



Прямая плазмохимическая конверсия метана в метанол (обзор)

В. А. Панов, А. Г. Абрамов, А. В. Угрюмов

Интерес к одностадийной конверсии метана, составляющего большую часть в составе природного газа, сохраняется уже многие годы и десятилетия. Одним из активно развивающихся направлений является плазмохимическая конверсия метана в метанол. За это время были предложены разнообразные лабораторные конструкции реакторов, преимущественно барьерного типа разряда, исследовано влияние температуры, давления, расходов, энергозатрат и других параметров в реакторе на эффективность процесса, выраженную в степени конверсии метана, селективности по метанолу, выходе метанола и удельном энергозатрате на единицу полезного продукта. В данном обзоре приводятся основные результаты, полученные авторами по всему миру за последние 30 лет как в экспериментальных, так и в численных исследованиях процесса получения метанола из метана в одностадийных процессах.

Ключевые слова: конверсия метана, метанол, плазмохимическая конверсия, химическая кинетика, моделирование, барьерный разряд, электронный пучок.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-6-534-576

Введение

В настоящее время в связи с необходимостью вовлечения в промышленную разработку малодобитных и удаленных источников природного газа дорогостоящие традиционные технологии трубопроводной транспортировки становятся экономически неприемлемыми. В связи с этим актуальной задачей является переработка газа в более легко транспортируемые жидкие продукты с добавленной стоимостью на местах добычи газа. Решение этой

задачи позволило бы также решить проблему утилизации попутных нефтяных газов, ныне сжигаемых или выбрасываемых в атмосферу.

Все известные на данный момент отработанные крупнотоннажные технологии получения химических органических продуктов из природного газа и его главного компонента метана основаны на двухстадийном процессе, первая стадия которого заключается в конверсии природного газа в синтез-газ (смесь оксида углерода и водорода) при температурах, близких к 1000 °С. Сложность данного процесса, его высокая энерго- и капиталоемкость приводят к тому, что на эту стадию приходится до 70 % всех затрат на получение конечных продуктов [1]. Вторая стадия – получение органических продуктов из синтез-газа (синтез Фишера Тропша) – помимо повышенной температуры (300–350 °С) требует повышенного давления (2–3 МПа), а также использования катализаторов. Все это делает существующие крупнотоннажные технологии неприемлемыми для решения обозначенной выше задачи.

Панов Владислав Александрович¹, с.н.с., к.ф.-м.н.
E-mail: panovvladislav@ihed.ras.ru
Абрамов Артем Григорьевич², рук. проекта, к.х.н.
Угрюмов Александр Валерьевич², старший вице-президент по научно-технической деятельности, к.т.н.
¹ ОИВТ РАН.
Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2.
² АО «ТВЭЛ».
Россия, 119017, Москва, ул. Большая Ордынка, 24.

Статья поступила в редакцию 02 ноября 2022 г.

© Панов В. А., Абрамов А. Г., Угрюмов А. В., 2022

Для ее решения нужны более простые и экономичные малотоннажные технологии, использующие оборудование, легко демонтируемое и перемещаемое в другое место при истощении месторождения.

Разработка таких технологий ведется в двух направлениях: создание более эффективных и менее сложных процессов конверсии природного газа в синтезгаз (мембранные процессы, процессы с использованием многоканальных реакторов, окисление метана при миллисекундных временах контакта с катализатором, процессы на основе фильтрационно-горения, матричная конверсия углеводородов и другие) и создание более простых технологий GTL (gas to liquid) прямой, не требующей получения синтез-газа, конверсии метана в ценные органические продукты, среди которых: прямое парциальное окисление в оксигенаты, селективный оксикрекинг тяжелых компонентов C_3 – C_7 попутных нефтяных газов с получением газомоторного топлива с высоким метановым индексом, парциальное окисление или оксикрекинг углеводородов с последующим карбонилированием и/или олигомеризацией продуктов, окислительная конденсация метана в этан и этилен, галоидирование и оксигалоидирование метана, каталитическая ароматизация метана.

Одним из ценных органических продуктов конверсии метана является метанол, широко востребованный в различных отраслях промышленности как сырье при производстве метилметакрилата, уксусной кислоты, формальдегида, метил-трет-бутилового эфира, метил- и винилацетатов, как растворитель при производстве клеев, красок, как топливо для транспорта, в том числе в смеси с обычным бензином, в топливных элементах для производства электроэнергии, в качестве ингибитора гидратирования в газопроводах.

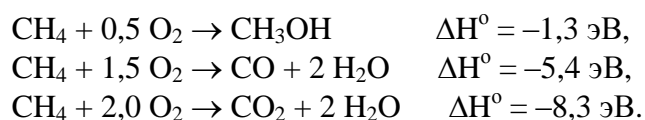
Прямая конверсия метана в метанол, позволяющая решить одновременно проблему переработки метана на месте в востребованный продукт с добавленной стоимостью, а также избежать при этом дорогостоящей стадии получения синтез-газа — желательная альтернатива используемым в настоящее время промышленным технологиям.

В литературе имеются данные о следующих методах прямой конверсии метана в метанол:

- гомогенное газофазное парциальное окисление;
- каталитические методы (гомогенный катализ в растворе, гетерогенный катализ, биокатализ с использованием ферментов, фотокатализ);
- плазменные методы;
- сверхкритическое водное окисление;
- мембранные технологии (биотехнологии).

Достоинства и недостатки каждого из этих методов достаточно подробно описаны в [2] (Srivastava2021).

Сложность процесса прямого окисления метана в метанол связана с двумя проблемами: стабильностью молекулы метана, имеющей пирамидальную структуру с четырьмя связями C–H (энергия связи 4,55 эВ), а также большей, чем у метанола, стабильностью молекул CO и CO₂, являющихся продуктами более глубокого окисления метана:



То есть, с одной стороны, для преодоления высоких энергий активации метана нужно создать жесткие условия, а с другой — остановить процесс окисления на нужной стадии. Из описанных методов наиболее привлекательным является метод парциального окисления метана в метанол с помощью низкотемпературной плазмы, неравновесный характер которой (кинетическая энергия электронов гораздо выше, чем у тяжелых частиц), делает возможным осуществление термодинамически невыгодных химических реакций при низких температурах. Для плазменной конверсии метана в метанол используются следующие типы низкотемпературной плазмы: плазма диэлектрического барьерного разряда, тлеющего разряда, коронного разряда, микроволновая, радиочастотная, микроструйная, электроннопучковая плазма. В данном обзоре представлены данные по плазменному парциальному окислению метана в метанол, опубликованные за последние 30 лет.

В первом разделе описываются параметры, которые авторы используют для представления своих результатов исследования процесса конверсии. Во втором разделе при-

ведена информация об экспериментальных конструкциях ректоров. В третьем разделе проанализировано влияние отдельных параметров на процесс конверсии. В четвертом разделе описано влияние дополнительного использования катализаторов на эффективность конверсии. В пятом разделе приведена информация о существующих моделях плазмохимических реакций. В заключении подведены итоги и сформулированы возможные дальнейшие направления исследований.

1. Параметры, характеризующие процесс конверсии

Процесс плазмохимической конверсии метана в метанол характеризуется большим набором разнообразных параметров, цель которых – дать представление о процессе с разных сторон. Среди них можно выделить две группы параметров: первые – описывают эффективность процесса с точки зрения технологического применения, цель вторых – дать фундаментальное представление о процессе.

К первой группе относятся такие параметры, как степень конверсии метана C , селективность метанола S и выход метанола Y , а также удельная подводимая энергия SIE (specific input energy).

Ко второй группе относятся температура T ; давление p ; напряжение U на электродах, между которыми создается электроразрядная плазма; напряженность E электрического поля в зоне плазменной активации реагентов; приведенная напряженность E/n , где n – концентрация нейтральных частиц (иногда используют E/p); энергетическая характеристика электронов в виде средней энергии электронов ε или в виде функции $f(\varepsilon)$ распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ); сечения неупругих процессов рассеяния, специфичные для каждого отдельного набора реагирующих компонентов, время пребывания $t_{пр}$ реагирующих компонентов в зоне плазменной активации.

Следует отметить, что далеко не во всех работах должное внимание уделено описанию того, что понимают под терминами степени конверсии, селективности и выхода, что затрудняет количественное сравнение результатов, полученных разными авторами. Так, например, в [3] (Шарафутдинов 2017) высокое значение селективности метанола связано с

анализом только жидкой пробы, хотя в явном виде это не указано. Соблюдение материального баланса между реагентами и продуктами также является важным при сравнении результатов разных авторов.

1.1. Степень конверсии

Наиболее часто используется следующее выражение для степени конверсии (далее по тексту – конверсия) метана [4–13]:

$$C = \frac{[\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}}}{[\text{CH}_4]_{\text{in}}}, \quad (1)$$

где $[\text{CH}_4]$ – количество метана в молях или в виде расхода моль/с, индексы «in» и «out» относятся к концентрациям на входе в реактор и на выходе из него, соответственно. Вместо молярных также могут использоваться массовые характеристики [14].

В ряде случаев [15, 16] авторы используют площади соответствующих пиков метана на хроматограммах вместо значений концентраций метана в выражении (1).

1.2. Селективность

Под селективностью по метанолу (далее по тексту – селективность) в большинстве работ понимается отношение молярных количеств обнаруженного среди продуктов конверсии метанола и прореагировавшего метана ([4–8, 10–13]):

$$S = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}}}. \quad (2)$$

Как и в случае со степенью конверсии, отношение площадей на хроматограммах также пригодно для вычисления селективности, однако, дальнейшее оперирование такой величиной без указания всех условий хроматографического анализа затруднительно. В случаях, когда углерод содержится в реагентах не только в метане, но и в кислород-содержащих соединениях, например CO или CO₂, в знаменателе учитывается и их расход. Так, например, в [9], для расчета селективности продуктов использовалось выражение

$$S = \frac{n[\text{P}]_{\text{out}}}{([\text{CH}_4]_{\text{in}} - [\text{CH}_4]_{\text{out}}) + ([\text{CO}_2]_{\text{in}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}})}$$

в случае, когда $[\text{CO}]_{\text{out}} \leq [\text{CO}_2]_{\text{in}} - [\text{CO}_2]_{\text{out}}$. Здесь n – число атомов углерода в составе продукта P , $[P]$ – обнаруженное количество продукта.

1.3. Выход

Выход продукта в большинстве работ рассчитывался по метану, как произведение степени конверсии метана на селективность продукта: $Y = C \times S$.

2. Конструкции реакторов и их влияние на эффективность процесса конверсии

2.1. Реактор с барьерным разрядом (DBD)

подавляющее большинство реакторов, использованных за последние 30 лет, для частичного окисления метана в метанол в нетепловой плазме DBD можно разделить на три типа.

Первый тип – цилиндрический реактор (рис. 1), состоящий из кварцевой или стеклянной (пирекс) трубки, служащей диэлектрическим барьером, и двух электродов: внутреннего высоковольтного (анода), расположенного на оси симметрии трубки и представляющего собой стальной [7, 8, 11, 15–24], алюминиевый [12, 21, 25, 26] или медный [6, 16, 27] стержень, скрученную стальную проволоку [28], трубку из алюминиевой фольги [29] или две параллельные стальные проволоки [13], и внешнего заземляющего электрода (катода) в виде алюминиевой [18, 28, 30] или стальной [13] фольги, алюминиевой ленты [19], медной проволоки [31], стальной сетки [16, 22, 24], плотно обернутых вокруг

трубки, или серебряного покрытия наружной поверхности трубки [12, 29, 32]. Внутренний диаметр трубки варьируется от 7 до 30 мм, длина от 50 до 900 мм, величина газового зазора от 0,5 до 6,15 мм.

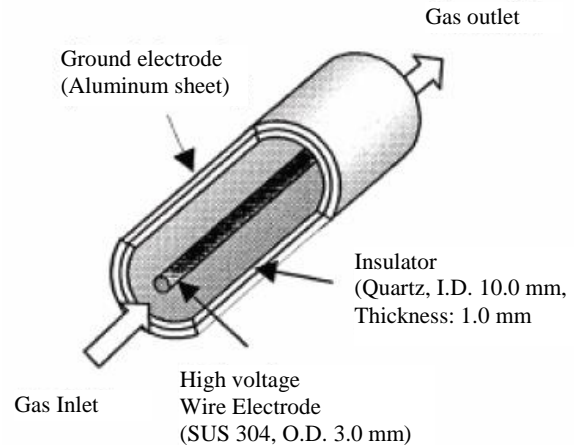


Рис. 1. Схема реактора, используемого в работе [7] (Okumoto2001)

Вариантом конструкции такого типа является реактор, представленный в [23] (Snoeckx2018). Конверсия проходит в кварцевом реакторе с внутренним диаметром, сужающимся от 50 до 20 мм (рис. 2). Широкая часть трубы (50 мм) длиной 450 мм предназначена для стабилизации температуры реагентов до того, как они попадут в реактор DBD. Узкая часть с внутренним диаметром 20 мм и длиной 180 мм является диэлектрическим барьером. По ее оси размещен высоковольтный электрод, представляющий собой стержень из нержавеющей стали диаметром 17,5 мм. Снаружи трубка обмотана сеткой из нержавеющей стали шириной 45 мм, которая служит заземляющим электродом.

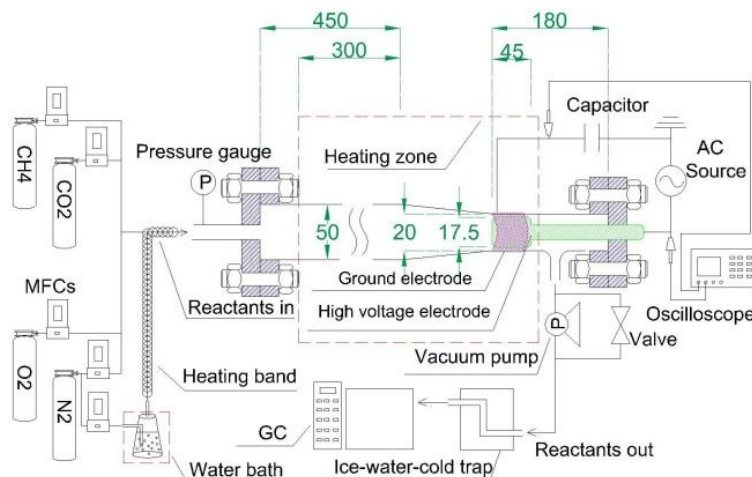


Рис. 2. Схема экспериментальной установки и эскиз сужающегося реактора на барьерном разряде [23] (Snoeckx2018)

Второй тип – реактор из двух коаксиальных цилиндров (рис. 3), внутренний из которых, выполненный из кварца или стекла (пирекса), служит диэлектриком, внешний, как правило, стальной, выполняет функцию заземляющего электрода (катода). Высоковольтным электродом, расположенным на оси симметрии цилин-

дров служат стальной стержень [14, 33], металлическая проволока [34], металлическая фольга внутри диэлектрической трубки [4, 35, 36], металлизированная внутренняя поверхность диэлектрической трубки [37]. Длина реакторов такого типа колеблется от 17,8 до 300 мм, величина газового зазора от 1,5 до 12 мм.

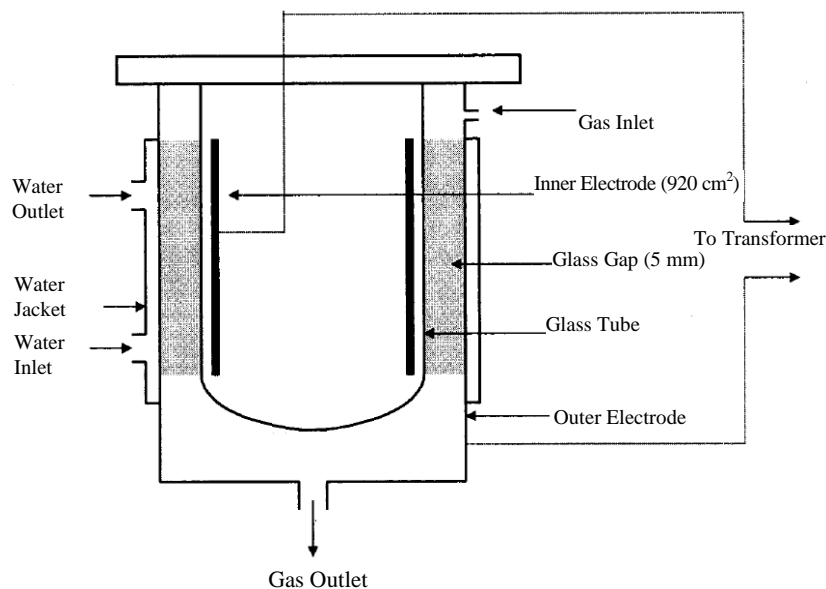


Рис. 3. Схема реактора из двух коаксиальных цилиндров [33] (Larkin1998)

К третьему типу описанных в литературе реакторов относятся микроплазменные DBD-реакторы, впервые представленные в работах [38, 39].

Идея микроплазменного реактора состояла в том, что его диаметр должен быть меньше, по крайней мере, диаметра гашения пламени CH_4/O_2 с целью создать среду с высокой степенью гашения и избежать дальнейшего окисления метанола. Небольшие размеры реактора также приводят к уменьшению разницы температур реагирующей смеси и стенки реактора при его термостатировании, что благоприятно сказывается на интерпретации температурных зависимостей процесса конверсии. Разработанный авторами реактор (рис. 4) включал в себя трубку из пирекса внутренним диаметром 1 мм и длиной 60 мм, высоковольтный электрод, представляющий из себя скрученную металлическую проволоку, расположенную по оси симметрии трубки, и резервуар с подогревом, обеспечивающий постоянную температуру реакции и одновременно служащий заземляющим электродом. В качестве материала высоковольтного электрода были опробованы молибден, никель, платина и нержавеющая сталь. Проведенные

эксперименты не выявили влияния материала электрода на конверсию метана и селективность метанола. Микрореакторы, представленные в более поздних работах [10, 11], имеют несколько большие размеры – внутренний диаметр 1,5 мм и длину 200–400 мм. В качестве высоковольтного электрода использовали проволоку из нержавеющей стали, заземляющего – алюминиевую фольгу, обернутую вокруг трубки.

