

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ АЛКАНОВ C₁-C₄ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

А.Н. Очередыко, С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов

Научный руководитель: ст. науч. сотр. С.В. Кудряшов

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

Доля природных газов, в том числе и попутного нефтяного газов (ПНГ), в мировом энергобалансе возрастает с каждым годом, поэтому прилагаются значительные усилия для разработки новых эффективных методов их переработки. Несмотря на то, что в последнее время в России наблюдается снижение темпов добычи природного газа, доля ПНГ в нём возрастает [18]. Поэтому поиск способов его переработки в условиях месторождения является актуальной задачей [13]. Переработка метан-бутановой фракции в месте добычи нецелесообразна, поэтому её используют для поддержания пластового давления. Однако в такой ситуации весьма полезными методами переработки C₁-C₄-фракции ПНГ в ценные продукты прямо на месторождении могут оказаться плазмохимические, одной из целью которых является получение жидких продуктов [2, 5, 8]. Эти методы реализуются при атмосферном давлении и температуре окружающей среды, предварительная подготовка сырья, использование катализаторов не требуется, а процесс осуществляется в проточном режиме в одну стадию [2, 4, 7, 8, 11, 12, 13, 17].

Плазмохимические методы превращения метана главным образом сфокусированы на двух направлениях: конверсия в синтез-газ (сырьё для процесса Фишера-Тропша) и прямая конверсия в жидкие углеводороды, преимущественно в метанол [1, 2, 4 – 13, 15, 17]. Большинство работ по получению углеводородов C₂₊ из метана выполнено с применением барьерного (БР) и коронного разрядов [13]. Литературные данные о получении жидких углеводородов из метана в БР практически отсутствуют. Вероятно, это связано с тем, что конверсия газа сопровождается распространённым в плазмохимии образованием депозита на поверхности электродов реактора, в формировании которого в том числе участвуют и жидкие углеводороды, образующиеся в ходе реакции.

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по конверсии углеводородных газов в жидкие углеводороды под действием плазмы БР в присутствии воды. Использование воды позволяет добиться снижения интенсивности процесса образования депозита на поверхности электродов реактора. Выбор воды обусловлен её большей устойчивостью к деструкции под действием БР по сравнению с жидкими углеводородами, а продукты реакции с её участием легко идентифицировать.

В результате экспериментов показано, что конверсия индивидуальных углеводородов увеличивается от метана к н-бутану с 9,5 до 12,8 %. Это соответствует энергозатратам на превращение исходного углеводорода от ~ 46 до 35 эВ·молекула⁻¹. Энергозатраты на превращение метана в БР не противоречат литературным данным, находящимся в диапазоне от 38 до 58 эВ·молекула⁻¹ [13]. К сожалению, данных по энергозатратам на превращение пропана и н-бутана в БР в литературе не найдено.

Основными газообразными продуктами превращения метана являются водород и этан, а также алканы C₃-C₄ ~ 10 %, алканы C₅₊ ~ 1 % (таблица). В небольших количествах обнаружены этилен и пропилен с суммарным содержанием ~ 0,6 %, метанол. В случае превращения пропана и н-бутана набор продуктов практически остаётся прежним, но существенно изменяется состав смеси – наблюдается существенный рост селективности образования алканов C₃₊ до ~ 14 и 24 % для пропана и н-бутана, соответственно.

Таблица

Состав продуктов, конверсия, энергозатраты на обработку C₁-C₄-углеводородов в БР

Продукт	Селективность, % мол.			
	CH ₄	CH ₄ -H ₂ O	C ₃ H ₈ -H ₂ O	C ₄ H ₁₀ -H ₂ O
H ₂	60,4	60,6	29,1	21,4
CH ₄	—	—	20,3	9,9
C ₂ H ₄	3,3	0,5	15,4	17,8
C ₂ H ₆	24,6	28,9	13,1	11,4
C ₃ H ₆	0,5	0,1	—	5,8
C ₃ H ₈	7,8	5,5	—	5,4
i-C ₄ H ₁₀	1,0	1,0	4,1	4,2
n-C ₄ H ₁₀	1,6	2,3	4,0	—
Алканы C ₅₊	0,8	0,9	14,0	24,1
CH ₃ OH	—	0,2	—	—
Конверсия, % мол.	9,7	9,5	10,3	12,8
Энергозатраты, эВ молекула ⁻¹	46,0	46,1	43,3	34,9

Смесь образующихся жидких углеводородов C₅₊, растворенных в воде, проанализирована с применением метода микроэкстракции [3]. Идентификация компонентов микроэкстракта выполнена с применением хромато-масс-спектрометра Thermo Scientific DFS, оснащенного колонкой Trace TR-50MS. В составе микроэкстрактов обнаружены алканы C₆-C₁₀₊, преимущественно изомерного строения, в следовых количествах найдены олефины. Суммарное содержание жидких углеводородов в составе продуктов реакции увеличивается с ростом молекулярной массы исходного газа и составляет 13,4 % для метана, 26 % для пропана и 36,6 % для н-бутана.

В случае превращения метана основными компонентами микроэкстракта являются смеси изомеров гексана

(~ 22 %) и гептана (~ 28 %), суммарное содержание углеводородов C_8-C_{10+} составляет ~ 50 %. С увеличением молекулярной массы исходного алкана доля углеводородов C_8-C_{10+} в составе микроэкстракта возрастает: для пропана она достигает ~ 74 %, для н-бутана ~ 80 %.

