

УДК 544.556.1

Oxidative Conversion of Gaseous Alkanes C₃-C₄ in the Barrier Discharge Plasma

**Sergey V. Kudryashov,
Andrey Yu. Ryabov* and Andrey N. Ocheredko**
*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
4 Academichesky, Tomsk, 634055, Russia*

Received 19.12.2018, received in revised form 21.12.2018, accepted 02.02.2019

The oxidative conversion of gaseous alkanes C₃-C₄ in the barrier discharge plasma into valuable oxygenates is investigated. The process of transformation has the single stage and carried out without catalyst using and under on the temperature of environment. The main products are hydroxyl and carbonyl compounds with the amount of carbon atoms equaled to the same amount of carbon atoms in initial gaseous hydrocarbons as opposed to partial oxidation of propane and butanes with the main products of methanol, acetaldehyde, formaldehyde, lower carbon acids, and carbon oxides. To avoid the formation of deposit on the electrode surface we add vapors of liquid hydrocarbon (octane) into a gaseous hydrocarbons feedstock. The mechanism of gaseous alkanes oxidation process implying the dissociation of oxygen and alkane molecules by means of the impact of barrier discharge electron is proposed. The proposed mechanism of oxidation of gaseous hydrocarbons resembles the mechanism of oxidation of liquid alkanes. In both cases the main products (hydroxyl and carbonyl compounds) are produced due to the fact of undergoing of the disproportionation reaction of the peroxide radicals.

Keywords: barrier discharge, oxidation, gaseous alkanes, oxygenates, reaction mechanism, hydroxyl and carbonyl compounds.

Citation: Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Ocheredko A.N. Oxidative conversion of gaseous alkanes C₃-C₄ in the barrier discharge plasma, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019, 12(1), 126-135. DOI: 10.17516/1998-2836-0112.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: Andrey@ipc.tsc.ru

Окислительная конверсия газообразных алканов C₃-C₄ в плазме барьерного разряда

С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, А.Н. Очередыко
Институт химии нефти СО РАН
Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 4

Исследована окислительная конверсия газообразных алканов C₃-C₄ в плазме барьерного разряда в ценные оксигенаты. Процесс протекает в одну стадию без использования катализаторов и при температуре окружающей среды. Основными продуктами окисления являются гидроксильные и карбонильные соединения с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и в исходных соединениях, в отличие от процессов парциального окисления пропана и бутанов, где преимущественно образуются метанол, ацетальдегид, формальдегид, низшие карбоновые кислоты и оксиды углерода. Высокая селективность окисления обеспечивается подавлением процесса образования отложений на поверхности электродов реактора добавкой жидкого n-октана к потоку углеводородных газов. Рассмотрен механизм плазмохимического окисления газообразных алканов. Иницирование реакции включает в себя диссоциацию молекул кислорода и алкана под действием электронов разряда. Окисление углеводородных газов протекает по схожему с жидкими алканами механизму. В обоих случаях образование гидроксильных и карбонильных соединений происходит в результате диспропорционирования перекисных радикалов.

Ключевые слова: барьерный разряд, окисление, газообразные алканы, оксигенаты, механизм реакции, гидроксильные и карбонильные соединения.

Введение

В настоящее время доля природного газа в мировом энергобалансе возрастает с каждым годом, поэтому поиск новых и усовершенствование существующих способов его переработки остаются актуальной задачей [1-3].

Наряду с традиционными термохимическими активно развиваются и методы нетермической активации физико-химических превращений углеводородов на основе экстремального воздействия физических факторов, например низкотемпературной плазмы. Применение методов нетермической активации позволяет интенсивнее воздействовать на молекулы исходной смеси за счет возбуждения большего числа внутренних степеней свободы. В результате протекают процессы, которые невозможно или крайне затруднительно осуществить с использованием термохимических методов, существенно расширяется спектр превращений и способы управления [4, 7, 9].

В литературе имеется достаточное количество работ по конверсии метана (основного компонента природного и попутного нефтяного газов) с использованием электрических разрядов. Основными направлениями исследований признаны окислительная конверсия в синтез-газ

[5, 6] и парциальное окисление до жидких кислородсодержащих соединений, среди которых метанол наиболее желанный продукт [6-11].

Необходимо отметить, что метан является приоритетным объектом исследования и для классических автотермических и термokatалитических процессов окисления. При этом получение оксигенатов из гомологов метана, например пропана и бутана, выгоднее из-за более высоких скоростей окисления. Однако в связи с тем, что пропан-бутановую смесь (ПБС) стали использовать преимущественно в качестве топлива, работы по созданию процессов окисления алканов C₃-C₄ практически прекратились [3]. Вероятно, методы окислительной конверсии газообразных гомологов метана в плазме электрических разрядов активно не разрабатывались по этой же причине.