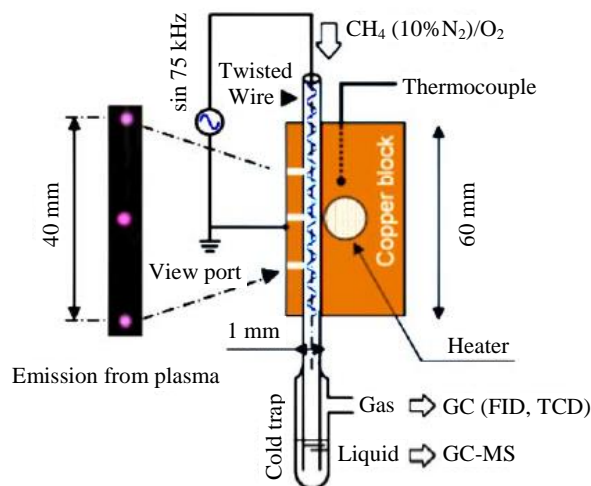


Рис. 4. Схема микроплазменного реактора [39] (Nozaki2004a)

Реактор, описанный в [40] (Osvaldo2017, рис. 5) и позиционируемый автором, как миллиреактор (длина 32,5 см, ширина 0,5 см, высота 0,05 см), получен лазерной гравировкой боросиликатного стекла. Многослойные пленочные электроды состава ИТО-Au-ИТО, где ИТО – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, обеспечивающие оптическую прозрачность для спектроскопических наблюдений, нанесены ВЧ магнетронным напылением. Автор считает, что в миллиреакторе повышается стабильность микрозарядов и улучшается управление плазменным окислением метана, а дополнение данного процесса технологией улавливания метанола на месте может значительно увеличить выход метанола за один проход по сравнению с другими процессами парциального окисления метана. Промышленное применение может быть достигнуто путем увеличения количества миллиреакторов.

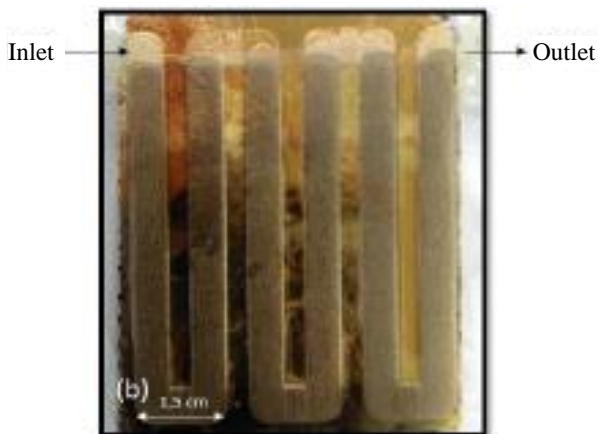


Рис. 5. Вид ячейки миллиреактора [40] (Osvaldo2017)

Бугаевым с соавторами [41] для плазменного окисления метана использован плоский реактор с вертикально расположенными электродами, диэлектрический барьер между которыми изготовлен из стекла. К сожалению, авторы не приводят детальной информации о конструкции реактора, указана лишь величина газового зазора между диэлектриком и заземляющим электродом (0,15 см) и площадь электродов (200 см^2). Возможность охлаждения заземляющего электрода позволила осуществлять конденсацию образующегося аэрозоля.

Для изучения возможностей масштабирования данного плазмохимического реактора на большие объемы авторами был опробован

реактор, состоящий из 20 последовательных секций с общей площадью электродов $0,8 \text{ м}^2$.

Изучению влияния конструкции DBD-реактора на выход метанола посвящена работа [42] (Rajanikanth1995). Опробовано три типа реакторов. Реактор 1: кварцевая трубка, внешний диаметр 22 мм, внутренний – 20 мм, длина 350 мм, по оси которой натянута стальная проволока диаметром 0,2 мм, служащая высоковольтным электродом (рис. 6).

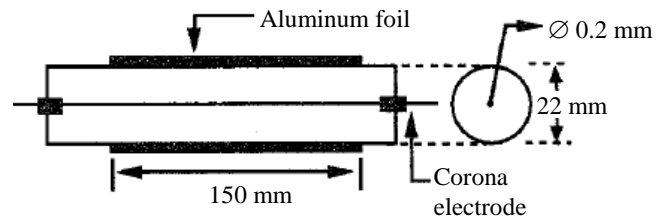


Рис. 6. Схема реактора 1 [42] (Rajanikanth1995)

Реактор 2: кварцевая трубка, внешний диаметр 32 мм, внутренний – 28 мм, длина 199 мм для опытов при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и 360 мм для опытов при температуре $-192 \text{ }^\circ\text{C}$. Высоковольтный электрод – стальная спираль по оси трубки, диаметр проволоки 1,2 мм, шаг 6 мм, диаметр петли 18 мм (рис. 7).

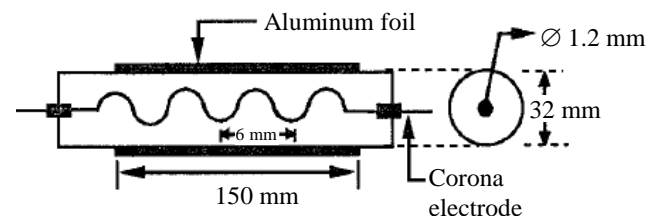


Рис. 7. Схема реактора 2 [42] (Rajanikanth1995)

Реактор 3: четырехугольная кварцевая призма $250 \times 50 \times 18 \text{ мм}$. В качестве высоковольтного электрода использована алюминиевая пластина толщиной 1 мм со 120 стальными шипами (длина 29 мм, диаметр 1,2 мм), расположенная по оси призмы (рис. 8).

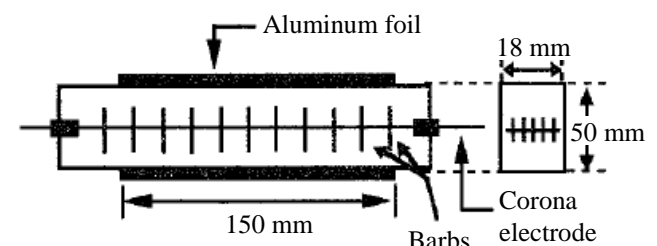


Рис. 8. Схема реактора 3 [42] (Rajanikanth1995)

Снаружи все реакторы обернуты заземленной алюминиевой фольгой. Максимальный выход метанола 1000 ppm наблюдался для реактора 2, что авторы объясняют большей амплитудой стримеров для спиральной проволоки, чем для прямой. В случае пластины с шипами электрическое поле более однородно, но

из-за малых токов, связанных с каждым шипом, стримеры менее интенсивны. Кроме того, реактор 3 оказался сложным в изготовлении.

В работе [43] (Kozlov2000) конверсия происходит в реакторе, выполненном по классической плоскопараллельной схеме электродов типа «металл–стекло» (рис. 9).

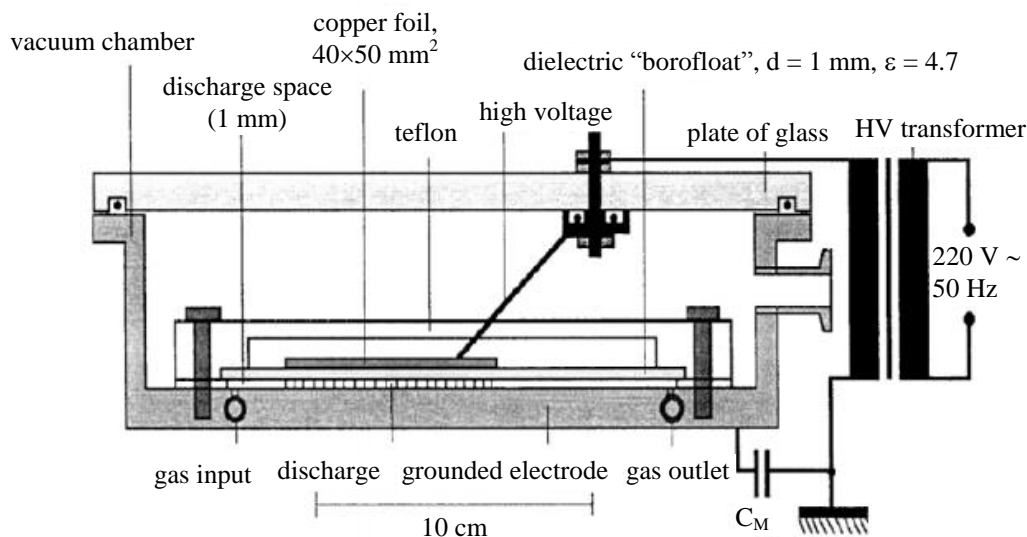


Рис. 9. Схема реактора с плоско-параллельным расположением электродов [43] (Kozlov 2000)

Для предотвращения распространения поверхностного разряда на верхнюю поверхность диэлектрика медная фольга закрыта еще одной стеклянной пластиной, а зазор между двумя стеклянными пластинами по периметру фольги заполнен эпоксидной смолой. Реактор снабжен ловушкой конденсата с температурой -79°C . Использовалась замкнутая система с циркуляцией газового потока в объеме 5120 см^3 .

Влияние материала высоковольтного электрода на эффективность плазменного синтеза метанола в DBD-реакторе изучалось в двух работах. В работе [38] (Nozaki2004) в качестве материала высоковольтного электрода были опробованы молибден, никель, платина и нержавеющая сталь. Проведенные эксперименты не выявили влияния материала электрода на конверсию метана и селективность метанола. В работе [16] (Fathollahi2021) сравнивали результаты, полученные с медным высоковольтным электродом и электродом из нержавеющей стали. При практически одинаковой величине конверсии метана (76 % и 76,5 % соответственно), селективность мета-

нола составила 36,2 % и 11,2 %, а выход метанола 27,5 % и 8,6 %. Авторы объясняют это каталитическим эффектом меди.

Из рассмотренных нами работ наилучшие результаты по конверсии метана и селективности метанола получены в уже упомянутой выше работе [16]. Авторы использовали реактор первого типа со следующими параметрами: внутренний диаметр кварцевой трубки 26 мм, диаметр высоковольтного электрода 22 мм, заземляющий электрод – сетка из нержавеющей стали.

К сожалению, сделать однозначный вывод о преимуществах какой-либо конструкции DBD-реактора не представляется возможным ввиду отсутствия единообразного подхода авторов к трактовке основных количественных характеристик процесса – конверсии метана, селективности и выхода метанола, разрозненности представленных данных (ограниченное число работ, где представлены все количественные характеристики), а также различий в условиях проводимых экспериментов.

В работах [22, 24, 44, 45] рассмотрено влияние различных материалов (набивки),

введенных в плазменную зону DBD-реактора и оказывающих влияние на разрядные характеристики плазмы. В качестве набивки опробованы цеолиты (β -цеолит, ферриерит, шабазит, ZSM5) и стеклянные материалы (шарики, капилляры, стекловата). Сравнивая различные типы стеклянных набивок, в [24] считают, что лучшими из них являются стеклянные шарики, обеспечивающие широко распределенный поверхностный разряд, повышающий однородность плазмы, а также усиливающий электрическое поле. Селективность метанола 32,6 % и его выход 5,4 % выше, чем аналогичные показатели реактора без набивки – 25 % и 1,7 % соответственно. Конверсия метана при этом составляет 15,5 %. Более низкие показатели в случае капилляров и стекловаты автор объясняет их способностью увеличивать время пребывания реагентов в зоне плазмы и тем самым углублять окисление метанола или усиливать процесс рекомбинации.

Результаты [45] (Jurkovic2019) для набивки из стеклянных шариков отличаются от полученных в [24] (Chawdhury2019). Конверсия метана ниже, чем в реакторе без набивки, а концентрация метанола в жидком продукте практически такая же. Различия могут быть связаны с разной скоростью поступления реагентов в зону плазмы – $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ в [24] и $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ [45]. Использование цеолитных набивок также не привело к увеличению конверсии метана, при этом концентрация метанола в жидком продукте оказалась ниже, чем в случае стеклянных шариков. Авторы объясняют это высокой пористостью и неровной поверхностью цеолита, что обеспечивает большее количество путей разряда на малом расстоянии между частицами, образование стримеров между частицами, поверхностных стримеров на частицах, стримеров внутри пор.

Для изучения возможности масштабирования процесса в [36, 41] (Bugaev1998, Larkin 2001a) опробовали последовательное соединение реакторов. По результатам [41] в установке из 20 реакторов массовая доля метанола возрастает от 2 % в первой секции до 20 % в двадцатой, хотя основным продуктом конверсии является муравьиная кислота. В постановочном эксперименте [36] исследование проводилось на одном реакторе. Имитация трех последовательно соединенных реак-

торов достигалась тем, что сырье для последующей подачи в реактор регулируется, чтобы отразить состав выходящего потока из предшествующего реактора, с удалением жидких продуктов и добавлением кислорода для достижения заданного соотношения метан/кислород. Конверсия метана возросла от 21 % на первой стадии до 30 % на третьей, суммарная конверсия составила 59 %. Селективность метанола по стадиям снизилась от 17 % до 10 %. Энергозатраты возросли на 19 %. Причины снижения энергоэффективности авторы видят в разбавлении смеси продуктами реакции, увеличении суммарного времени пребывания и, как следствие, более глубоком окислении метана, а также в уменьшении количества метана и кислорода в формах, доступных для образования оксигенатов.

2.2. Плазменный микроструйный реактор

Плазменный микроструйный реактор, описанный в US6924401B2 [46] (рис. 10) включает в себя катод в виде стальной трубки с внутренним диаметром 178 мкм, через которую подается реакционная смесь.

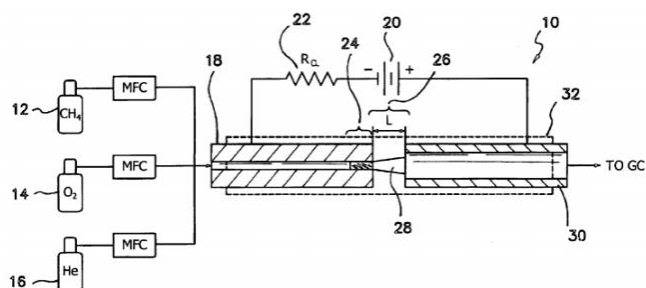


Рис. 10. Схема плазменного микроструйного реактора [46] (US6924401B2)

На катод подается напряжение с отрицательным смещением. Разряд зажигается в конце трубки. Реакционная зона имеет длину 2–3 мм. Продукты конверсии поступают в стальную трубку с внутренним диаметром 1 мм, которая положительно смещена или заземлена источником напряжения и действует как анод. Катодная и анодная трубки помещены в кварцевую трубку, обеспечивающую изоляцию реактора. Максимальная достигнутая конверсия метана 55 %, выход метанола 11 %.

2.3. Реактор с тлеющим разрядом

Реактор с тлеющим разрядом, представленный в [47] (Tsuchiya2013), состоит из двух коаксиальных цилиндров из нержавеющей стали, внутренний из которых является высоковольтным электродом, а внешний – заземляющим, помещенных внутри стеклянной трубки (рис. 11).

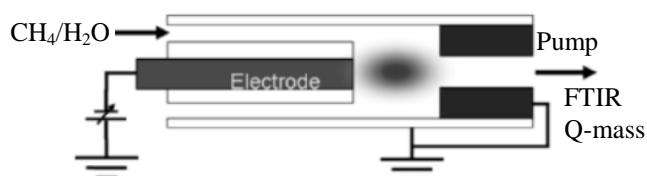


Рис. 11. Схема реактора с тлеющим разрядом [47] (Tsuchiya2013)

Плазменный разряд происходит между внутренним и внешним электродами, образующаяся плазма вытягивалась в осевом направлении внутрь трубок. Внутренний диаметр внешнего электрода 6 мм, длина стеклянной трубки около 100 мм. Реактор позволяет достичь селективности газообразного метанола 20 %.

2.4. Микроволновый плазменный реактор

В работе [48] (Huang1994) показано влияние конструкции реактора на конверсию метана и селективность метанола в микроволновой плазме. Исследовано шесть типов конструкций (рис. 12).

Реактор 1: кварцевая трубка диаметром 3/8 дюйма, по оси которой расположен кварцевый стержень диаметром 1/4 дюйма. Стержень обвивается кварцевым змеевиком, в который подается реакционная смесь. На конце стержня создается вихревой поток, в центре которого находится область низкого давления, способствующая воспламенению и поддержанию плазмы.

Реактор 2: кварцевая трубка диаметром 3/8 дюйма, имеющая расширение в средней части. Зона плазмы находится на 5 мм выше по потоку от расширения.

Реактор 3: две концентрические трубки диаметрами 3/8 дюйма и 1/8 дюйма. Метан поступает по внутренней трубке, выводится через небольшое отверстие на ее конце и постепенно смешивается с кислородом, поступающим по внешней трубке и прошедшим зо-

ну плазмы. При этом образуется струя пламени, вырывающаяся из отверстия внутренней трубки.

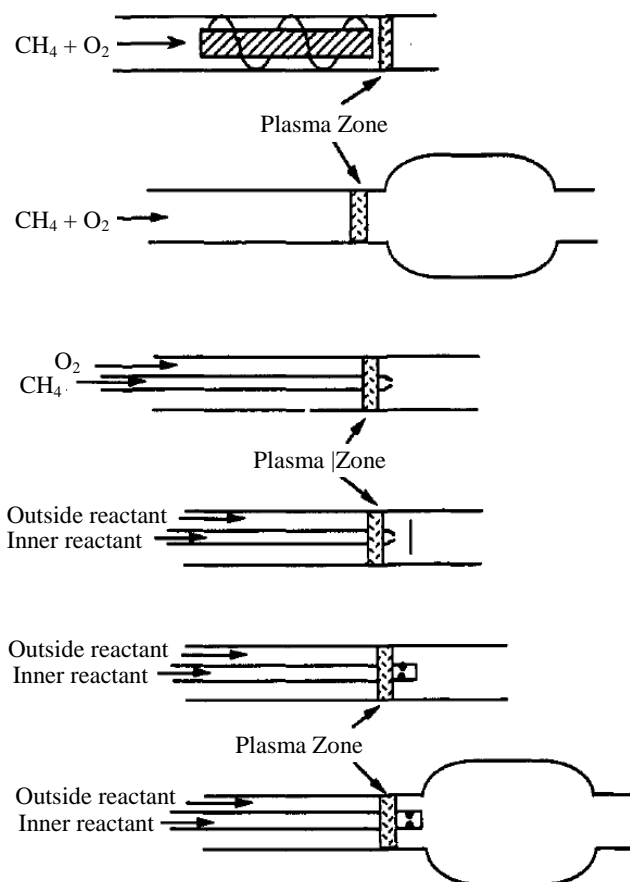


Рис. 12. Шесть типов микроволнового реактора [48] (Huang1994)

Реактор 4: конструкция аналогична реактору 3. Отличие – ограничитель, расположенный на расстоянии 5 мм ниже по потоку от отверстия внутренней трубки с целью лучшего перемешивания кислорода и метана. Струя пламени не образуется.

Реактор 5: конструкция аналогична реактору 3, но на конце трубки три отверстия в радиальном направлении. Авторами изучено два варианта реактора 5: – реактор 5а, где метан течет по внешней трубке, кислород – по внутренней; – реактор 5б, где метан течет по внутренней трубке, кислород – по внешней.

