•] фрагменты молекулы алкана.

Механизм окисления ПБС в общих чертах сопоставим с механизмом окисления жидких углеводородов в БР [11].

Наряду с ПБС происходит окисление октана, состав продуктов реакции идентичен составу продуктов, образующихся при схожих условиях [10], и представлен, в основном, соответствующими гидроксильными и карбонильными соединениями. Интенсивное окисление октана в присутствии ПБС обусловлено тем, что константа скорости реакции (2) атомарного кислорода с октаном $1,7 \cdot 10^{-13}$ см³/с [12] существенно выше, чем с пропаном $9,3 \cdot 10^{-15}$ см³/с [13], бутаном $2,6 \cdot 10^{-14}$ см³/с [13] и близка к значению для изобутана $1,2 \cdot 10^{-13}$ см³/с [12].

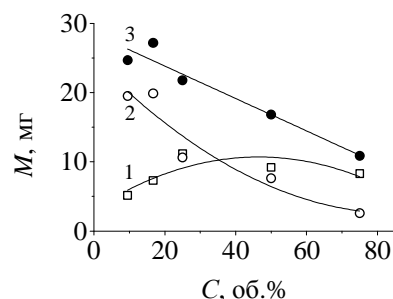


Рис. 1. Масса продуктов превращения (M): ПБС (1), октана (2) и общая (3) в зависимости от содержания ПБС в кислороде (C)

Fig. 1. Mass of the products (M) of conversion: PBM (1), octane (2), and total mass (3), depending on the content of PBM in oxygen (C)

На рис. 1 приведена масса продуктов превращения ПБС и октана в зависимости от содержания ПБС в кислороде. На рисунке видно, что при содержании ПБС в кислороде в диапазоне от 9,5 до ~ 35 об.% октан окисляется интенсивнее ПБС. При этом конверсия ПБС растет незначительно, в то время как конверсия октана снижается практически в 5 раз. Изменения массы продуктов соответствуют их конверсии в диапазоне 4,1 – 0,9 масс.% для ПБС и 2,4 – 0,3 масс.% для октана.

Запишем простое выражение, позволяющее оценить направление реакции – преимущественное окисление октана или ПБС:

$$K = \frac{k_1[C_8H_{18}][O]}{k_2[ПБС][O]} = \frac{k_1[C_8H_{18}]}{k_2[ПБС]}, \quad (8)$$

где k_1 – константа скорости реакции атомарного кислорода с октаном, k_2 – эффективная константа скорости реакции атомарного кислорода с компонентами ПБС.

$$k_2 = n_1 \cdot k_{C_3H_8} + n_2 \cdot k_{C_4H_{10}} + n_3 \cdot k_{i-C_4H_{10}}, \quad (9)$$

где $k_{C_xH_y}$ – константы скорости реакции атомарного кислорода с пропаном, бутаном и изобутаном, n_x – мольная доля компонентов в ПБС. Согласно расчетам $k_2 \approx 2,1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$.

Величина K показывает, во сколько раз скорость окисления октана может быть больше или меньше скорости окисления ПБС. При $K > 1$ преобладают продукты окисления октана, если $K < 1$ – продукты окисления ПБС. Начальная концентрация октана в данных условиях постоянна и соответствует ~ 0,7 об.%, при начальной концентрации ПБС 9,5 об. % $K = 1,4$, а для начальной концентрации ПБС 75 об.%. $K = 0,18$. Сравнение полученных значений, позволяет объяснить закономерность образования продуктов окисления ПБС и октана (рис. 1).

Увеличение содержания ПБС в кислороде приводит к снижению общей массы продуктов реакции. Это, вероятно, вызвано уменьшением скорости образования атомарного кислорода, инициирующего окисление УВ. В частности понижением константы скорости электронно-молекулярной реакции (1). На рис. 2 приведена зависимость общей массы продуктов реакции и эффективная константа скорости диссоциации кислорода от содержания ПБС в кислороде. Ее расчеты выполнены с использованием программного комплекса Volsig+ [14], модельная газовая смесь – пропан-кислород, сечения рассеяния электронов молекулами взяты из базы данных [15]. Уменьшение константы скорости диссоциации кислорода с $1,87 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ до $6,71 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$, можно объяснить снижением расчетной средней энергии электронов с 4,1 до 3,4 эВ.

Изменение константы скорости диссоциации кислорода (в 2,8 раза) хорошо согласуются с изменением массы продуктов реакции (в 2,3 раза).