Ранее авторами [12] была показана возможность окисления жидких углеводородов C₅-C₈ в плазме барьерного разряда (БР) 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, что позволяет предотвратить глубокое окисление газообразных углеводородов и подавить процессы образования отложений на поверхности электродов реактора. Предполагалось, что окисление алканов C₃-C₄ в аналогичных условиях приведет к похожим результатам – получению ценных полупродуктов для основного органического и нефтехимического синтеза.

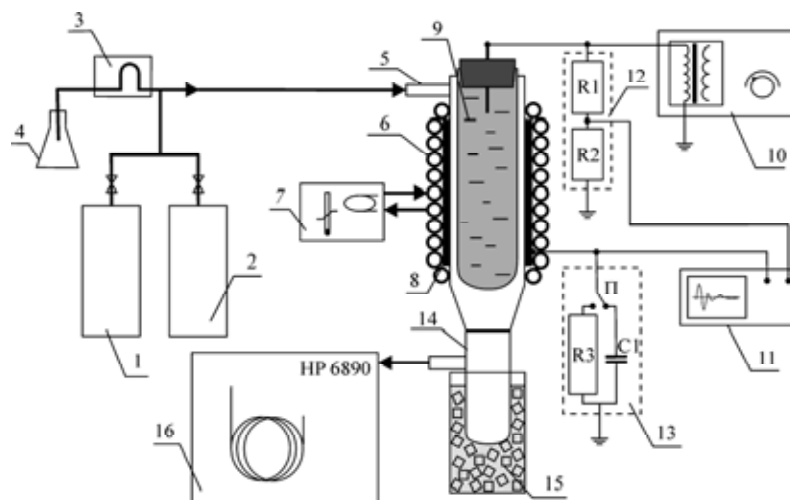
В настоящей работе приведены результаты экспериментов по совместному окислению газообразных алканов C₃-C₄ и в плазме БР с образованием преимущественно гидроксильных и карбонильных соединений с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном углеводороде.

Экспериментальная часть

Окисление газообразных алканов C₃-C₄ в плазме БР проведено на примере пропан-бутановой смеси (ПБС). Использование *n*-октана обусловлено низким содержанием его паров в исходной газовой смеси, а также полным хроматографическим разделением с продуктами ПБС. 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.%.

Эксперименты проведены на установке, схематически изображенной на рис. 1. Проточный газоразрядный реактор выполнен из пирексового стекла. Система электродов состояла из коаксиально расположенных внешнего заземленного и внутреннего высоковольтного электродов. Величина разрядного промежутка между диэлектрическими барьерами равнялась 1 мм. Длина разрядной зоны реактора и ее объем составляли 10 см и 7.85 см³ соответственно. Объемный расход исходной газовой смеси (ПБС и кислорода) равнялся 60 см³/мин, жидкого углеводорода – 0.1 см³/мин. Разряд возбуждался генератором с амплитудой высоковольтных импульсов напряжения ~13 кВ, частота их повторения составляла 400 Гц, активная мощность разряда рассчитывалась по методике [13] и соответствовала ~2.5 Вт. Параметры разряда контролировались с помощью цифрового осциллографа Tektronix TDS 380.

На термостатируемых до 10 °С стенках реактора происходила конденсация паров *n*-октана. Образовавшийся конденсат с растворенными в нем продуктами окисления стекал в



1 – баллон с углеводородным газом, 2 – баллон с кислородом, 3 – перистальтический насос, 4 – емкость с жидким углеводородом, 5 – плазмохимический реактор, 6 – охлаждение реактора, 7 – термостат, 8 – заземленный электрод, 9 – высоковольтный электрод (насыщенный раствор NaCl), 10 – генератор высоковольтных импульсов напряжения, 11 – цифровой осциллограф, 12, 13 – делитель напряжения и емкостной шунт, 14 – приемник образующихся продуктов, 15 – охлаждающая смесь ($T = -10\text{--}16\text{ }^{\circ}\text{C}$), 16 – газовый хроматограф

Рис. 1. Установка для превращения газообразных углеводородов в плазме БР в присутствии жидкого углеводорода

Fig. 1. Setup for the conversion of gaseous hydrocarbons in the barrier discharge plasma in the presence of a liquid hydrocarbon

виде пленки вниз по стенкам реактора в приемник, охлаждаемый до минус $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ смесью хлорида натрия и льда. Анализ продуктов окисления ПБС, растворенных в *n*-октане, выполнен с использованием газового хроматографа «HP 6890», оборудованного детектором по теплопроводности, пламенно-ионизационным детектором и капиллярными колонками «HP-PoraPlot Q» и «HP-1».