Реактор 6: внешняя трубка с расширением по форме аналогична реактору 2, внутренняя аналогична реактору 5. Исследовано три варианта конструкции 6: – реактор 6а, где радиальные отверстия удалены на 1 мм от зоны плазмы и на 2 мм от начала расширения; – реактор 6б, где радиальные отверстия удалены на 5 мм от зоны плазмы и на 0 мм от начала расширения; – реактор 6в, где радиальные отверстия удалены на 8 мм от зоны

плазмы и на 3 мм от начала расширения. Наибольшие значения конверсии метана (97 %) получены для реактора 1, однако метанол при этом не образуется вообще, поскольку происходит полное сгорание метана. Наилучшая селективность по метанолу (4,4 %) достигнута в реакторе 5б. Авторы объясняют полученный результат лучшим смешиванием реагентов, а также тем, что метан подается ниже по потоку от зоны плазмы, поэтому в плазме не происходит реакция образования углеводородов C_2 из метильных радикалов лучшим смешиванием реагентов.

В работе [5] (Mooday1998) описан реактор для окислительной конверсии метана в микроволновой аргоновой плазме (рис. 13). Кислород, аргон и вода вводятся в зону плазмы через кварцевую трубку длиной 24 дюйма, внешним диаметром 17 мм, внутренним – 15 мм. Снизу в трубку вставлена другая кварцевая трубка (внешний диаметр 6 мм, внутренний 4 мм), через которую подается метан. По замыслу авторов встречные потоки метана и окислителя должны обеспечить изоляцию потока метана от сильно окисляющей плазмы, а также более интенсивное перемешивание плазмы и метана в точке смешивания, что должно привести к повышению производительности реактора.

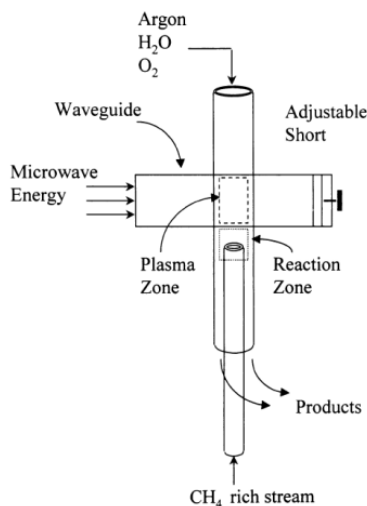


Рис. 13. Схема микроволнового плазменного реактора, используемого в [5] (Mooday1998)

Кроме того, такая конструкция позволяет выбрать оптимальное расстояние впрыска (расстояние от края волновода до конца трубки подачи метана). Максимальная конверсия метана, достигнутая авторами, составляет 13,5 %, селективность метанола 3,75 %.

2.5. Радиочастотный плазменный реактор

Для конверсии метана в метанол в аргоновой радиочастотной плазме авторы работ [49, 50] (Wang2005,2005a) представляют реактор (рис. 14), разделенный стеклянной перегородкой для обеспечения индивидуальной диссоциации газов, поступающих в реактор отдельно, и предотвращения разложения метанола. Авторами достигнута конверсия метана порядка 90 % при выходе метанола порядка 1 %.

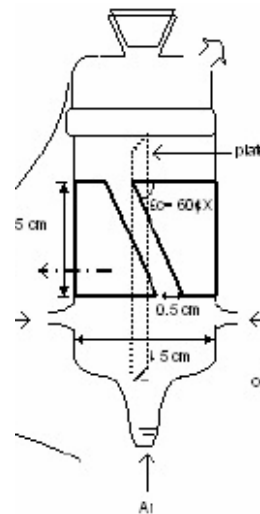


Рис. 14. Схема радиочастотного плазменного реактора из [49] (Wang2005)

2.6. Реактор электронно-пучковой плазмы

В работе [3] (Шарафутдинов2017) окислительная конверсия модельного попутного нефтяного газа под действием электронно-пучковой плазмы происходит в кварцевом реакторе диаметром 42 мм (рис. 15). Селективность метанола составляет 80 %.

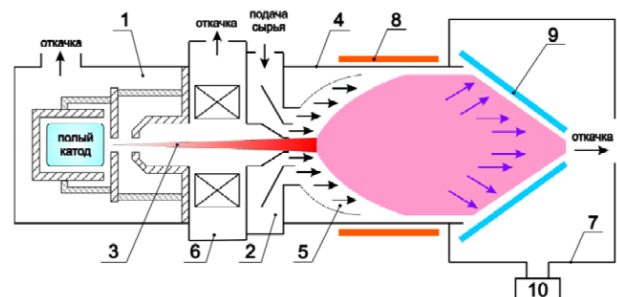


Рис. 15. Блок-схема установки электронно-пучковой плазмы [3] (Шарафутдинов2017): 1 – электронный пучок с полым катодом; 2 – блок кольцевых сопел Лавала; 3 – электронный пучок; 4 – реактор; 5 – сверхзвуковая струя; 6 – секция дифференциальной откачки; 7 – вакуумная камера; 8 – устройство подвода мощности; 9 – азотная ловушка; 10 – квадрупольный масс-спектрометр

3. Параметры, влияющие на процесс конверсии

3.1. Температура в реакторе

Влияние температуры на образование метанола исследовано в работах [10, 12, 21, 39, 42, 51]. Все они выполнены с использованием барьерного разряда в реакторах, образованных внешней кварцевой трубкой и парой электродов, расположенных на оси трубки и на её внешней поверхности.

Следует с осторожностью относиться к цифрам и выводам данного раздела, т. к., во-первых, вместо температуры реагирующей смеси зачастую авторами указываются температура стенки реактора, температура окружающего воздуха или жидкости, в которую погружен реактор и т. д., а во-вторых – реагирующая смесь в присутствии плазмы имеет неоднородное распределение температуры в объеме и характеризуется как поступательными температурами тяжелых и легких частиц, так и вращательными и колебательными температурами, которые могут и не находиться в равновесии. Лишь в одной работе [38] (Nozaki2004) определяется вращательная температура спектральным методом по излучению СН на длине волны 431,5 нм.

Влияние температуры неодинаково при различных источниках кислорода в смеси. Так, в случае углекислого газа CO_2 выход метанола увеличивается при снижении температуры в несколько раз [42] (Rajanikanth1995). Использование воды в качестве источника кислорода приводит к обратной зависимости: снижение температуры с $+25^\circ\text{C}$ до -200°C может приводить к шестикратному уменьшению выхода метанола [42].

В смеси метан–кислород [51] (Zhou1998) выход метанола увеличивается с 1,5 % до 2 % при росте температуры от 30°C до 60°C , а затем меняется не более чем на 0,1 % вплоть до 200°C .

По другим данным [39] (Nozaki2004a), выход метанола снижается с 17 % до 4 % при возрастании температуры от 25°C до 120°C . Продолжение этой тенденции в область более высоких температур наблюдалась в [12] (Krawczyk2013): выход метанола снижается с 6,5 % до 1,5 % при увеличении температуры

от 150°C до 340°C . Не столь значительное, но также снижение селективности и выхода метанола в 1,5–2 раза наблюдалось при увеличении температуры от 200°C до 400°C [21] (Nozaki2015).

В то же время, отсутствие влияния температуры на выход метанола, а также его селективность и степень конверсии метана, было показано в [10] (Goujard2011) при сравнении двух режимов работы: 1) охлаждение реактора вследствие естественной конвекции окружающего воздуха; 2) охлаждение реактора путем его погружения в воду с температурой $+5^\circ\text{C}$.

Таким образом, можно отметить, во-первых, немногочисленность исследований влияния температуры реактора (или в реакторе), а во-вторых — противоречивость опубликованных результатов: зафиксированы рост [51], снижение [12, 21, 39] и отсутствие зависимости [10] выхода метанола от температуры.

Эффект влияния температуры на процесс конверсии требует более системного экспериментального изучения с учетом замечаний к методу определения температуры.

3.2. Давление в реакторе

Среди всех исследованных в [48] (Huang1994) конструкций реакторов для обработки метан-кислородной смеси плазмой высокочастотного (ВЧ) разряда, общей тенденцией является увеличение селективности и выхода метанола а также конверсии метана при снижении давления в диапазоне от 100 до 20 Торр.

В диапазоне давлений от 1 до 4 бар, при обработке смеси метана с воздухом барьерным разрядом в тонком кольцевом зазоре, был обнаружен максимум выхода метанола: 1,4 % при давлении 2 бар [51] (Zhou1998).

Обратная тенденция была обнаружена в [35] (Larkin2001) для смеси метан–воздух. При увеличении давления от 1 до 2 атм селективность метанола упала в 3–4 раза, при этом степень конверсии метана практически не изменилась, из чего следует, что выход метанола при увеличении давления также упал в 3–4 раза.

Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии системных исследований влияния

давления в смеси на образование метанола. Имеющиеся в литературе немногочисленные данные не укладываются в единую тенденцию.

3.3. Источники кислорода в смеси

Кислород выступает в роли окислителя как в молекулярной форме O_2 , так и в составе соединений – воды H_2O , углекислого газа CO_2 , угарного газа CO , закиси азота N_2O , оксида азота NO_2 , а также в виде их смесей. Раз-

личные источники кислорода, используемые при плазменной конверсии метана в метанол, представлены в табл. 1.

Поскольку большинство исследований проведено с использованием барьерного разряда, целесообразно сравнивать результаты, полученные с использованием различных источников кислорода, именно для этого разряда. Для сравнения, представленного в табл. 2 использовались максимальные значения характеристик плазменного процесса, из полученных для данного источника кислорода в работах, перечисленных в таблице.

Таблица 1

Источники кислорода, используемые для плазменной конверсии метана в метанол

Источник кислорода	Тип разряда	Литературный источник		
O_2	барьерный	[14] (Shepelev1993) [17] (Okumoto1997a) [51] (Zhou1998) [19] (Yao2000) [7] (Okumoto2001) [20] (Aghamir2004) [32] (Indarto2008) [28] (Agiral2011) [12] (Krawczyk2013) [40] (Osvaldo2017) [16] (Fathollahi2021)	[4] (Bhatnagar1995) [27] (Okazaki1997) [18] (Okumoto1999) [35] (Larkin2001) [8] (Okumoto2001a) [38] (Nozaki2004sssc) [11] (Nozaki2011) [10] (Goujard2011) [26] (Nozaki2013) [22] (Chawdhury2018)	[15] (Okumoto1997) [41] (Bugaev1998) [25] (Okumoto2000) [36] (Larkin2001a) [20] (Aghamir2004) [39] (Nozaki2004a) [52] (Nozaki2011a) [53] (Nozaki2012) [21] (Nozaki2015) [24] (Chawdhury2019)
	микроволновая плазма	[48] (Huang1994)		
	радиочастотная плазма	[49] (Wang2005)	[50] (Wang2005a)	
	электронные пучки	[3] (Шарафутдинов2017)		
CO_2	барьерный	[43] (Kozlov2000)	[9] (Zou2003)	[42] (Rajanikanth1995)
H_2O	барьерный	[30] (Okazaki2002)		
	тлеющий	[47] (Tsuchiya2013)		
H_2O_2	барьерный	[54] (Qian2018)		
N_2O	барьерный	[6] (Matsumoto2001)	[31] (Mahammadunnisa2014)	
NO_2	барьерный	[13] (Indarto2016)		
$O_2 + H_2O$	микроволновая аргоновая	[5] (Mooday1998)		
воздух	барьерный	[51] (Zhou1998)	[11] (Nozaki2011)	
$CO_2 + H_2O$	барьерный	[42] (Rajanikanth1995)		
$O_2 + CO + CO_2$	барьерный	[33] (Larkin1998)		
$O_2 + CO_2 + H_2O$	барьерный	[23] (Snoeckx2018)		

Таблица 2

Максимальные значения конверсии метана, селективности и выхода метанола, полученные для данного источника кислорода

Источник кислорода	Литературный источник	Характеристика и ее максимальное значение
O ₂	[16] (Fathollahi2021)	Конверсия метана – 76,5 % Селективность метанола – 36,2 % Выход метанола – 27,5 %
CO ₂	[9] (Zou2003)	Конверсия метана – 48,7 % Селективность метанола – 7,1 %
N ₂ O	[31] (Mahammadunnisa2014)	Конверсия метана – 45 % Селективность метанола – 28 %
NO ₂	[13] (Indarto2016)	Конверсия метана – 86 % Селективность метанола – 32 % Выход метанола – 20,8 %
воздух	[11] (Nozaki2011)	Конверсия метанола – 68 % Суммарная селективность оксигенатов – 3 %
CO ₂ + H ₂ O	[42] (Rajanikanth1995)	Выход метанола 6000 ppm
O ₂ + CO + CO ₂	[33] (Larkin1998)	Конверсия метана – 20,2 % Селективность метанола – 20,2 %

Не смотря на то, что по совокупности трех характеристик процесса (табл. 2) предпочтительными источниками являются кислород и двуокись азота, сравнивать данные, представленные в таблице, следует с осторожностью ввиду различия в условиях, при которых они были получены:

- разные конструкции реакторов (например, эксперимент с воздухом выполнен в микрореакторе);
- разные параметры проведения процесса (соотношения CH₄/O₂, величина газового зазора, время пребывания и др.);
- в случае N₂O и NO₂ наличие в газовой системе аргона, используемого для разбавления исходных газов.

Хотя влияние аргона на развитие процесса авторами не изучалось, известно, что его добавки влияют на величину конверсии метана, селективность и выход метанола.

Следует отметить, что возможное образование цианистого водорода и азотной кислоты при использовании двуокиси азота делает данный источник опасным при более высоких температурах.

В свете сказанного выше особый интерес представляют работы, где авторы сравнивают результаты с разными источниками кислорода, полученные в идентичных условиях. Так в

[55] (Rajanikanth1996) приведены сравнительные данные по использованию кислорода и углекислого газа.

Концентрация метанола составляла 300 ppm для CO₂ при соотношении CH₄:CO₂ = 90:10, и 4000 ppm для O₂ при соотношении CH₄:O₂ = 94:6.

С практической точки зрения интерес представляют исследования по использованию воздуха в качестве источника кислорода, поскольку это позволяет отказаться от энергоемкой воздухоразделительной установки. Однако в работе [51] (Zhou1998) показано, что замена кислорода воздухом оказывает отрицательное влияние на синтез метанола. При использовании кислорода получены следующие характеристики процесса: конверсия метана – 24 %, селективность метанола 30 % при конверсии 3,5 %, выход метанола – 3 % при конверсии 14 %. В случае воздуха конверсия метана – 15 %, выход метанола – около 2 %. Вывод об отрицательном влиянии воздуха по сравнению с кислородом сделан также в работе [11] (Nozaki2011).

3.4. Соотношение метан/кислород в смеси

Исследование влияния соотношения концентраций метана и окислителя в смеси на

процесс получения метанола проводилось во многих работах по плазменной конверсии [5, 8, 9, 12–14, 19, 20, 22, 30, 31, 33–35, 38–40, 43, 49–53, 56].

Большое количество работ посвящено изучению влияния соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в сырье на характеристики плазменной конверсии метана в метанол в барьерном разряде.

При этом полученные авторами результаты противоречивы. Так в работе [14] (Shepelev1993) изменение объемной доли кислорода от 7,1 % до 16 % не оказало влияние на селективность метанола. Аналогичный результат получен в [19] (Yao2000). При возрастании концентрации кислорода от 3,0 % до 15 % селективность метанола оставалась на уровне 40 %. В то же время эксперименты [51] (Zhou1998) с кислородом и воздухом в качестве окислителей показали, что в обоих случаях кривые зависимости селективности метанола от содержания кислорода в сырье проходят через максимум при молярной доле кислорода порядка 15 % (рис. 16).

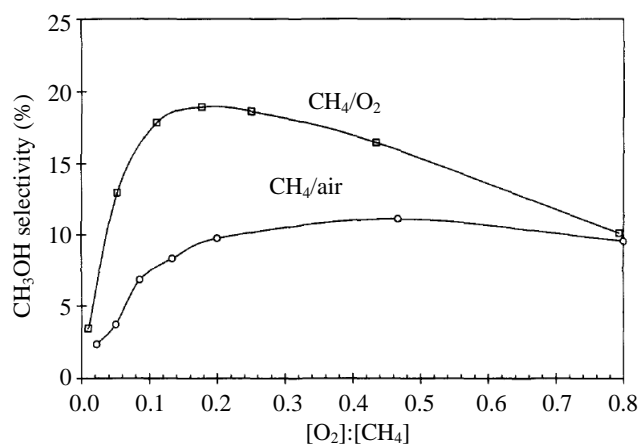


Рис. 16. Влияние соотношения $\text{O}_2:\text{CH}_4$ на селективность метанола в смесях метан/кислород и метан/воздух. Температура стенки реактора 80°C ; объемный расход газов $1,0$ ст. л/мин. Смесь метан/кислород: мощность разряда 200 Вт, давление $1,0$ бар. Смесь метан/воздух: мощность разряда 400 Вт, давление $2,0$ бар [51] (Zhou1998)

Кривые зависимости выхода метанола от молярной доли кислорода и воздуха также проходят через максимум. При использовании кислорода максимальный выход метанола $2,9$ % достигается при содержании кислорода 30 % (рис. 17).

При использовании воздуха выход метанола несколько ниже – порядка $2,5$ %, и достигается он при молярной доле воздуха 70 %. Конверсия метана при увеличении содержания кислорода непрерывно возрастает.

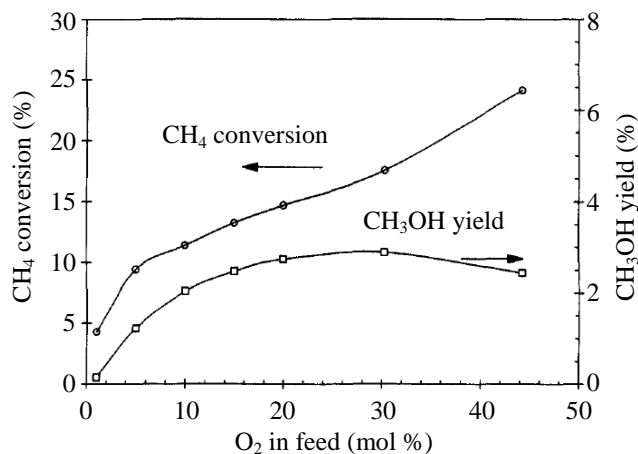


Рис. 17. Влияние объемной доли кислорода на конверсию метана и выход метанола в смеси метан/кислород (давление $1,0$ бар; температура стенки реактора 80°C ; мощность разряда 200 Вт; объемный расход газов $1,0$ ст. л/мин [51] (Zhou1998)

Похожие результаты были получены [20] (Aghamir2004). При изменении объемного соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ от $10:1$ до $1:1$ конверсия метана возрастает от 7 % до $11,5$ %. Селективность метанола с ростом объемной доли кислорода резко возрастает, достигает максимума 74 % при соотношении метан/кислород, равном $50:1$, далее снижается.