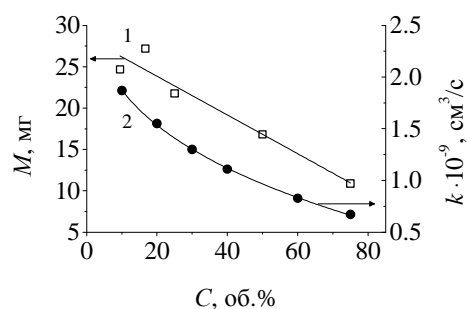


Рис. 2. Общая масса продуктов (M) окисления (1) и константа скорости диссоциации (k) кислорода (2) электронами в зависимости от содержания ПБС в кислороде (C)

Fig. 2. Total mass of oxidation products (1) and the rate constant of oxygen dissociation (2) by electrons, depending on the content of PBM in oxygen (C)

Сравнение полученных результатов с результатами парциального окисления алканов C3-C4, которое протекает при давлении от 30 кгс/см² и температуре ~ 325-375 °С [1], показывает, что наблюдается значительная фрагментация и более глубокое окисление исходного углеводорода, а основными продуктами являются метанол, ацетальдегид, формальдегид и низшие карбоновые кислоты, в значительном количестве образуются оксиды углерода. Воздействие плазмы БР на ПБС происходит в более «мягких» условия с образованием преимущественно гидроксильных и карбонильных соединений с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и в исходных углеводородах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено окисление ПБС кислородом в БР. Установлено, что основными продуктами являются гидроксильные и карбонильные соединения с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и в исходных соединениях. Добавка октана в поток смеси ПБС-О₂ обеспечивает эффективное удаление продуктов окисления газообразных алканов из зоны действия разряда и позволяет достигнуть большей селективности процесса в сравнении с литературными данными по термохимическому окислению.

Увеличение концентрации кислорода в газовой смеси с 25 до 90 об.% приводит к повышению массы образовавшихся продуктов реакции в ~ 2 раза, а конверсия ПБС изменяется с 0,9 до 4,1 масс.%.

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2017-2020 гг. Приоритетное

направление «V.44. Фундаментальные основы химии», программа «V.44.3. Химические и физико-химические процессы, структура и свойства веществ в условиях экстремального воздействия физических факторов. Механохимия».

мические процессы, структура и свойства веществ в условиях экстремального воздействия физических факторов. Механохимия».

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Арутюнов В.С.** Окислительная конверсия природного газа. М.: Красанд. 2011. 590 с.
2. **Dincer I., Acar C.** Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. 34. P. 11094. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.035.
3. **Nishida Y., Chiang H.C., Chen T.C., Konishi T., Cheng C.Z.** Hydrogen Production from Hydrocarbons Using Plasma: Effect of Discharge Pulsewidth on Decomposition. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2015. V. 43. N 10. P. 3500. DOI: 10.1109/TPS.2015.2476369.
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. V. 46. N 41. P. 415205. DOI: 10.1088/0022-3727/46/41/415205.
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. V. 32. N 6. P. 1139. DOI: 10.1007/s11090-012-9411-y.
6. **Пушкарев А.И., Сазонов Р.В.** Конверсия метана в низкотемпературной плазме. *Химия высоких энергий*. 2009. Т. 43. № 3. С. 202.
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. V. 44. P. 274011. DOI: 10.1088/0022-3727/44/27/274011.
8. **Hoeben W.F.L.M., Boekhoven W., Beckers F.J.C.M., Heesch E.J.M., Pemen A.J.M.** Partial oxidation of methane by pulsed corona discharges. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2014. V. 47. N 35. P. 355202. DOI: 10.1088/0022-3727/47/35/355202.
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. V. 18. N 2. P. 247. DOI: 10.1023/A:1021654616952.
10. **Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S.** Oxidation of Propylene with Oxygen and Air in a Barrier Discharge in the Presence of Octane. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2011. V. 31. P. 649. DOI: 10.1134/S1070427211080180.
11. **Кудряшов С.В., Рыбов А.Ю., Сироткина Е.Е., Щеголева Г.С.** Окисление углеводородов в реакторе с барьерным разрядом. *Химия высоких энергий*. 2000. Т. 34. № 2. С. 145.
12. **Cohen N., Westberg K.R.** Chemical kinetic data sheets for high-temperature reactions. Part II. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1991. V. 20. N 6. P. 1211-1267. DOI: 10.1063/1.555901.
13. **Miyoshi A., Ohmori K., Tsuchiya K., Matsui H.** Reaction rates of atomic oxygen with straight chain alkanes and fluoromethanes at high temperatures. *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 204. N 3-4. P. 241-247. DOI: 10.1016/0009-2614(93)90003-J.
14. **Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C.** Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. V. 14. N 4. P. 722-733. DOI: 10.1088/0963-0252/14/4/011.
15. Viehland database: www.lxcat.net.

Поступила в редакцию (Received) 30.10.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 05.02.2018