Известно, что конверсия углеводородов под действием БР в отсутствие воды всегда сопровождается образованием депозита на поверхности электродов реактора [15, 16]. Однако добавление воды ингибирует этот процесс, что подтверждается ИК-спектрами отражения с поверхности высоковольтного электрода. Спектр, полученный в случае конверсии чистого метана, содержит интенсивные полосы валентных колебаний $C-H$ групп, характерные для материалов из аморфного гидрогенизированного углерода [14]. При конверсии метана в присутствии воды такие полосы в спектре отражения с поверхности электродов отсутствуют, что свидетельствует о снижении интенсивности процесса образования депозита на их поверхности. Добавка воды в виде жидкости позволяет «закрыть» поверхность стенок реактора от конденсации на них продуктов реакции, а жидкие углеводороды, образующиеся в процессе превращения газов, смываются водой, что позволяет исключить возможное повторное воздействие плазмы разряда на них.

Таким образом, конверсия углеводородов C_1-C_4 в условиях плазмы БР сопровождается образованием жидких углеводородов. Использование воды позволяет избежать нежелательного образования депозита на поверхности электродов реактора. Образующиеся жидкие углеводороды имеют схожий набор во всех случаях, в основном представленный C_6-C_{10+} -алканами изомерного строения. Суммарное содержание жидких углеводородов в составе продуктов реакции составляет для метана – 13,4 %, пропана – 26 % и н-бутана – 36,6 %. Добавка к метану пропана или бутана в количестве 10 % приводит к увеличению содержания жидкой части в продуктах. Полученные результаты обосновывают перспективность применения плазмохимии для получения жидких углеводородов из природных газов в условиях их добычи.

Литература

1. Belmonte T., Arnoult G., Henrion G., Gries T. Nanoscience with non-equilibrium plasmas at atmospheric pressure // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011. – V. 36. – I. 44. – P. 363001.
2. Hoebein W., Boekhoven W. Partial oxidation of methane by pulsed corona discharges // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014. – V. 35. – I. 47. – P. 355202.
3. Пина А.А., Рыбов А. Ю., Чуикин А. В., Великов, А. А. A new method of the solid-phase microextraction of organic compounds from water using a centrifuge // *Journal of Analytical Chemistry*, 2015. – V. 2. – I. 70. – P. 125–129.
4. Indarto A., Coowanitwong N., Choi, J.-W., Lee H., Song H.-K. Kinetic modeling of plasma methane conversion in a dielectric barrier discharge // *Fuel Processing Technology*, 2008. – V. 2. – I. 89. – P. 214–219.
5. Istadi A. Co-generation of synthesis gas and C2+ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review // *Fuel*, 2006. – V. 5–6. I. 85. – P. 577–592.
6. Jo S., Kim T. Lee D.-H., Kang W.-S., Song Y.-H. Effect of the Electric Conductivity of a Catalyst on Methane Activation in a Dielectric Barrier Discharge Reactor // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013. – V. 1. – I. 34. – P. 175–186.
7. Kobayashi K., Kulinich S. A., Ito T. Methane conversion in surface- and volume-type dielectric barrier discharges generated in the presence of metal-mesh electrodes // *Journal of Applied Physics*, 2014. – V. 12. – I. 116. – P. 123301.
8. Lü J., Li Z. Conversion of natural gas to C2 hydrocarbons via cold plasma technology // *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010. – V. 4. – I. 19. – P. 375–379.
9. Nozaki T., Goujard V., Yuzawa S., Moriyama S., Ağıral A., Okazaki K. Selective conversion of methane to synthetic fuels using dielectric barrier discharge contacting liquid film // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011. – V. 27. – I. 44. – P. 274010.
10. Nozaki T., Okazaki K. Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications // *Catalysis Today*, 2013. – V. 211. – P. 29–38.
11. Oshima K., Shinagawa T., Sekine Y. Methane Conversion Assisted by Plasma or Electric Field // *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2013. – V. 1. – I. 56. – P. 11–21.
12. Petitpas G., Rollier, J.-D., Darmon A., Gonzalez-Aguilar J., Metkemeijer R., Fulcheri L. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. – V. 14. – I. 32. – P. 2848–2867.
13. Pushkarev A.I., Zhu A.-M., Li X.-S., Sazonov R. V. Methane conversion in low-temperature plasma // *High Energy Chemistry*, 2009. – V. 3. – I. 43. – P. 156–162.
14. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Materials science and engineering: R: Reports*. – 2002. – V. 37. – P. 129–281.
15. Scarduelli G., Guella G. Mancini I., Dilecce G., De Benedictis S., Tosi P. Methane Oligomerization in a Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure // *Plasma Processes and Polymers*, 2009. – V. 1. – I. 6. – P. 27–33.
16. Tatarova E., Bundaleska N., Sarrette J. Ph., Ferreira C.M. Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly // *Plasma Sources Science and Technology*, 2014. – V. 6. – I. 23. – P. 63002.
17. Zhang K., Eliasson B., Kogelschatz U. Direct Conversion of Greenhouse Gases to Synthesis Gas and C4 Hydrocarbons over Zeolite HY Promoted by a Dielectric-Barrier Discharge // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002. – V. 6 – I. 41. – P. 1462–1468.
18. Минэнерго России: [сайт]. URL: <http://minenergo.gov.ru/node/1215> (дата обращения: 27.12.2016).