Расчет конверсии УВ (X , % мас.) осуществлялся по формуле

$$X = \frac{M_{\text{прод.}}}{M} \times 100\%, \quad (1)$$

где $M_{\text{прод.}}$ – масса продуктов реакции; M – масса УВ, прошедшего через реактор.

Содержание продуктов реакции в послереакционной смеси (S , % мас.) определено по выражению

$$S = \frac{M_i}{M_{\text{прод.}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где M_i – масса i -того продукта реакции; $M_{\text{прод.}}$ – масса продуктов реакции.

В табл. 1 приведен состав продуктов окисления ПБС. Как видим, образуется достаточно большой набор продуктов. Кислородсодержащие соединения составляют $\sim 98\%$ мас. от общей массы продуктов реакции и представлены преимущественно гидроксильными и карбонильными

Таблица 1. Содержание продуктов окисления ПБС в присутствии *n*-октана: состав исходной парогазовой смеси [ПБС] = 9.5 об.%, [O₂] = 89.8 об.%, [C₈H₁₈] = 0.7 об.%

Table 1. 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

Содержание	масс. %
Этанол/Метилформиат	3.6
Ацетон/Изопропанол/Пропаналь	39.5
Метилацетат	7.1
Изопентаны	0.4
Пропанол	12.2
<i>n</i> -Пентан	0.7
трет-Бутанол	5.6
Изобутаналь	2.8
Бутаналь/Бутанон	2.7
втор-Бутанол/Этилацетат	3.2
Изогексаны	0.7
Изобутанол	8.1
Бутанол/ <i>n</i> -Гексан	7.2
Другие	6.2
Конверсия ПБС	4.1
Конверсия C ₈ H ₁₈	2.4

ми соединениями. Сложный состав послереакционной смеси не позволил точно определить содержание некоторых ее компонентов. Это связано с близкими значениями времен удерживания веществ в хроматографической колонке, например ацетона, изопропанола и пропаноля.

В целом, основными продуктами превращения ПБС являются продукты окисления пропана ~ 54 % мас., на продукты окисления бутана и изобутана приходится ~ 11 и 16 % мас., что приблизительно соответствует их содержанию в исходной смеси. Помимо кислородсодержащих соединений наблюдается образование небольшого количества пентанов и гексанов, преимущественно изомерного строения.

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 [14]:



Дальнейшее протекание реакции предполагает взаимодействие с молекулой алкана (RH) с образованием алкильного и гидроксильного радикалов [15], а впоследствии обра-

зование перекисного радикала и соответствующих гидроксильных и карбонильных соединений:

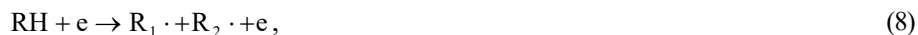


Одновременно с гидроксильными и карбонильными соединениями происходит образование пентанов и гексанов. Предполагается, что формирование данных соединений возможно в результате реакции рекомбинации углеводородных радикалов.

Диссоциация электронно-возбужденной молекулы алкана 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; RR₁ – молекула углеводорода.

Механизм окисления газообразных алканов в общих чертах сопоставим с механизмом окисления жидких углеводородов в БР [16]. В обоих случаях образование основных продуктов реакции – соответствующих гидроксильных и карбонильных соединений – происходит в результате диспропорционирования перекисных радикалов по реакции (6).

Одновременно с ПБС происходит окисление *n*-октана, состав продуктов реакции идентичен составу продуктов, образующихся при схожих условиях [12, 16], и представлен, в основном, соответствующими гидроксильными и карбонильными соединениями. Интенсивное окисление *n*-октана в присутствии ПБС обусловлено тем, что константа скорости реакции (4) атомарного кислорода с октаном 1.7×10^{-13} см³/с [17] существенно выше, чем с пропаном 9.3×10^{-15} см³/с [18], бутаном 2.6×10^{-14} см³/с [18], и близка к значению для изобутана 1.2×10^{-13} см³/с [17].

На рис. 2 приведена масса продуктов превращения ПБС и *n*-октана в зависимости от содержания ПБС в кислороде. При содержании ПБС в кислороде от 9.5 до ~ 35 об.% *n*-октан окисляется интенсивнее ПБС. При этом конверсия ПБС растет незначительно, в то время как конверсия октана снижается практически в 5 раз. Изменение массы продуктов соответствуют их конверсии в диапазоне 4.1 – 0.9 мас.% для ПБС и 2.4 – 0.3 мас.% для октана.