В [35] (Larkin2001) изучали влияние изменения соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ на конверсию метана и селективность метанола при давлениях 1 и 2 атм (величина газового зазора 4 мм, время пребывания 29 с, частота изменялась от 173 Гц при давлении 1 атм до 241 Гц при 2 атм). Из представленных в табл. 3 результатов видно, что как и в работе [51] (Zhou1998), конверсия метана возрастает при увеличении содержания кислорода в газовой смеси. Причем данная тенденция сохраняется и при давлении 2 атм. Селективность метанола при давлении 1 атм снижается, а при 2 атм несколько увеличивается.

Влияние изменения объемной доли метана в смеси метан/воздух в диапазоне от 10 % до 90 % исследовано в [57] (Chen2009).

Таблица 3

Экспериментальные данные по влиянию соотношения CH_4/O_2 на конверсию метана и селективность метанола (газовый зазор 4,0 мм; мощность разряда 118 Вт; температура охлаждающей воды 15 °С) [35] (Larkin2001)

CH_4/O_2	P, атм	Конверсия метана	Селективность метанола
5:1	1	6	19
4:1	1	6	19
3:1	1	7	16
2:1	1	9	15
5:1	2	5	5
4:1	2	6	5
3:1	2	7	6
2:1	2	8	7

Полученные результаты свидетельствуют о снижении конверсии метана в данном диапазоне от 35,9 % до 10,8 % (рис. 18). Выход метанола имеет максимум 2,5 % при объемной доле метана 40 %, далее снижается. Из рисунка видно, что снижение выхода метанола сопровождается возрастанием выходов оксида и диоксида углерода, то есть при увеличении объемной доли воздуха свыше 40 % более активно происходят процессы дальнейшего окисления метанола.

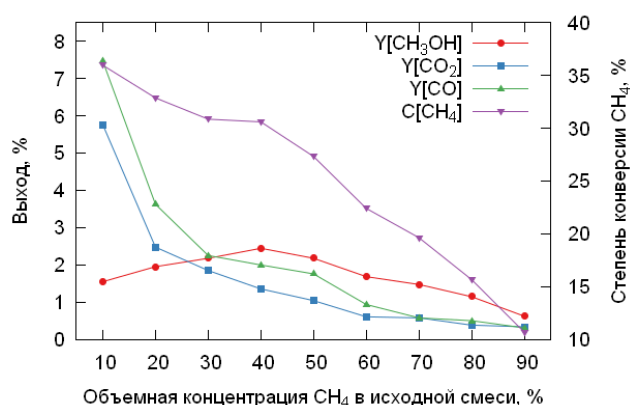
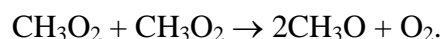


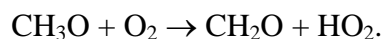
Рис. 18. Влияние состава исходной газовой смеси на конверсию метана и выход продуктов реакции (мощность разряда 140 Вт; частота разряда 7 кГц; газовый зазор 0,5 мм; давление атмосферное; температура комнатная; объемный расход газов 300 scm [57] (Chen2009)

В работе [40] (Osvaldo2017) исследовано влияние соотношения $\text{O}_2:\text{CH}_4$ на характеристики процесса конверсии в миллиреакторе,

особенности которого рассмотрены в разделе 2.1. При увеличении соотношения $\text{O}_2:\text{CH}_4$ от 0,14 до 1 при постоянной удельной подводимой энергии 60 кДж/моль метанола конверсия метана увеличивается от 1 % до 4 %, а селективность метанола снижается от 22 % до 5 %. Основываясь на исследованиях [58] и [11], автор предполагает, что снижение селективности по метанолу при высокой концентрации кислорода может быть вызвано уменьшением концентрации радикала CH_3O , основного радикала, ответственного за образование метанола. Образование данного радикала происходит рекомбинацией радикала CH_3O_2 :



Кислород необходим для образования CH_3O_2 при реакции между CH_3 и O_2 , но при слишком большой его концентрации происходит дегидратация радикала по реакции



На основании экспериментальных данных, полученных при различном соотношении $\text{O}_2:\text{CH}_4$, автор делает вывод, что наибольшие значения селективности метанола наблюдаются при наименьших значениях конверсии метана. Аналогичную зависимость показывают результаты моделирования процесса. Результаты экспериментов и моделирования представлены на рис. 19.

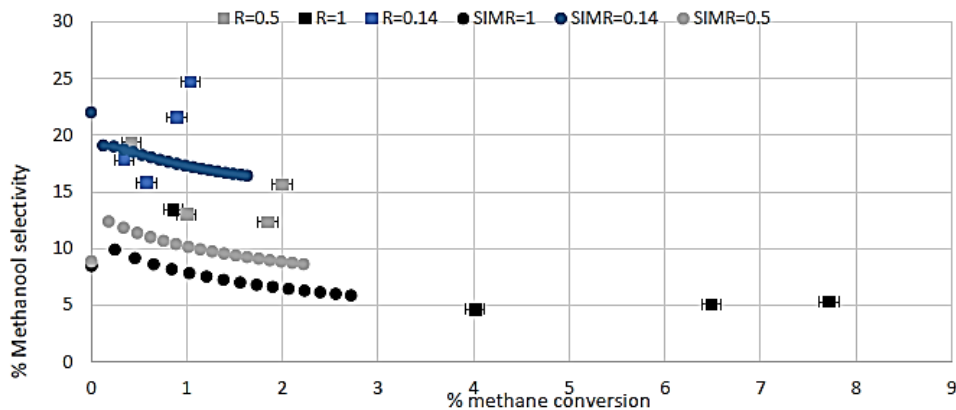


Рис. 19. Селективность метанола как функция конверсии метана. Сравнение экспериментальных (квадрат) и расчетных (круг) данных при различном объемном соотношении $O_2:CH_4$ (0,14; 0,5; 1) и при постоянном объемном расходе газов 48 sccm [40] (Osvaldo2017)

Авторы [59] (Khoshtinat2010) считают, что противоречивые результаты, полученные в различных исследованиях, могут быть вызваны синергетическим эффектом параметров процесса, таких как приложенное напряжение, время пребывания, форма волны подводимой мощности и др.

В ряде работ рассмотрено влияние концентрации других веществ–источников кислорода на плазменный синтез метанола.

Исследование влияния концентрации водяного пара на конверсию метана, селективность и выход метанола проведено в [30] (Okazaki2002). Увеличение концентрации пара от 10 % до 70 % ведет к снижению конверсии метана от 18 % до 7 %. Селективность и выход метанола при этом увеличиваются, достигают максимальных значений (7,5 % и 0,8 % соответственно) при концентрации пара около 50 %, далее снижаются.

Влияние молярного отношения $CH_4:N_2O$ на процесс синтеза метанола изучено в [31] (Mahammadunnisa2014). При изменении соотношения от 5:1 до 1:1 конверсия метана возрастает от 10 % до 45 % (удельная подводимая энергия равна 6 кДж/дм^3 , объемный расход газа $60 \text{ см}^3/\text{мин}$, газовый зазор 3,5 мм), селективность метанола при этом снижается от 28 % до 13 %.

В работе [13] (Indarto2016) изучалось влияние молярного отношения $CH_4:NO_2$ на кон-

версию метана и селективность метанола. Полученные результаты иллюстрирует рис. 20.

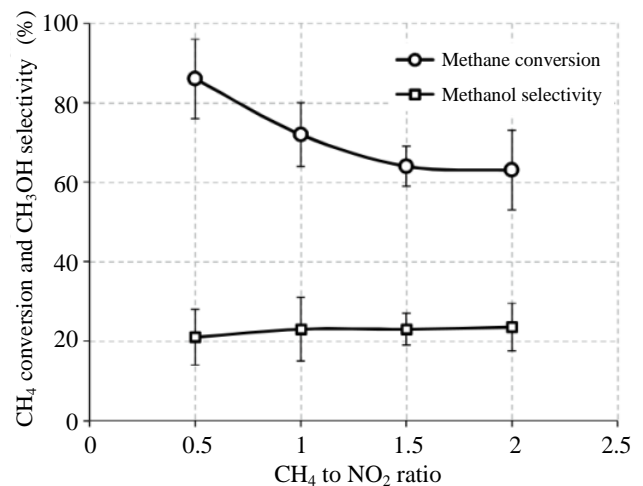


Рис. 20. Влияние соотношения $CH_4:NO_2$ на конверсию метана и селективность метанола [13] (Indarto2016)

При увеличении соотношения от 0,5 до 2 конверсия метана снижается от 86 % до 63 %, а селективность метанола изменяется очень незначительно.

3.5. Добавки: инертные газы, азот, водород, вода

Ряд работ (табл. 4) посвящен влиянию добавок инертных газов на плазменную конверсию метана в метанол в барьерном разряде.

Таблица 4

**Инертные газы, используемые в качестве добавок
при синтезе метанола в плазме барьерного разряда**

Литературный источник	Источник кислорода	Инертный газ
[17] (Okumoto1997a)	O ₂	Ar, He
[18] (Okumoto1999)	O ₂	Ar, He
[25] (Okumoto2000)	O ₂	Ar
[8] (Okumoto2001a)	O ₂	Ar, He, Ne, N ₂
[6] (Matsumoto2001)	N ₂ O	Ar
[30] (Okazaki2002)	H ₂ O	Kr, Ar
[20] (Aghamir2004)	O ₂	He
[12] (Krawczyk2013)	O ₂	Ar
[40] (Osvaldo2017)	O ₂	Ar

Наибольшее количество исследований на эту тему выполнено Окумото с сотрудниками. В первой из работ указанных авторов на эту тему [15] показано, что при увеличении степени разбавления инертным газом (отношение парциальных давлений (Ar + CH₄ + O₂)/(CH₄ + O₂) от 1 до 5 концентрация метанола достигает максимального значения 0,27 % при степени разбавления, равной 2,5, а затем снижается. Авторы объясняют это следующим образом: при увеличении степени разбавления за счет переноса энергии инертными газами увеличивается количество радикалов CH₃, и синтез метанола возрастает; при дальнейшем увеличении степени разбавления уменьшается концентрация активных частиц кислорода, синтез метанола замедляется, радикалы CH₃ расходуются на рекомбинацию, о чем свидетельствует увеличение концентрации этана. Подтверждением правильности такого вывода был эксперимент, проведенный при постоянном парциальном давлении кислорода. При увеличении соотношения (Ar + CH₄)/CH₄ от 1 до 5 концентрация метанола возрастает от 0,12 % до 0,4 %, а концентрация этана остается постоянной. Кроме того, был установлен факт увеличения амплитуды импульсного тока при увеличении степени разбавления от 1 до 5 при постоянной подводимой мощности, что свидетельствует о возрастании количества электронов, поставляемых аргоном при увеличении его концентрации, что может вызвать усиленное образование радикалов.

Аналогичные результаты по влиянию добавок аргона и гелия на синтез метанола получены в [18] (Okumoto1999). Сделанные авторами выводы по увеличению количества радикалов CH₃ и прохождению через макси-

мум концентрации радикалов O, H и OH с увеличением степени разбавления инертным газом подтверждены экспериментальными данными эмиссионных спектров.

В работе [25] (Okumoto2000) изучено влияния парциального давления аргона в смеси с метаном и кислородом на конверсию метана и селективность метанола. Оказалось, что при возрастании парциального давления аргона от 0 до 90 кПа конверсия метана монотонно возрастает и достигает максимального значения 8 % при 90 кПа, что объясняется следующими причинами:

- аргон работает как третье тело в реакции, которое поглощает часть избыточной энергии продуктов, способствуя их переходу к устойчивому состоянию (без дальнейших химических превращений);

- присутствие аргона сдвигает распределение энергии электронов в сторону более высокой энергии;

- исходный газ возбуждается или диссоциирует за счет переноса энергии аргоном, находящимся в метастабильном в состоянии.

Селективность метанола достигает своего максимального значения 32 % при 50 кПа и при дальнейшем возрастании парциального давления аргона снижается.

Помимо конверсии метана, селективности метанола и разрядных характеристик, в [8] (Okumoto2001a) показано влияние аргона на такой показатель, как суммарная наработка метанола и формальдегида. Как и в случае селективности метанола, максимальное значение данного показателя было получено при парциальном давлении аргона 50 кПа. В работе также сравниваются кривые зависимости суммарной наработки метанола и формальде-

гида для аргона, неона, гелия и азота, хотя азот и не относится к инертным газам. Для инертных газов кривые зависимости полностью совпадают, для азота при аналогичном виде зависимости значения наработки несколько ниже (рис. 21).

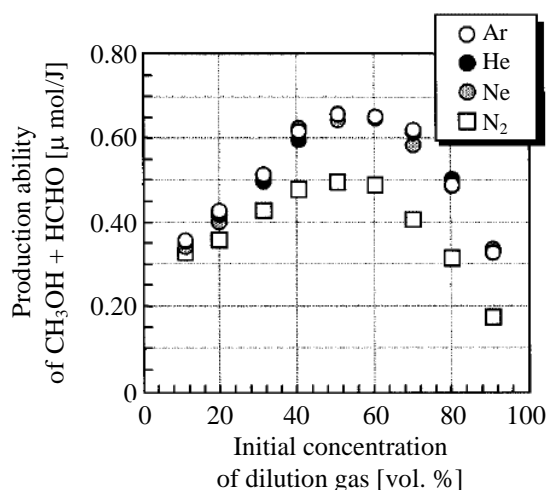


Рис. 21. Суммарная наработка метанола и формальдегида в зависимости от начальной объемной доли разбавляющего газа для различных инертных газов. $SIE: 360 \text{ Дж/л}$; соотношение $CH_4:O_2 = 85:15$ [8] (Okumoto2001a)

Хорошие результаты по конверсии метана и селективности метанола (74 % и 11 % соответственно) были получены в [20] (Aghamir2004) при конверсии метана в присутствии кислорода и гелия. К сожалению, авторы не указывают, при каких соотношениях компонентов газовой смеси получены эти значения. Вывод об отсутствии влияния гелия на конверсию метана сделан на основании эксперимента без добавления кислорода.

В [40] (Osvaldo2017) было изучено влияние аргона на окислительную конверсию метана при использовании миллиреактора. Как показали эксперименты, при постоянном $SIEM$ конверсия метана растет с увеличением концентрации аргона (при $SIEM = 150 \text{ кДж/моль}$ конверсия возрастает от 1,5 % в отсутствие Ar до 5,8 % при объемной доле аргона 37,5 %), что согласуется с результатами [7] (Okumoto2001). В то же время, результаты по влиянию аргона на селективность ме-

танола отличаются от полученных в [7]: при постоянном $SIEM$ селективность метанола снижается с увеличением концентрации аргона (при $SIEM = 60 \text{ кДж/моль}$ селективность метанола снижается с 17 % в отсутствие Ar до 5 % при объемной доле аргона 37,5 %), что, по мнению автора, может быть связано с разным характером приложенных электрических напряжений: импульсное напряжение в случае [7] и синусоидальное напряжение в данной работе [40]. Кроме того, концентрация аргона влияет на величину энергии, подаваемой в систему за период, при постоянном значении напряжения, частоты, отношения $O_2:CH_4$ и расхода газов. Так, при увеличении объемной доли аргона от 0 % до 37,5 % энергия, подаваемая в систему за период, увеличивается от 5×10^{-4} до $7,5 \times 10^{-4}$ Дж/период. Возможно, это связано с тем, что увеличение концентрации аргона способствует образованию метастабильного аргона (Ar^*), который затем вступает в реакцию со стабильными молекулами газа (эффект Пеннинга), превращаясь в реактивную среду с более высоким потреблением энергии.

Увеличение скорости конверсии метана в присутствии аргона при использовании в качестве окислителя закиси азота N_2O было обнаружено в работе [6] (Matsumoto2001). Для подтверждения предположения о передаче энергии возбужденного Ar молекулам метана и закиси азота были проведены спектроскопические исследования плазмы, показавшие, что интенсивность главных эмиссионных линий возбужденного аргона (696, 706, 750 и 810 нм) уменьшалась одинаково при введении в систему метана, причем уменьшение было пропорционально концентрации метана. В отсутствие аргона, по мнению авторов, прямое образование метанола происходит в результате диссоциации молекул реагентов под действием электронного удара.

Рост конверсии метана и увеличение выхода метанола в присутствии криптона (рис. 22) при использовании паров воды в качестве источника кислорода при плазменной конверсии метана наблюдался авторами [30] (Okazaki2002).

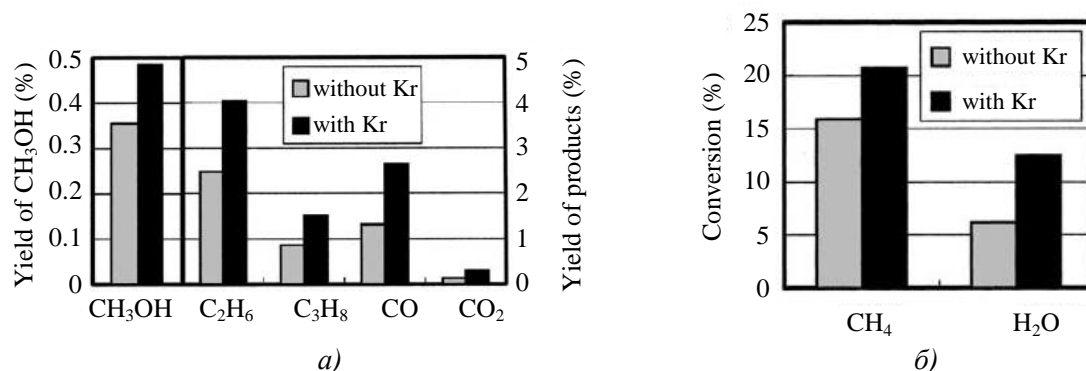


Рис. 22. Влияние инертного газа криптона на выход метанола (а) и конверсию метана (б) [30] (Okazaki2002)

Помимо упомянутой выше работы [8], влияние азота на характеристики процесса конверсии метана в метанол изучалось в работе [36] (Larkin2001a). Выяснено, что при увеличении молярной доли азота от 0 % до 40 % конверсия метана возрастает с 12 % до 16 %, селективность метанола снижается от 16 % до 10 %, энергозатраты возрастают с 51 до 66 эВ/(моль сконвертированного метана). Полученные результаты объясняются действием азота только как разбавителя газовой смеси.

В этой же работе исследовано влияние водорода на конверсию метана. При увеличении молярной доли водорода от 0 % до 40 % конверсия метана снизилась с 29 % до 27 %.

Аналогичное действие водорода на конверсию метана отмечено в работах [21, 26] (Nozaki2013,2015) при проведении плазменного процесса в микрореакторе. По приведенным в статьях данным, увеличение расхода водорода от 0 до 20 см³/мин приводит к снижению конверсии метана с 33 % до 20 %, при этом селективность метанола возрастает от 5 % до 9 %. По мнению авторов при введении водорода часть кислорода избирательно расходуется на его окисление, что снижает конверсию метана. В то же время образуются активные формы кислорода, такие как OH, HOO, H₂O₂, способствующие образованию метанола.

В работах [11, 28, 52] с целью удаления конденсирующихся жидких компонентов из активной области разряда микрореактора была использована импульсная закачка воды в реактор и изучено ее влияние на характеристики плазменной конверсии метана. К сожалению, авторы изучали не индивидуальные органические оксигенаты, в частности, инте-

ресующий нас метанол, а совокупность жидких оксигенатов – метанол, формальдегид, муравьиная кислота, рассматриваемую как жидкое топливо. Оказалось, что впрыскивание воды на время инъекции гасит разряд, но при этом удаляет сконденсированные оксигенаты смыванием, препятствуя их дальнейшему окислению и образованию полимерных отложений на стенках реактора, отводит выделяемое тепло, обеспечивая конверсию метана за один проход 40 % при селективности жидких оксигенатов 30–50 % [52] (Nozaki2011a).

Исследования [28] (Agiral2011) показали влияние интервалов между впрыскиваниями воды на характеристики процесса: при увеличении интервала от 1 до 5 мин конверсия метана возрастает от 9 % до 21 %, суммарный выход оксигенатов – от 1,9 % до 4,3 %, выход метанола – от 0,7 % до 1,2 %, в то время как суммарная селективность органических оксигенатов возрастает с увеличением интервала между впрыскиваниями, достигает максимального значения 27 % при интервале 3 мин, далее снижается.

Интересным фактом является экспериментальное обнаружение в плазменной жидкости больших количеств перекиси водорода H₂O₂ и такого промежуточного продукта парциального окисления метана как метилгидропероксид CH₃OOH, легко восстанавливаемого до метанола [11] (Nozaki2011). Кроме того, показано существование постплазменного (в холодной ловушке) окисления перекисью водорода формальдегида до муравьиной кислоты. Авторами также установлено увеличение электропроводности жидкой пленки конденсата, что негативно влияет на свойства плазмы, чрезмерно активируя не только ме-

тан, но и полезные оксигенаты и ухудшая селективность желаемых продуктов.

3.6. Параметры разряда/плазмы

3.6.1. Напряжение

Несмотря на то, что напряжение является одним из важнейших электрических параметров, влияющих на плазменное окисление метана, количество работ, рассматривающих этот вопрос, опубликованных в рассматриваемый нами период, невелико: [14] (Shepelev1993), [4] (Bhatnagar1995), [33] (Larkin1998), [20] (Aghamir2004), обзорные работы [59, 60] (Indarto2008a, Khoshtinat2010).

В работе [4] (Bhatnagar1995) исследовалась зависимость конверсии метана и селективности метанола от напряжения в диапазоне от 5 до 18 кВ (действующее напряжение) при синусоидальной форме волны. Пороговое значение напряжения, при котором реакция не происходила, было чуть ниже 5 кВ. При этом уровне напряжения пиковое напряжение составляло около 7 кВ и являлось напряжением пробоя. Верхняя граница исследуемого диапазона определялась возможностями источника питания. С увеличением приложенного напряжения конверсия метана возрастала от 5 % до 20 %. Авторы объясняют это тем, что эффект увеличения напряжения при фиксированной геометрии приводит к увеличению заряда, передаваемого между электродами, то есть к увеличению тока. Electrodes имеют дефекты поверхности, и когда напряжение увеличивается до достаточно высокого уровня, разряд электронов происходит из мест, которые меньше всего могут поддерживать разность потенциалов. Очевидно, что увеличение приложенного напряжения не может привести к увеличению разности потенциалов между электродами, а вместо этого приводит к увеличению числа очагов разряда на поверхности электрода. Поскольку существуют свидетельства того, что количество электронов на один акт разряда в этих условиях существенно не меняется, можно предположить, что эти дополнительные электроны увеличивают скорость инициирования и других реакций, управляемых электронами. Следовательно, можно ожидать увеличения конверсии реаген-

тов. Селективность метанола в данном диапазоне напряжений возрастает, достигает максимального значения 17 % при 12 кВ, далее остается практически постоянной (рис. 23).

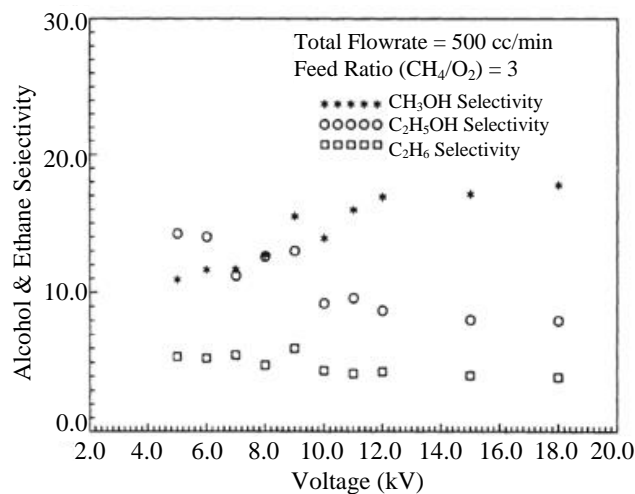


Рис. 23. Влияние приложенного напряжения на селективность метанола [4] (Bhatnagar1995)

О росте конверсии метана с ростом напряжения от 18 до 23 кВ в присутствии гелия при объемном расходе газов 100 мл/мин и соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2$, изменяющемся от 10:1 до 1:1 (рис. 24), сообщается также в [20] (Aghamir2004), где плазменный разряд создавался высоковольтным (50 кВ) источником переменного тока частотой 50 Гц.

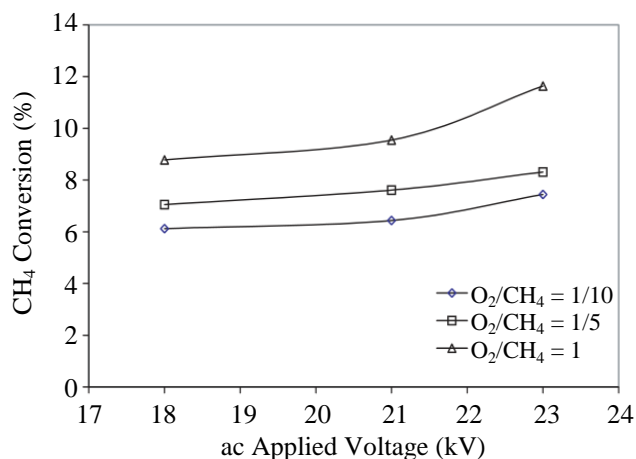


Рис. 24. Влияние приложенного напряжения на конверсию метана в присутствии кислорода и гелия при различных соотношениях метан: кислород. Объемный расход газов 100 мл/мин [20] (Aghamir2004)

Селективность метанола по данным этих же авторов возрастает при увеличении напряжения от 12 до 15 кВ, достигает максималь-

го значения 65 % при приблизительно 15 кВ, далее несколько снижается и остается постоянной в диапазоне от 18 до 23 кВ (рис. 25).

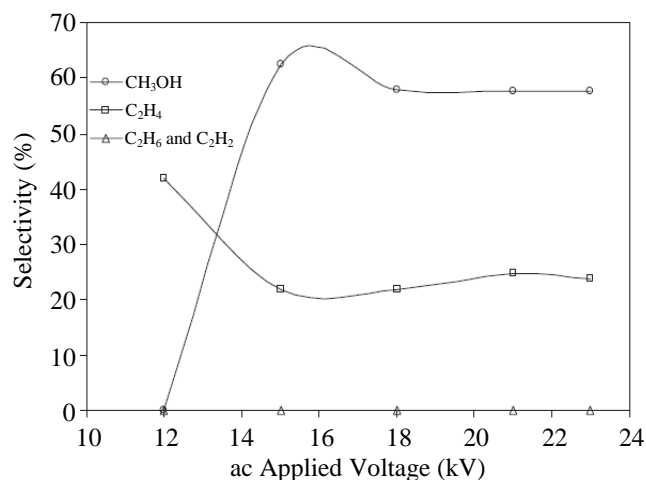


Рис. 25. Влияние приложенного напряжения на селективность продуктов конверсии. Исходная смесь: метан, кислород, гелий. Объемный расход метана 44,3 мл/мин [20] (Aghamir2004)

Интересен полученный результат влияния напряжения на селективность этилена, которая в этих условиях, наоборот, снижается до 15 кВ, а далее выравнивается. Авторы объясняют это увеличением количества высокоэнергетических электронов при увеличении напряжения, их взаимодействием с кислородом с образованием O_2^- и O^- , которые активируют метан, отрывая водород, с образованием метильных радикалов. Сочетание метильных радикалов дает углеводороды C_2 . Реакция метана с O^- также приводит к образованию OH^- , который снова соединяется с метильными радикалами с образованием метанола.

В работе [33] (Larkin1998), в отличие от работ, упомянутых выше, увеличение напряжения от 8,5 кВ до 16 кВ сопровождалось снижением как конверсии метана от 20,2 % до 14,0 %, так и селективности метанола от 15,0 % до 13,0 % (переменный ток, форма сигнала синусоидальная, объемный расход газов 200 мл/мин, соотношение $CH_4:O_2 = 3:1$). Следует отметить, что в данном эксперименте одновременно с увеличением напряжения была увеличена частота от 100 Гц до 200 Гц. В связи с этим сделать однозначный вывод о влиянии напряжения на характеристики плазменного процесса по данным этого эксперимента не представляется возможным.

Шепелев [14], изучая влияние напряжения на селективность метанола в более узком диапазоне напряжений (от 5,6 кВ до 8 кВ) и меньшем объемном расходе газов (0,15 мл/с), получил снижение селективности метанола от 12,5 % до 5 %.

3.6.2. Величина газового зазора

В ряде работ [21, 24, 35, 57] исследовано влияние величины газового зазора на характеристики окислительной плазменной конверсии метана в барьерном разряде. Величина газового зазора варьировалась путем изменения диаметра внутреннего электрода.

По данным [35] (Larkin2001) при увеличении газового зазора от 1,9 мм до 4,0 мм конверсия метана снижается с 10 % до 6 % при давлении 1 атм и с 8 % до 5 % при давлении 2 атм. Соотношение метан: кислород составляло 5:1. Объемный расход газа при увеличении газового зазора увеличивали, чтобы поддерживать постоянное время пребывания 1 мин, кроме того увеличивали частоту для поддержания коэффициента мощности на уровне 1. Для объяснения причин влияния величины газового зазора на характеристики окислительной конверсии метана использовали приведенную напряженность электрического поля E/p , связанную с величиной газового зазора соотношением $E/p = U/(pd)$, где U – напряжение, В; d – величина газового зазора, см; p – давление, Торр.

Изменение E/p при изменении газового зазора вызывает изменение средней энергии электронов. Рассчитанные авторами значения E/p и средней энергии электронов для различных величин газового зазора при давлении 1 атм и соотношении $CH_4:O_2 = 2:1$ представлены в табл. 5.

Таблица 5

Расчетные значения E/p и средней энергии электронов при различной величине газового зазора [35] (Larkin2001)

Газовый зазор, мм	1,9	4,0	6,7	12,0
E/p , В/(см·Торр)	49,0	30,0	24,0	18,0
Средняя энергия электронов, эВ	5,0	4,2	4,0	3,6

В свою очередь средняя энергия электронов влияет на энерговыделение, направленное

на различные типы процессов столкновения электронов с молекулами метана и кислорода. Авторами показано, что в рассматриваемой области E/p не менее 97 % энергии, подаваемой в зону реакции, направляется на процессы неупругого столкновения метана и кислорода, а такие процессы как прилипание, ионизация и упругие столкновения несут незначительный вклад.

Из двух возможных процессов неупругого столкновения метана – возбуждения метана и его диссоциации – при изменении E/p от 49 до 18 В/(см·Торр) энергозатраты, направленные на возбуждение метана, увеличиваются, а на его диссоциацию – уменьшаются (рис. 26).

В случае кислорода (рис. 27) энергозатраты в процесс возбуждения кислорода в изучаемом диапазоне возрастает, а энергозатраты в процесс диссоциации остаются на уровне 40 % при уменьшении E/p от 49 до 30 В/(см·Торр), а далее резко снижаются.

На этом же рисунке показано, как изменяется суммарная селективность органических оксигенатов в зависимости от величины E/p . Вид этой зависимости совпадает с видом описанной выше кривой зависимости энергозатраты в процесс диссоциации кислорода. Это позволяет предположить, что атомарные формы кислорода, образующиеся в результате диссоциации кислорода, ответственны за окисление метана до органических оксигенатов. Таким образом, изменяя величину газового зазора, можно изменять направление процесса окисления.

Снижение величины конверсии метана от 27,3 % до 24,8 % при увеличении газового зазора от 0,5 мм до 2,5 мм получено также в работе [57] (Chen2009) при использовании в качестве источника кислорода воздуха в соотношении с метаном 1:1. Выход метанола при этом также снижается от 2,2 % до 1,9 %.

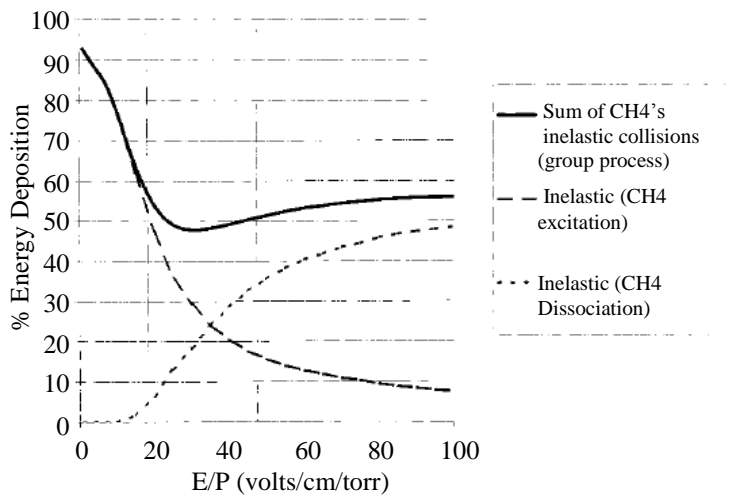


Рис. 26. Влияние E/p на энергозатраты ($CH_4:O_2 = 2:1$) [35] (Larkin2001)

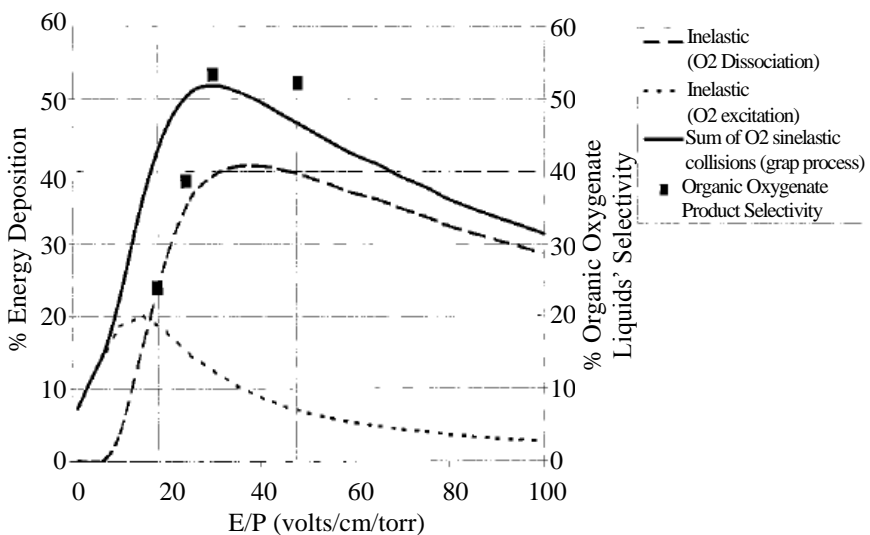


Рис. 27. Зависимость энергозатраты и селективности органических оксигенатов от величины E/p . $CH_4:O_2 = 2:1$, подводимая мощность 118 Вт, температура охлаждающей жидкости 15 °С, [35] (Larkin2001)

Авторами [24] (Chawdhury2019) влияние величины газового зазора на конверсию метана изучалось при разной мощности разряда (рис. 28). При мощности от 0,5 до 1,5 Вт увеличение газового зазора от 4,5 до 6,0 мм приводило к снижению конверсии метана.

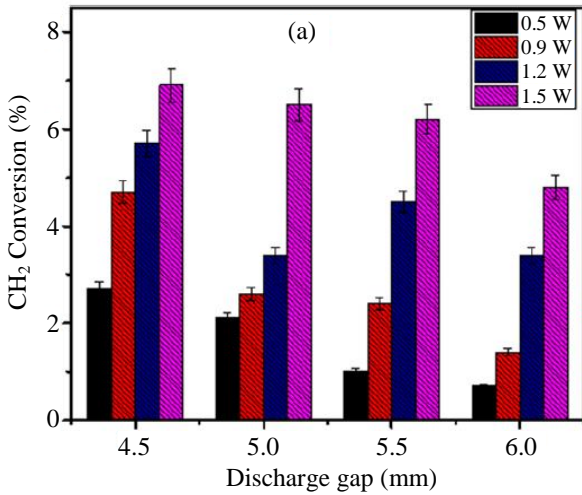


Рис. 28. Влияние величины газового зазора на конверсию метана при мощности разряда 1,5 Вт, объемном расходе газов 30 мл/мин, соотношении $CH_4:O_2 = 5:1$, частоте 50 Гц [24] (Chawdhury2019)

Селективность и выход метанола также снижались с увеличением газового зазора

(рис. 29). Авторы связывают это с увеличением объема разряда, снижением плотности мощности разряда, увеличением времени пребывания реагентов в зоне плазмы, что ведет к реакциям рекомбинации метильного радикала.

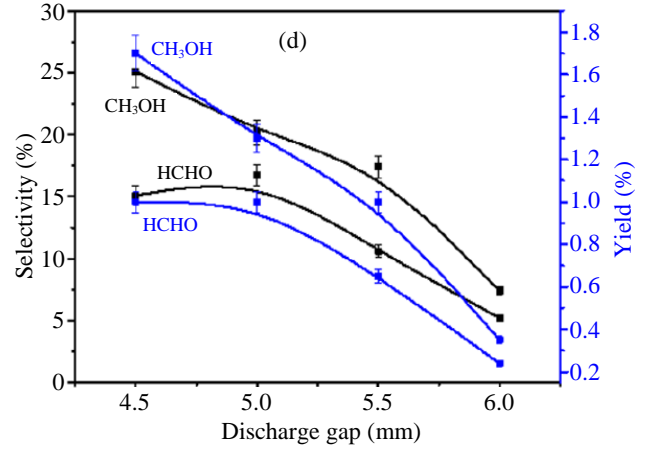


Рис. 29. Влияние величины газового зазора на селективность и выход метанола при мощности разряда 1,5 Вт, объемном расходе газов 30 мл/мин, соотношении $CH_4:O_2 = 5:1$, частоте 50 Гц [24] (Chawdhury2019)

Кроме того, в данной работе исследовалось влияние величины газового зазора на электрические параметры разряда (рис. 30).