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 (4). На рис. 2 приведена зависимость общей массы продуктов реакции и эффективная константа скорости диссоциации кислорода ($k_{эфф.}$) от содержания ПБС в кислороде. Ее расчеты выполнены с использованием программного комплекса Bolsig+ [19], модельная газовая смесь – пропан-кислород, сечения рассеяния электронов молекулами взяты из

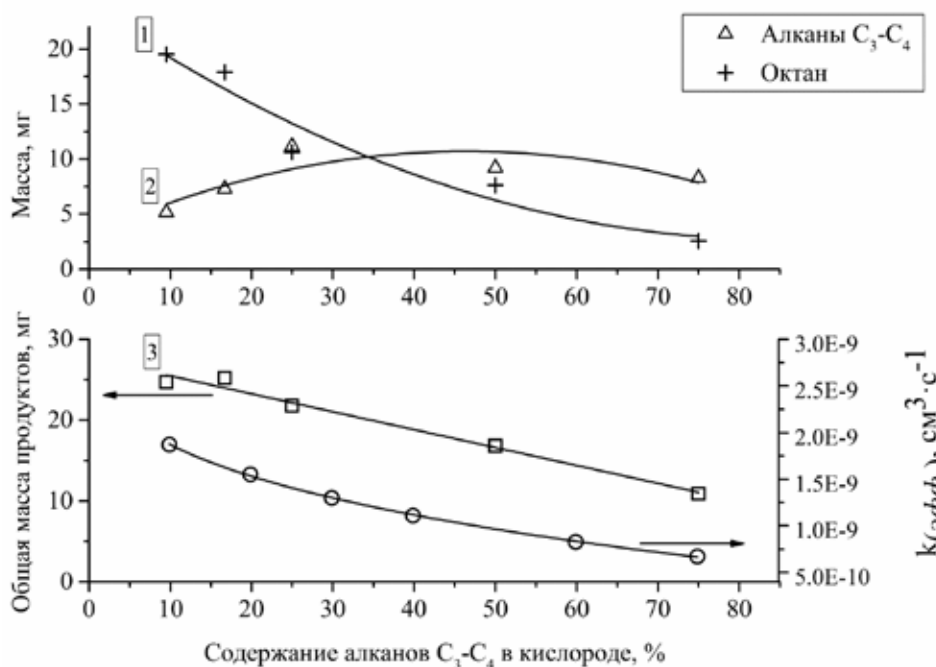


Рис. 2. Масса продуктов превращения октана (1), ПБС (2) и общая (3), а также эффективная константа скорости диссоциации кислорода ($k_{эфф.}$) в зависимости от содержания ПБС в кислороде

Fig. 2. Weight of the products of octane and propane-butane mixture (PBM) conversion, total weight of products, and the effective velocity constant of oxygen dissociation ($k_{эфф.}$) vs PBM concentration in the mixture with oxygen

базы данных [20]. Уменьшение константы скорости диссоциации кислорода с $1.87 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ до $6.71 \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ можно объяснить снижением расчетной средней энергии электронов с 4.1 до 3.4 эВ. Изменение константы скорости диссоциации кислорода (в 2.8 раза) хорошо согласуется с изменением массы продуктов реакции (в 2.3 раза).

Сравнение полученных данных с результатами работ по парциальному окислению природного газа [3] показывает, что превращение алканов C₃-C₄ обычно проводят при давлении от 30 атм и температуре ~325–375 °С. В этих условиях основными продуктами являются метанол, ацетальдегид, формальдегид и низшие карбоновые кислоты, в значительном количестве образуются оксиды углерода. Под действием БР образуются преимущественно гидроксильные и карбонильные соединения с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и в исходных соединениях. Таким образом, в БР создаются более «мягкие» условия, способствующие протеканию реакции окисления по «низкотемпературному» механизму с достаточно высокой скоростью, что позволяет получать спирты C₃-C₄ в одну стадию, тогда как в промышленности это многостадийный каталитический процесс [3].

Отличительной особенностью окисления смесей газообразных УВ в БР от процессов парциального окисления является отсутствие эффекта промотирования реакции и связанного с ним так называемого выгорания углеводородов [3]. Эффект промотирования – увеличение скорости трудноокисляемого углеводорода за счет добавки легкоокисляемого. Например, добавка этана или пропана в смесь с метаном значительно увеличивает скорость его окисления и сни-

жает температуру реакции. В такой смеси вначале окисляется менее стабильный углеводород, что называется выгоранием.