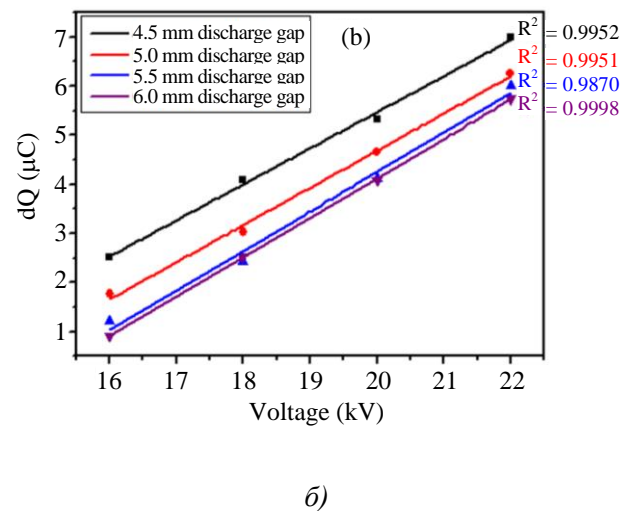
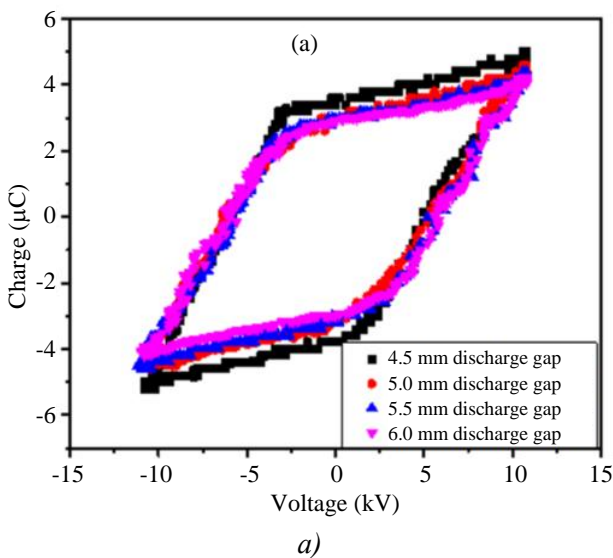


Рис. 30. Фигуры Лиссажу при различной величине газового зазора при постоянном напряжении 22 кВ (а); количество переносимого за полупериод заряда как функция напряжения при различной величине газового зазора (частота 50 Гц) (б) [24] (Chawdhury2019)

Количество переносимого за полупериод заряда уменьшается с увеличением разрядного промежутка, что может снизить образование

высокоэнергетических электронов и активных частиц плазмы. Кроме того, более короткий разрядный промежуток передает больше заря-

да при любом напряжении. В случае разрядного промежутка 4,5 мм рассеяние заряда изменялось от 2,5 мкКл до 6,9 мкКл при изменении приложенного напряжения от 16 кВ до 22 кВ, тогда как при том же диапазоне приложенного напряжения для разрядного промежутка 6 мм изменение заряда происходило в пределах от 0,9 мкКл до 5,7 мкКл соответственно. Авторы считают, что система с меньшим разрядным промежутком более предпочтительна для обеспечения эффективного подвода энергии.

Эксперименты [21] (Nozaki2015), выполненные в микроплазменном реакторе при температуре 200 °С и 400 °С, четко выраженной зависимости конверсии метана и селективности метанола от величины газового зазора

при его изменении от 0,5 мм до 1,5 мм не выявили.

3.6.3. Приведенная напряженность

Влияние приведенной напряженности электрического поля на энерговклад в различные процессы столкновения в плазме, а также суммарную селективность органических оксигенатов уже рассматривалось нами в разделе, посвященном влиянию величины газового зазора на характеристики плазменного окисления метана. В дополнение к этим данным можно привести рис. 31, приведенный в работе [35] (Larkin2001) и иллюстрирующий влияние параметра E/p на конверсию метана.

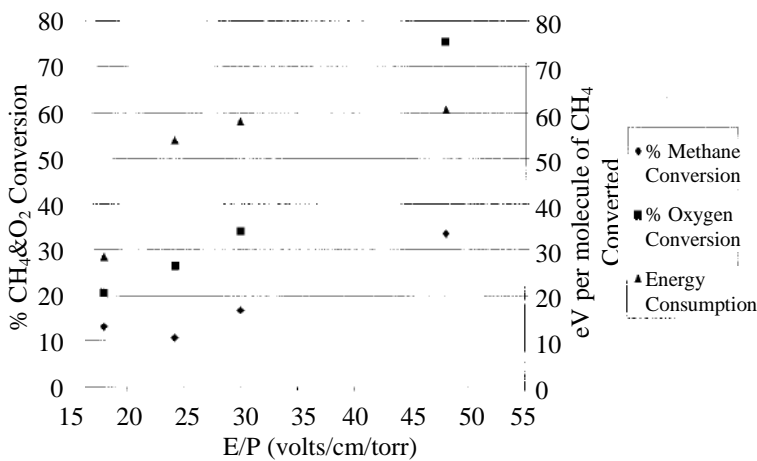


Рис. 31. Влияние приведенной напряженности электрического поля на конверсию метана и кислорода. Соотношение $CH_4:O_2 = 2:1$, мощность разряда 118 Вт, температура охлаждающей воды 15 °С [35] (Larkin2001)

3.6.4. Частота напряжения

Влияние частоты синусоидального сигнала высокого напряжения в диапазоне от 5,5 до 8,0 кГц на конверсию метана и выход метанола исследовано в работе [57] (Chen2009, рис. 32) при использовании воздуха в качестве поставщика кислорода (мощность разряда 140 Вт, соотношение $CH_4:воздух = 1:1$, объемный расход газов 300 sccm).

Возрастание конверсии метана и выхода метанола с увеличением частоты импульсов авторы объясняют увеличением количества микроударов в единицу времени, что приводит к образованию большего количества радикалов.

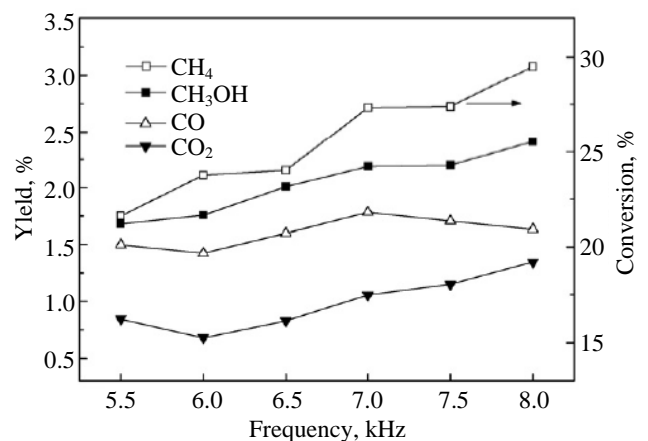


Рис. 32. Влияние частоты импульсов на конверсию метана и выход метанола. Мощность разряда 140 Вт; газовый зазор 0,5 мм; давление атмосферное; температура комнатная; соотношение $CH_4:Air = 1:1$; объемный расход газов 300 sccm [57] (Chen2009)

В работе [15] (Okumoto1997) показана связь мощности разряда с частотой импульсов напряжения микросекундной длительности (5–10 мкс) (рис. 33) при плазменном окислении метана кислородом.

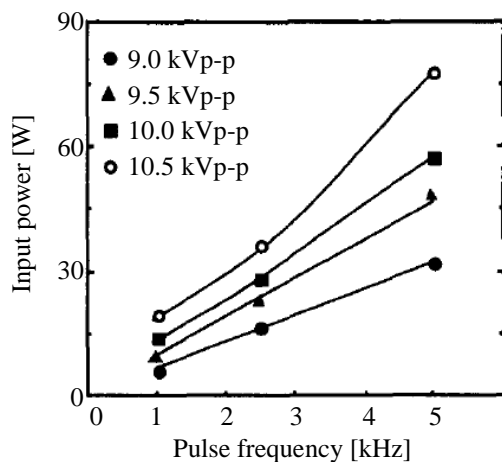


Рис. 33. Связь частоты импульса и мощности разряда [15] (Okumoto1997)

При любом пиковом напряжении мощность возрастала при увеличении частоты. Энергия в импульсе была почти постоянной для любого приложенного напряжения. Исследование влияния мощности разряда на концентрацию метанола, выполненные при частоте импульсов 1, 5 и 10 кГц, показали, что при постоянной мощности более высокая концентрация метанола наблюдалась при более низкой частоте (рис. 34).

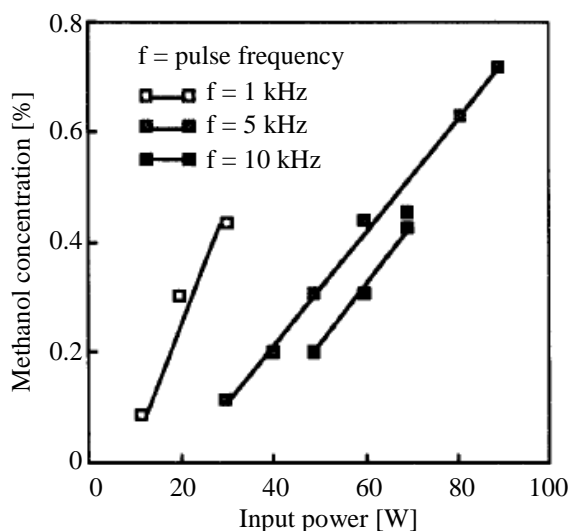


Рис. 34. Влияние мощности разряда на концентрацию метанола. Время пребывания 6,7 с; соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 96:4$; температура комнатная [15] (Okumoto1997)

Полученные результаты показывают, что для эффективного синтеза метанола энергия одного импульса важнее частоты их следования.

3.6.5. Мощность в разряде

Влияние мощности разряда на конверсию метана при использовании кислорода для его окисления рассмотрено в работах [61] и [16] (Indarto2006, Fathollahi2021). Результаты, полученные [61] при увеличении мощности разряда от 50 до 80 Вт (объемный расход газов $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, отношение $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:1$), свидетельствуют о возрастании конверсии метана от 20,2 % до 25,8 %. По результатам [16], полученным при объемном расходе газов $175 \text{ см}^3/\text{мин}$, соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:3$, частоте 32 кГц, при увеличении мощности в более широком диапазоне – от 10 до 152 Вт, конверсия метана возрастает, достигает максимального значения 76 % при мощности 78 Вт, далее снижается (рис. 35).

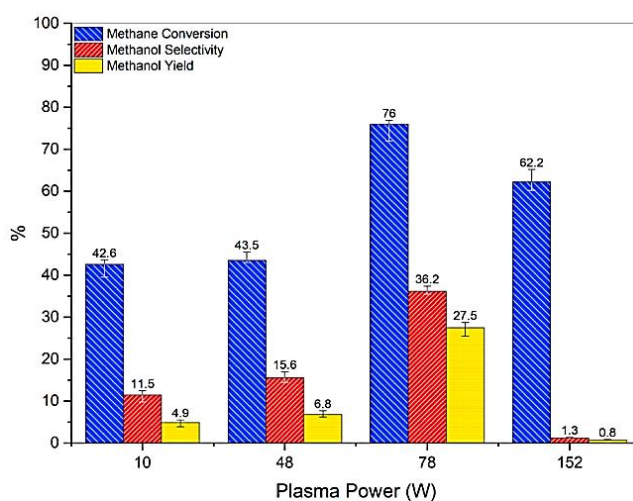


Рис. 35. Влияние мощности разряда на конверсию метана, селективность и выход метанола при частоте разряда 32 кГц, газовом зазоре 2 мм, соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:3$, объемном расходе газов 175 sccm [16] (Fathollahi2021)

Возрастание конверсии с увеличением мощности разряда оба автора связывают с увеличением количества высокоэнергетичных электронов, при столкновении с которыми возрастает вероятность разрыва связи C–H молекулы метана. Дальнейшее увеличение мощности плазмы, по мнению [16] приводит к росту концентрации более активных частиц,

таких как гидроксильные, кислородные и метильные радикалы, влияющих на конверсию метана. Рост конверсии метана с ростом мощности разряда получен и для других источников кислорода – воздуха [57] (Chen2009, рис. 36) и двуокиси углерода [9] (Zou2003, рис. 37).

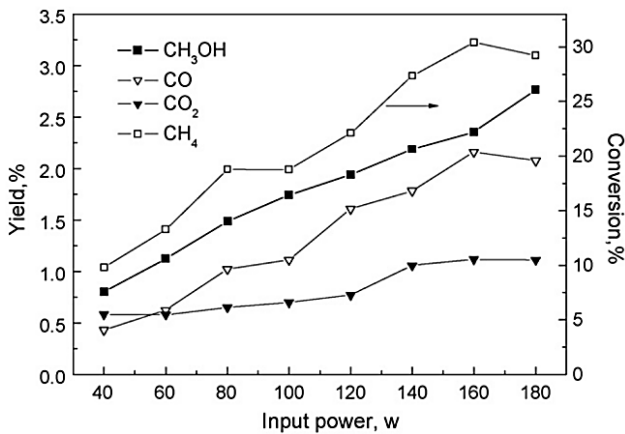


Рис. 36. Влияние мощности разряда на конверсию метана и выход метанола при частоте разряда 7 кГц; газовом зазоре 0,5 мм, атмосферном давлении, комнатной температуре, соотношении $CH_4:Air = 1:1$, объемном расходе газов 300 ссст [57] (Chen2009)

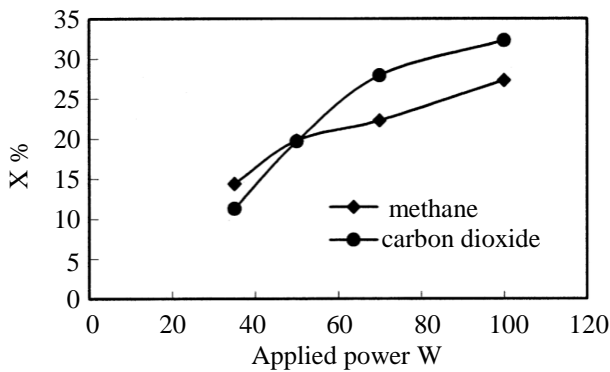


Рис. 37. Влияние мощности разряда конверсию метана и двуокиси углерода [9] (Zou2003)

В работе [19] (Yao2000) исследовано влияние мощности разряда на скорость конверсии метана при различной длине разряда, варьируемой длиной алюминиевой ленты, служащей заземляющим электродом (рис. 38).

Из представленных результатов видно, что увеличение мощности оказывает гораздо большее влияние на конверсию метана, чем длина разряда.

В этой же работе рассматривалось влияние мощности разряда на селективность мета-

нола при различной длине разряда (рис. 39). Вне зависимости от длины разряда максимальная селективность достигалась при мощности порядка 5 Вт, далее снижалась.

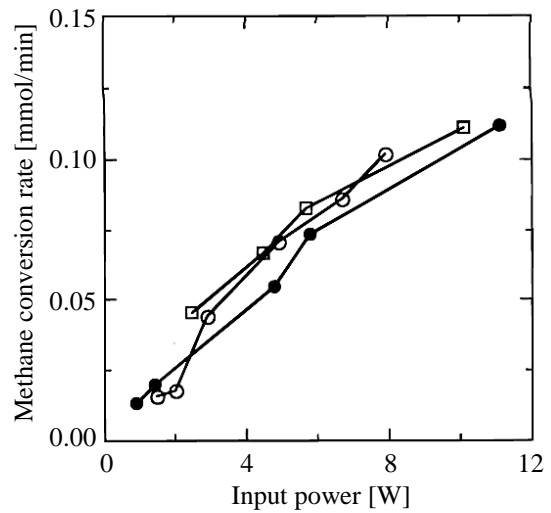


Рис. 38. Влияние мощности разряда на скорость конверсии метана при атмосферном давлении, комнатной температуре, объемном расходе газов 100 мл/мин, соотношении $CH_4:O_2 = 94:6$. Длина разряда 10 см; 50 см; 100 см. [19] (Yao2000)

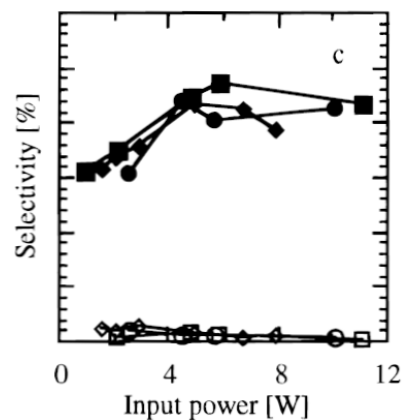


Рис. 39. Влияние мощности разряда на селективность метанола при различной длине разряда: ромб – 10 см; квадрат – 50 см; круг – 100 см [19] (Yao2000)

Наличие максимума на кривой зависимости селективности метанола от мощности разряда отмечается также в [16] (Fathollahi2021). Но в этой работе максимальное значение 36,2 % наблюдается при мощности 78 Вт (рис. 35).

В исследованиях [15] (Okumoto1997) при возрастании мощности от 30 Вт до 90 Вт наблюдалось снижение селективности метанола от 18 % до 9 %.

Данные по влиянию мощности разряда на выход метанола также противоречивы. По результатам [61] (Indarto2006) увеличение мощности от 50 Вт до 80 Вт сопровождается снижением выхода метанола от 5,4 % до 4,5 %. По результатам [16] (Fathollahi2021) выход метанола с ростом мощности увеличивается, достигает максимального значения 27,5 % при 78 Вт, далее резко снижается, что авторы связывают с реакциями рекомбинации, приводящими к образованию высших углеводородов, а также реакциями более глубокого окисления метана, происходящими при более высоких мощностях.

Следует отметить, что во всех упомянутых выше работах речь идет о параметре, измеряемом измерителями мощности и не являющемся истинной мощностью разряда. Истинная мощность разряда, рассчитанная в [19] (Yao2000) с учетом истинной (короткой) длительности пробоя, составила 0,35 МВт.

3.7. Время пребывания в плазме

Влияние времени пребывания (времени нахождения реакционной смеси в плазменной зоне реактора) на характеристики плазменной конверсии метана в метанол изучалось в работах [6, 11, 15, 17, 18, 25, 27, 35, 38, 39, 52].

Во всех работах, где исследовано влияние времени пребывания на конверсию метана, обнаружено ее возрастание с увеличением времени пребывания. Интересные результаты получены в [11] (Nozaki2011, рис. 40).