Также существенным отличием окислительной конверсии газообразных алканов в БР от парциального окисления является отсутствие влияния концентрации кислорода в исходной смеси на селективность образования продуктов. В первую очередь, это обусловлено различием в механизмах парциального окисления алканов и в БР, а именно короткой длиной цепи реакции в БР.

Конверсия пропана и бутанов при парциальном окислении в полезные продукты составляет ~15-20 %. Это выше, чем, например, при окислении ПБС в БР ~ 4,1 %. Однако конверсия может быть больше за счет увеличения активной мощности БР.

Заключение

Предложен новый подход для проведения плазмохимического окисления алканов C₃-C₄ в БР до ценных соединений – оксигенатов. Процесс протекает в одну стадию без использования катализаторов и при температуре окружающей среды.

Основными продуктами окисления являются гидроксильные и карбонильные соединения с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и в исходных соединениях, в отличие от процессов парциального окисления пропана и бутанов, где основными продуктами выступают метанол, ацетальдегид, формальдегид, низшие карбоновые кислоты и оксиды углерода. Высокая селективность окисления обеспечивается подавлением процесса образования отложений на поверхности электродов реактора добавкой жидкого *n*-алкана к потоку углеводородных газов.

Предложен механизм плазмохимического окисления газообразных алканов в плазме БР. Инициирование реакции включает в себя диссоциацию молекул кислорода и алкана под действием электронного удара. Окисление углеводородных газов протекает по схожему с жидкими алканами механизму, в обоих случаях образование гидроксильных и карбонильных соединений происходит в результате диспропорционирования перекисных радикалов.

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. 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. Арутюнов В.С., Крылов О.В. *Окислительные превращения метана*. М.: Наука, 1998. 361 с. [Arutyunov V.S., Krylov O.V. *The oxidative transformations of methane*. Moscow: Nauka, 1998. 361 p. (in Russ.)]
2. Usachev N.Ya., Kharlamov V.V., Belanova E.P., Starostina T.S. Krukovskii I.M. Oxidative processing of light alkanes: State-of-the-art and prospects. *Russian Journal of General Chemistry* 2009, Vol. 79(6), P. 1252–1263.

3. Арутюнов В.С. *Окислительная конверсия природного газа*. М.: Красанд, 2011. 590 с. [Arutyunov V.S. *The oxidative conversion of natural gas*. М., Krasand, 2011. 590 p. (in Russ.)]
4. Fridman A. *Plasma Chemistry*. New York: Cambridge University Press, 2008. 978 p.
5. 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(41), P. 415205.
6. 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(6), P. 1139.
7. Nozaki T., Okazaki K. Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications. *Catalysis Today* 2013. Vol. 211, P. 29–38.
8. Pushkarev A.I., Zhu A.M., Li X.S., Sazonov R.V. Methane conversion in low-temperature plasma. *High Energy Chemistry* 2009. Vol. 43(3), P. 156–162.
9. 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, P. 274011.
10. 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. Vol. 47(35), P. 355202.
11. 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(2), P. 247.
12. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Сироткина Е.Е., Щеголева Г.С. Окисление углеводородов в реакторе с барьерным разрядом. *Химия высоких энергий* 2000. Т. 34(2), С. 112-145. [Kudryashov S.V., Shchegoleva G.S., Sirotkina E.E., Ryabov A.Yu. Oxidation of hydrocarbons in a barrier discharge reactor. *High Energy Chemistry* 2000. Vol. 34(2), P. 112–115 (in Russ.)]
13. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G. A new approach to the non-oxidative conversion of gaseous alkanes in a barrier discharge and features of the reaction mechanism. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. Vol. 49, P. 025205.
14. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. *Физическая химия барьерного разряда*, М.: МГУ, 1989. 174 с. [Samoylovich V.G., Gibalov V.I., Kozlov K.V. *The physical chemistry of barrier discharge*. Moscow: MSU, 1989. 174 p. (in Russ.)].
15. Herron J.T., Huie R.E. Rate Constants for the Reaction of Atomic Oxygen O(3P) with Organic Compounds in the Gas Phase. *J. Phys. and Chem. Ref. Data.* 1973. Vol. 2(3), P. 467–518.
16. 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 Chem. Plasma Process* 2011. Vol. 31, P. 649.
17. Cohen N., Westberg K.R. Chemical kinetic data sheets for high-temperature reactions. Part II, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1991. Vol. 20(6), P. 1211-1267.
18. 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. Vol. 204(3-4), P. 241–247.

19. 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. Vol. 14(4), P. 722–733.

20. Viehland database: www.lxcat.net.