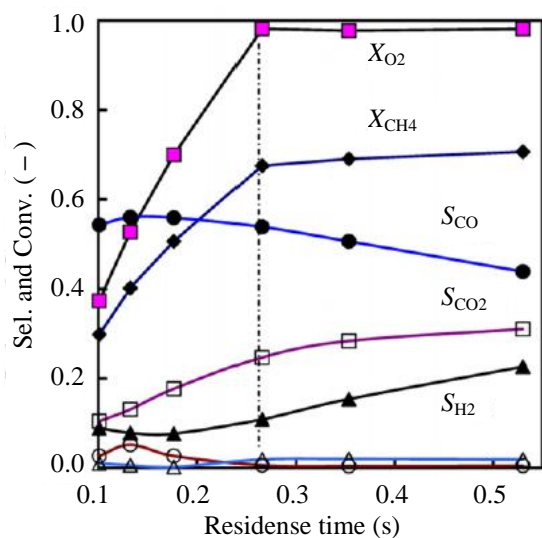


Рис. 40. Зависимость конверсии метана от времени пребывания [11] (Nozaki2011)

При увеличении времени пребывания от 0,1 до 0,28 с конверсия метана резко возрастает от 30 % до 68 % и при дальнейшем увеличении времени пребывания остается практически постоянной. Авторы выяснили, что к времени пребывания 0,28 с происходит практически полная конверсия кислорода, что вызывает прекращение роста конверсии метана.

Что касается влияния времени пребывания на синтез метанола, в [15, 17, 18] указывается на возрастание концентрации CH_3OH при увеличении времени пребывания, за исключением экспериментов со степенью разбавления инертным газом, равной 5. В этом случае кривая зависимости концентрации метанола от времени пребывания проходит через максимум, который отличается для разных инертных газов.

В [27] (Okazaki1997) показано, что влияние времени пребывания на выход метанола зависит от соотношения $CH_4:O_2$. При соотношении 92:8 выход возрастал от 0,6 % до 2,4 % при времени пребывания 20 с и далее оставался практически постоянным. При соотношении $CH_4:O_2$, равном 97:3, максимальный выход метанола 1,3 % достигался при 15 с, далее снижался (рис. 41). Авторы объясняют это нехваткой кислорода в системе.

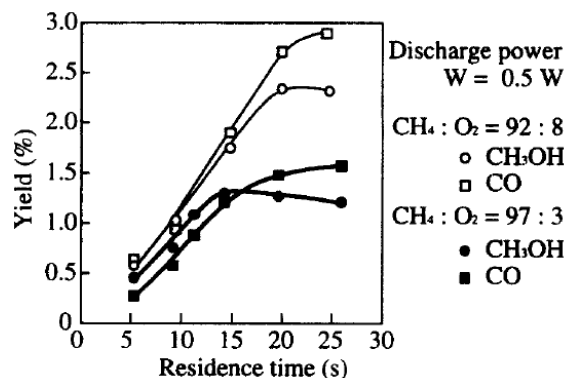


Рис. 41. Влияние времени пребывания на выход метанола при различных соотношениях $CH_4:O_2$ [27] (Okazaki1997)

Влияние времени пребывания на селективность метанола изучалось в [6, 35] (Larkin2001, Matsumoto2001). В обеих работах получено снижение селективности – в [35] с 32 % до 12 % при возрастании времени пребывания от 2,5 до 40 с и в [6] с 15 % до 10 % при возрастании времени пребывания от 0,9 до 2,4 с. Снижение селективности метанола

сопровождалось ростом селективности формальдегида [6, 35], муравьиной кислоты, метилформиата [35], оксида углерода [6], то есть продуктов более глубокого окисления метана.

В работах [12, 45, 57, 62] рассмотрено влияние объемного расхода газа на плазменный синтез метанола. Этот параметр связан с временем пребывания соотношением $t = V/Q$, где t – время пребывания, с; V – объем реакционной зоны реактора, см^3 ; Q – объемный расход, $\text{см}^3/\text{с}$, поэтому его влияние на конверсию метана, селективность и выход метанола является должно быть обратным относительно времени пребывания, что подтверждается экспериментальными данными. Снижение конверсии метана при увеличении объемного расхода газов установлено в этих же работах ([12, 45, 57, 62]). Выход метанола по данным [57] (Chen2009) при увеличении объемного расхода от 100 до 300 ст. $\text{см}^3/\text{мин}$ увеличивается от 1,3 % до 2,19 %, а при дальнейшем увеличении снижается (рис. 42).

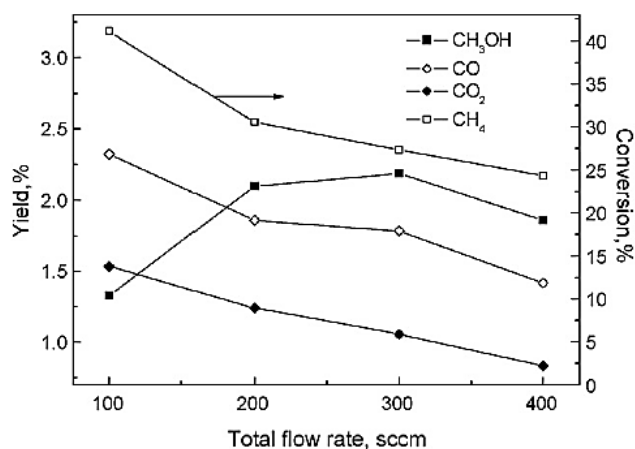


Рис. 42. Влияние объемного расхода газов на конверсию метана и выход метанола. Мощность разряда 140 Вт; частота напряжения 7 кГц; газовый зазор 0,5 мм; температура комнатная; соотношение $\text{CH}_4:\text{Air} = 1:1$ [57] (Chen2009)

На основании представленных данных можно сделать вывод, что оптимальное значение времени пребывания должно представлять некий компромисс – с одной стороны, оно должно быть достаточным для обеспечения требуемой величины конверсии метана и селективности метанола, с другой – не слишком большим, чтобы не вызвать переокисление метанола.

3.8. Удельный энергозатрат (SIE)

Удельная подводимая энергия SIE является одним из важнейших факторов, определяющих направление плазмохимической конверсии метана. В связи с этим в значительном количестве работ уделено внимание изучению влияния этого фактора на характеристики процесса в барьерном разряде. Данная величина встречается у разных авторов как вкладываемая мощность, отнесенная к расходу газов, или же как мощность, отнесенная к объему реакционной зоны. Расход может быть выражен как в объемных, так и в молярных и массовых единицах. Поскольку изменение SIE может варьироваться изменением как подводимой мощности, так и расходом газовой смеси, [51] (Zhou1998) исследовали влияние SIE, увеличивая мощность разряда от 100 до 800 Вт при постоянном общем расходе газов 1,0 л/мин, соответствующем времени пребывания 6 с, а также изменяя расход газов в диапазоне 0,1–2 л/мин при постоянной мощности 200 Вт. Остальные факторы – соотношение смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2$, равное 4:1; давление газа 2,0 бар; температура стенки реактора 80 °С поддерживались на постоянном уровне. Результаты по влиянию SIE на конверсию метана и выход метанола, полученные двумя способами (рис. 43), несмотря на аналогичные тенденции развития, существенно отличаются.

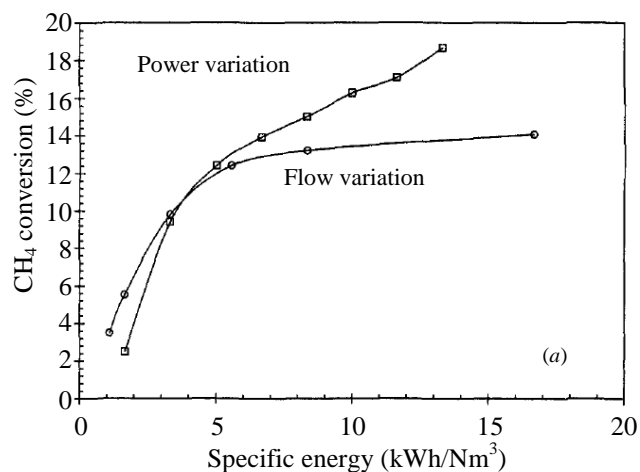


Рис. 43. Влияние удельной подводимой энергии на а) конверсию метана и б) выход метанола. Давление 2,0 бар; температура стенки реактора 80 °С; соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 8:2$. При варьировании мощности объемный расход газов 1,0 л/мин. При варьировании объемного расхода газов мощность 200 Вт [51] (Zhou1998)

Точки пересечения обеих кривых, как для конверсии метана, так и для выхода метанола появляются при одинаковых мощности и расходе газов, что соответствует значению удельной подводимой энергии $3,3 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$. Выше $3,3 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ повышение SIE за счет увеличения мощности приводит к лучшему превращению метана в метанол, чем за счет замедления потока. Напротив, ниже $3,3 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ снижение удельной энергии образования метанола за счет увеличения скорости потока при постоянной мощности несколько лучше, чем уменьшение мощности при постоянной скорости потока. При расходе примерно $6,7 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ достигается максимальный выход метанола 3 % при селективности примерно 22 % для изменения мощности. Конверсия CH_4 при этом составляет около 14 %. Наивысшая селективность метанола 30 % с выходом 1 % достигается при SIE $1,1 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ при изменении расхода газа. Аналогичные зависимости конверсии метана и выхода метанола от SIE получены авторами при использовании воздуха в качестве поставщика кислорода (рис. 44). Исследования [7] (Okumoto2001) выполнены в диапазоне SIE, отличающемся от изученного в [51] ($0,2\text{--}5 \text{ кДж}/\text{л}$ в работе [7] и $3,6\text{--}61 \text{ кДж}/\text{л}$ в работе [51]).

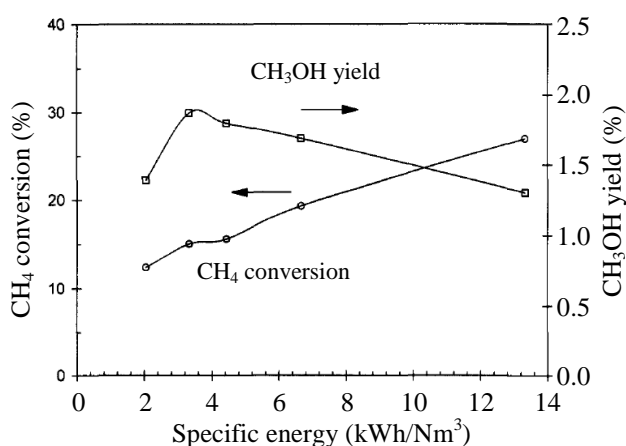


Рис. 44. Влияние удельной подводимой энергии (изменение объемного расхода газов) на конверсию метана и выход метанола для смеси метан–воздух. Давление 2,0 бар; температура стенки реактора 80°C ; мощность 400 Вт; соотношение $\text{CH}_4:\text{Air} = 7:3$ [51] (Zhou1998)

Несмотря на это тенденция зависимости конверсии метана от SIE та же. Селективность

метанола и конверсионная способность метана с увеличением удельной подводимой энергии возрастают, достигают максимального значения при SIE, равном $360 \text{ Дж}/\text{л}$, далее снижаются. Другое влияние удельной подводимой энергии на конверсию метана получено в экспериментах [16] (Fathollahi2021) при практически том же диапазоне изучаемых SIE (рис. 45).

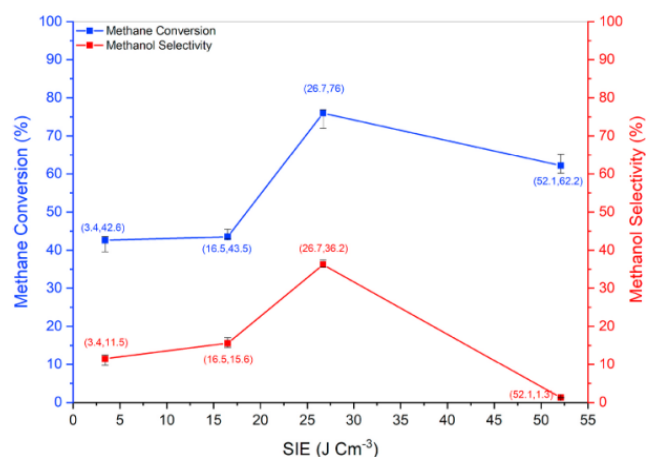


Рис. 45. Влияние удельной подводимой энергии на конверсию метана и селективность метанола при частоте разряда 32 кГц, газовом зазоре 2 мм, соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:3$, объемном расходе газов $175 \text{ см}^3/\text{мин}$ [16] (Fathollahi2021)

Мощность плазмы варьировалась от 10 до 152 Вт при фиксированном соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:3$ и общем объемном расходе $175 \text{ см}^3/\text{мин}$. И конверсия метана, и селективность метанола достигают максимальных значений (76 % и 36,2 % соответственно) при одном и том же значении $\text{SIE} = 27,6 \text{ Дж}/\text{см}^3$, далее снижаются. Рост конверсии метана при увеличении SIE за счет увеличения мощности авторы объясняют увеличением в зоне разряда количества электронов с энергией 1–10 эВ, достаточной для разрыва связей C–H (8,8 эВ) и O–O (5,1 эВ). Появление пиков CN и атомарного кислорода в эмиссионных спектрах плазмы при увеличении мощности разряда подтверждает эту гипотезу. К сожалению, авторы не объясняют снижение конверсии при SIE, превышающем $26,7 \text{ Дж}/\text{см}^3$. Снижение селективности метанола в данном диапазоне происходит за счет дальнейшего его окисления. Данные по влиянию SIE на плазменный синтез метанола в микрореакторе приведены в работе [21] (Nozaki2015). Как и в случае реак-

торов большего объема, конверсия метана монотонно возрастает при увеличении SIE в диапазоне от 10 до 45 Дж/см³, причем вид зависимости при температурах 200 °С и 400 °С и газовых зазорах 0,5 мм и 1,5 мм практически не отличается (рис. 46). В отличие от конверсии метана, влияние SIE на селективность метанола отличается в зависимости от температуры и величины газового зазора (рис. 47).

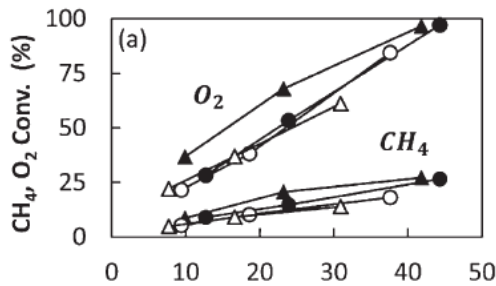


Рис. 46. Влияние удельной вложенной энергии (SIE, Дж/см³) на степень конверсии метана и кислорода: – 1,5 мм, 400 °С; – 1,5 мм, 200 °С; – 0,5 мм, 400 °С; – 0,5 мм, 200 °С [21] (Nozaki2015)

В работе [40] (Osvaldo2017) изучено влияние SIEM (количество энергии, приходящее-

ся на моль метана, входящего в реактор) на конверсию метана (рис. 48) и селективность метанола (рис. 49) в миллиреакторе. SIEM варьировалось объемным расходом газов при постоянном объемном соотношении кислород/метан 0,5 и постоянной объемной доле аргона 0,375. Конверсия метана возрастает с увеличением SIEM, но ее рост при высоких значениях SIEM замедляется и практически конверсия выходит на плато. Автор объясняет это более высокой скоростью конверсии метана при увеличении SIEM.

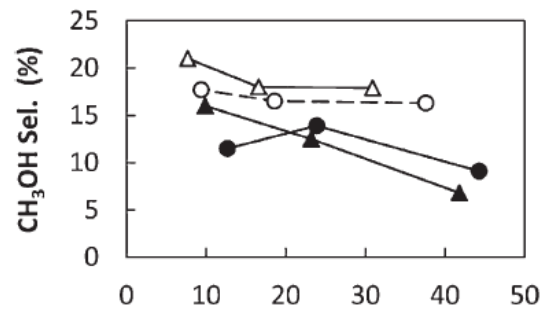


Рис. 47. Влияние удельной вложенной энергии (SIE, Дж/см³) на селективность метанола. Условия те же, что и для рис. 46 [21] (Nozaki2015)

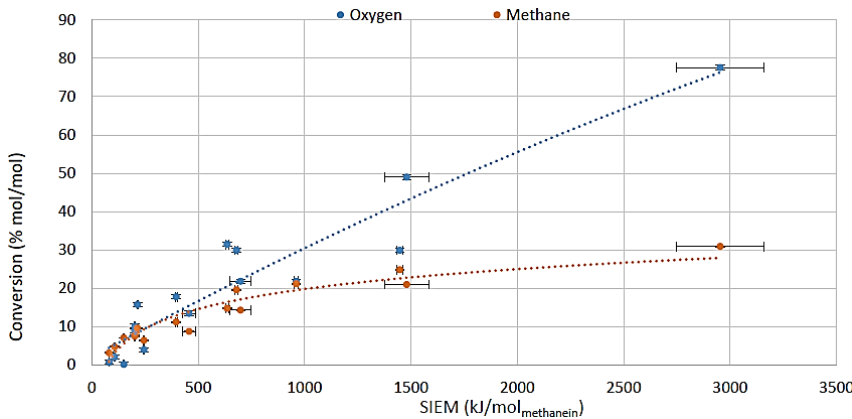


Рис. 48. Влияние SIEM на конверсию метана и кислорода при постоянном объемном соотношении O₂:CH₄ = 1:2 и объемной доле аргона 0,375 [40] (Osvaldo2017)

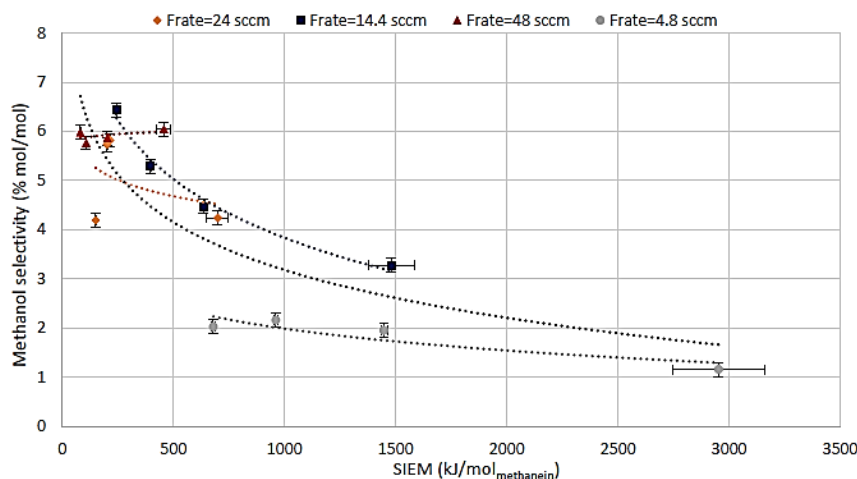


Рис. 49. Селективность метанола как функция SIEM при различных объемных расходах газов (4,8 ст. см³/мин; 14,4 ст. см³/мин; 24 ст. см³/мин; 48 ст. см³/мин, постоянном объемном соотношении O₂/CH₄ = 1:2 и объемной доле аргона 0,375 [40] (Osvaldo2017)

При SIEM 1500 кДж/ моль метана конверсии кислорода и метана составляют соответственно 45 % и 20 %, а при 3000 кДж/ моль метана эти значения равны 80 % и 30 %. Таким образом, низкая концентрация кислорода может ограничивать окисление метана. Селективность по метанолу снижается по мере увеличения значений SIEM, причем наиболее быстрое снижение наблюдается при низких значениях SIEM.

Влияние SIE на конверсию метана при использовании N_2O в качестве источника кислорода показано в работе [31] (Mahammadunnisa2014). Величина SIE варьировалась изменением подаваемого напряжения. Общий расход газов поддерживался на уровне 60 мл/мин. При изменении SIE от 4 до 6 кДж/л конверсия метана возрастала при всех исследованных в работе соотношениях $CH_4:N_2O$ (рис. 50).

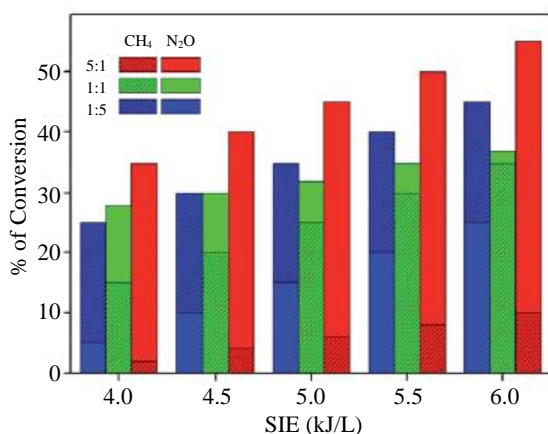


Рис. 50. Влияние удельной подводимой энергии на конверсию CH_4 и N_2O при частичном окислении метана в метанол в реакторе с барьерным разрядом при объемном расходе газов 60 мл/мин и газовом зазоре 3,5 мм [31] (Mahammadunnisa2014)

Исследование влияния удельной подводимой энергии на выход метанола проводилось также и для радиочастотной плазмы [50] (Wang2005a). Как и в исследованиях, выполненных в [51] для барьерного разряда, формы кривых зависимости выхода метанола от SIE при ее варьировании мощностью разряда и объемным расходом газов, отличались (рис. 51). Представленные данные свидетельствуют о снижении выхода метанола и формальдегида и возрастании выхода углеводородов C_2 при изменении SIE от 5 кВт·ч/м³ до 30 кВт·ч/м³, причем влияние изменения мощности гораздо сильнее, чем объем-

ного расхода, особенно для SIE свыше 12 кВт·ч/м³.

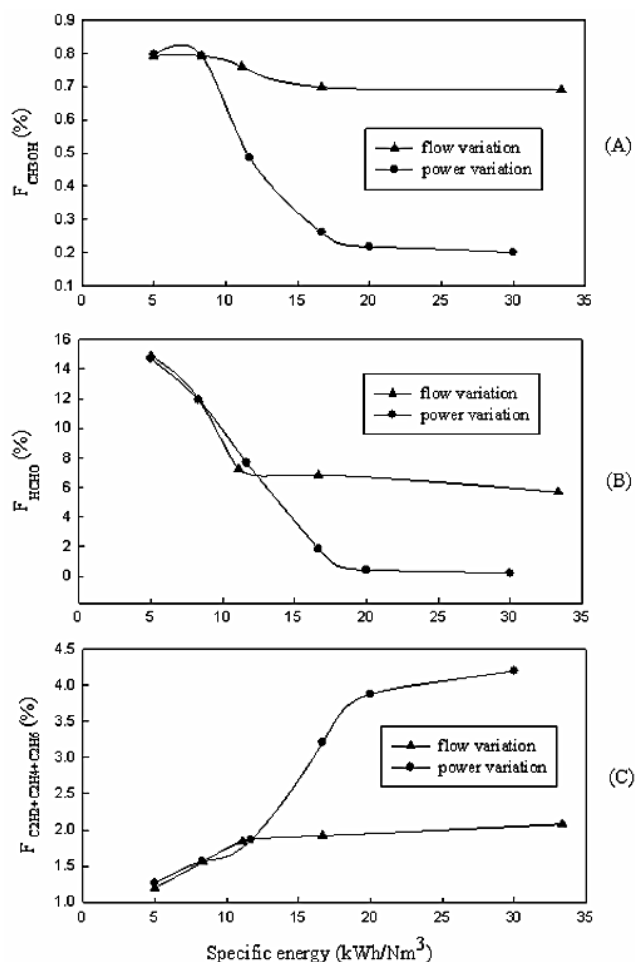


Рис. 51. Влияние удельной подводимой энергии на выход CH_3OH (A), $HCHO$ (B), $C_2H_2 + C_2H_4 + C_2H_6$ (C). $O_2:CH_4 = 1:1$; при варьировании мощности объемный расход 100 ст. см³/мин; при варьировании потока подводимая мощность 50 Вт [50] (Wang2005a)

По-видимому, увеличение мощности ингибировало образование CH_3OH и $HCHO$ или способствовало их разложению. В тоже время в результате рекомбинации радикалов CH_3 и CH_2 образовались соответственно этан и этилен.

4. Использование катализаторов

При исследовании влияния тех или иных факторов на синтез метанола плазменной конверсией метана авторы многих рассмотренных нами работ высказывали предположение о возможной перспективности сочетания плазменного и каталитического процессов. В последнее время появилось много экспериментальных работ по плазменно-катали-

ческой конверсии метана в метанол, подтвердивших данное предположение. И это не удивительно, поскольку согласно [63] (Whitehead2016) именно неравновесная природа холодной, низкотемпературной или нетепловой плазмы открывает возможности для гибридизации плазмы и катализатора. Столкновения электрон-атом и электронмолекула могут создавать в газах ряд частиц, включая положительные и отрицательные ионы, электронно-возбужденные состояния атомных и молекулярных частиц и диссоциированные фрагменты, такие как атомы и радикалы, которые могут находиться в своем основном или возбужденном состоянии. Несоответствие масс между электроном и газообразными частицами означает, что между ними передается небольшая кинетическая энергия, а тяжелые атомарные и молекулярные частицы остаются близкими к температуре окружающей среды. Таким образом, нетепловой разряд может создавать возбужденные и реактивные частицы, которые могут образовываться только в равновесной системе, такой как дуга или пламя, при очень высоких температурах. Это означает, что мы можем иметь ионизированный, возбужденный и реактивный газ, взаимодействующий с катализатором при температурах, при которых обычный термический катализ был бы неактивен. Кроме того часто наблюдается синергетический эффект между плазменным и каталитическим процессами.

Поскольку достаточно подробное рассмотрение плазменно-каталитической конверсии метана в метанол выполнено в недавнем обзоре [64] (Li2021), в данном обзоре представляется целесообразным рассмотреть лишь основные направления выполненных работ, а также сравнить результаты плазменной и плазменнокаталитической окислительной конверсии метана в метанол.

Одно из таких направлений – опробование новых способов введения катализатора в зону разряда. Традиционным является нанесение его в виде порошка на трубку из стекловолокна. В работах [57, 65] катализатор наносили на непористые керамические таблетки, в работах [44, 66] использовали в качестве носителей стеклянные шарики с предварительно протравленной поверхностью. К сожалению, работы, позволяющие сравнить влияние различных носителей при использовании одного и того же катализатора, отсутствуют.

В работе [67] (Chen2010) сравниваются два способа расположения катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ относительно зоны разряда – в первом из них каталитический материал располагается непосредственно в зоне разряда (внутриплазменный катализ), во втором – после зоны плазмы (постплазменный катализ). Лучший синергетический эффект плазмы и катализа был достигнут при внутриплазменном катализе, что объясняется большим числом активных частиц (озон, атомарный кислород, метильные радикалы), идентифицированных методами оптической эмиссии, ИК-Фурье спектроскопии и измерения концентрации озона. Но катализатор в этом случае оказался менее стабилен, чем при постплазменном катализе.

В работе [68] (Indarto2014) с целью уменьшения переокисления метанола катализатор располагался в зоне плазмы, но ближе к ее концу.

В работах [61, 69, 70] плазма использовалась также для подготовки поверхности катализатора.

В работе [61] (Indarto2006) сравниваются три способа плазменной подготовки катализатора $\text{Fe}/\text{Hf}/\text{YSZ}$: гелиевой плазмой без добавок, гелиевой плазмой с добавкой кислорода (окислительная гелиевая плазма) и гелиевой плазмой с добавкой водорода (восстановительная гелиевая плазма). Наилучшие результаты по конверсии метана (35 %) и селективности метанола (10,1 %) были получены для гелиевой плазмы. Для необработанного катализатора эти характеристики составляли 24 % и 4,9 % соответственно. Авторы объясняют это плазменной активацией Fe-центров, активирующих метан на поверхности катализатора.

В исследованиях [69, 70] (Chawdhury2020, 2020a) использовались катализаторы $\text{M}/\text{SBA-15}$, где M – металл, восстановленный в водородной плазме, SBA-15 – структурированный оксид кремния. Сравнение термического и плазменного восстановления, выполненное в [70], показало большую эффективность плазменного восстановления.

Сравнительные данные характеристик процесса плазменного и плазменно-каталитического окисления метана в метанол при использовании различных источников кислорода представлены в табл. 6 [64] (Li2021).

5. Модели и моделирование плазмохимических реакций

Математическое моделирование на сегодняшний день является важным инструментом исследования, который, как и любой другой инструмент, развивается и совершенствуется со временем.

Долгое время основным расчетным методом оставался метод минимизации свободной энергии Гиббса для расчета термодинамически равновесного состава продуктов реакции. Его применение подразумевает решение системы алгебраических уравнений, размер которой зависит от числа рассматриваемых возможных продуктов реакции. Попытка применения такого метода к моделированию выхода метанола в зависимости от температуры при частичном окислении метана в плазме барьерного разряда предпринята в [41]. В ней использовалась схема реакций между пятью основными компонентами: CH_4 , O_2 , CH_3OH , H_2 , CH_2O . Отдельно исследовалось влияние добавления CO_2 и H_2O в продукты реакции, учет которых резко сократил выход метанола. Учет воздействия плазмы сводился к появле-

нию радикалов O и CH_3 в результате диссоциации O_2 и CH_4 под действием электронов плазмы. Вычисление концентраций указанных радикалов осуществлялось в рамках «полуэмпирической» модели, когда результаты расчетов подгонялись под экспериментальные результаты путем варьирования скоростей реакций диссоциации. Основным результатом моделирования — влияние учета CO_2 и H_2O среди продуктов реакции в зависимости от температуры, которое оказалось существенным.

Развитие вычислительных мощностей и методов вычислительной математики привело к распространению кинетического подхода к моделированию в химии, а также в плазмохимии, как к методу, более близкого по духу к «первопринципным», нежели метод минимизации энергии Гиббса. Применение этого метода подразумевает решение системы уже не алгебраических, а обыкновенных дифференциальных уравнений для концентраций каждой компоненты в зависимости от времени. При времени моделирования, достаточном для выхода на стационар, решения задачи кинетическим методом и методом минимизации энергии Гиббса должны совпадать.

Таблица 6

Сравнение конверсии метана и селективности метанола в различных плазменных и плазменно-каталитических системах [64] (Li2021)

Ист. кислорода	Катализатор	$p(\text{CH}_4)$ (атм)	Температура ($^{\circ}\text{C}$) ^a	$Y(\text{CH}_3\text{OH})$ (мкмоль/г кат.)	Производительность (ммоль/моль мет.)	$S(\text{CH}_3\text{OH})$ (%)	Лит. ист.
N_2O	Fe/ZSM-5	$6,6 \times 10^{-4}$	160	160	/	76	[71] (Starokon2013)
	Fe/CHA	/	RT	26,8	681	/	[72] (Bols2018)
	Cu/MOR	/	150	97	>300	/	[73] (Kim2017)
	Cu/SSZ-13	0,3	260	19	/	27	[73] (Kim2017)
H_2O_2	Au-Pd/TiO ₂	30,5	2	54,6	13,1	45,2	[74] (Ab Rahim2013)
	Au-Pd colloids	30	≤50	2,8–7,6	/	14–28,3	[75] (Agarwal2017)
	AuPd@ZSM-5	0,48	70	/	91,6	92	[76] (Jin2020)
	FeN ₄ /Graphene	18	25	/	/	/	[77] (Cui2018)
	Rh/ZrO ₂	28,5	70	/	1,25	/	[78] (Kwon2017)
	Cu-Fe/ZSM-5	30,8	50	$5,2 \times 10^3$	/	88	[79] (Hammond2012)
O_2	Cu/ZSM-5	/	175	8,2	/	98	[80] (Grpptaert2005)
	Cu/MOR	/	200	170	0,47	/	[81] (Pappas2018)
	Cu/SSZ-13	0,1	200	125	0,2	>90	[82] (Pappas2017)
	Cu/Omega	30	200	200	265	/	[83] (Knorpp2018)
	Co/ZSM-5	1	150	0,3–0,4	/	40–100	[84] (Beznis2010)
	Ni/ZSM-5	1	175	14,9	/	/	[85] (Shan2014)
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	CeO _x /Cu ₂ O/Cu(111)	$2,7 \times 10^{-5}$	25	/	/	70	[86] (Liu2020)
	Ni/CeO ₂	$1,3 \times 10^{-3}$	177	/	/	<40	[87] (Lustemberg2018)
$\text{O}_2 + \text{CO}$ $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Rh/ZSM-5	20	150	1224	/	6,2	[88] (Shan2017)
	RuCu/NL ¹	25	50	$\sim 1,5 \times 10^3$	/	/	[89] (Bai2020)
	Mo/SiO ₂	/	300	/	16	60	[90] (Liu1982)

Применение кинетического метода подразумевает известными скорости (и их зависимости от температуры) реакций между тяжелыми частицами, а также скорости процессов взаимодействия тяжелых частиц с электронами (электронных процессов). Помимо упругих столкновений, результатом такого взаимодействия могут быть ионизация, диссоциация, возбуждение, прилипание, рекомбинация.

О константах скоростей реакций между тяжелыми частицами в газовой фазе в углеводородах и их смесях известно довольно много, благодаря большому вниманию к процессам их горения и использования энергии их сжигания в промышленности.

Такие базы данных по скоростям реакций собираются разными коллективами по всему миру [91–96], и отличаются количеством реакций и диапазонами параметров, в которых апробированы значения скоростей. Выбор между базами осуществляется исходя из специфики конкретной задачи. Применение в расчетах всего набора реакций из большой базы данных часто оказывается нецелесообразным и приводит лишь к увеличению времени расчета. Поэтому на одном из этапов решения задачи моделирования может производиться отбор наиболее значимых реакций. Если достоверной информации о процессе немного, то формирование набора значимых процессов может осуществляться путем последовательного отбрасывания реакций и пересчетов результатов, по изменению результатов судят о важности той или иной реакции для процесса в целом.

Скорости электронных процессов определяются не только сечениями упругих и неупругих процессов, но и видом функции распределения электронов по энергии, а скорость конкретного процесса вычисляется как интеграл от произведения сечения процесса на функцию распределения.

Таким образом, функция распределения, сечения электронных процессов и константы скоростей реакций между тяжелыми частицами представляют собой некий минимальный стартовый набор.

Вид функции распределения определяется не только набором протекающих электронных процессов и их сечениями, но и величиной приведенного электрического поля E/N . Способ его задания в расчетах вносит первое су-

щественное отличие среди подходов к моделированию плазмохимических процессов.

Простейший подход состоит в оценке значения E/N исходя из геометрических размеров реактора и величины приложенного напряжения, как это было сделано, например, в [35].

Более сложный подход к определению E/N состоит в моделировании плазмы, которая почти всегда является электроразрядной, и решению уравнения Пуассона для самосогласованного поля. В результате, значение E/N известно для каждой расчетной точки области моделирования. Если при этом выполняется условие малости времени установления равновесия между электронами по сравнению с характерным временем изменения электрического поля в данной точке, то можно говорить о локальной функции распределения электронов по энергии и вести расчет скоростей электронных процессов для каждой точки в отдельности. Такой подход не требует дополнительных предположений о том, каким образом осреднять E/N по всей расчетной области (которые требуют и своего обоснования), однако является более емким для вычислений.

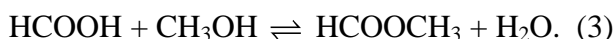
Сокращение вычислительной нагрузки с сохранением достоинств такого метода возможно в квазистационарных условиях – когда электрический разряд переходит со временем в стационарную форму, или обладает периодичностью во времени. В обоих случаях возможен прием, при котором действие плазмы разряда на химический состав газа подробно рассчитывается для выбранного промежутка времени (например, на нескольких временах выхода на стационар или нескольких периодах при периодическом действии поля), а затем расчеты разряда подменяются соответствующими источниковыми членами для нарабатываемых в плазме частиц (электронов, радикалов и т. д.), и дальнейшие расчеты могут вестись уже на значительных временах с гидродинамическим шагом по времени. Здесь следует отметить большое отличие в шагах по времени при расчете плазменных процессов (может достигать 10–12 с и менее) и расчете газодинамики течений (10^{-5} – 10^{-2} с в зависимости от необходимой разрешающей способности). Таким образом, возможность такого перехода является важным фактором при проведении длительных расчетов.

Моделированию плазмохимических процессов конверсии углеводородов в жидкие и газообразные продукты посвящено значительное число работ. Понимая всю широту вопроса, ограничимся здесь рассмотрением тех работ, в которых внимание уделено продукту конверсии метанола и возможным реакциям его образования.

В работе [41] (Bugaev1998) проводилось сравнение расчетного и экспериментального составов жидких продуктов конверсии. Процесс конверсии разделен авторами на три этапа:

- 1) образование радикалов в разряде;
- 2) реакции радикалов между собой и с другими молекулами;

- 3) реакции в жидкой фазе между сконденсировавшимися продуктами. В качестве результата первого этапа авторы принимают образование радикалов CH_3 , O и H , константы образования которых введены как функции удельной вкладываемой энергии и энергии образования одной молекулы каждого из радикалов. На втором этапе проводится расчет реакций тяжелых частиц методом квазистационарных концентраций [97, 98]. Набор учтенных реакций был составлен на основе большой кинетической схемы из работы [99] (Арутюнов1996), из которого исключены реакции, имеющие сколько-нибудь значимый порог, т. к. температура газа в реакторе была на уровне $-10^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}$. В рассмотрение включены только реакции с промежуточными продуктами CH_3OO , CH_3O , CHO , HO_2 , OH , CO . Полный список реакции в итоге состоял из 22 реакций. При моделировании концентрации метана и молекулярного кислорода считались неизменными. На третьем этапе проведен учет (трех) реакций в жидкой фазе:



В одной из них образовавшийся метанол расходуется вступая в реакцию с муравьиной кислотой, в результате образуются вода и метилформиат. Проведенный расчет дает относительный состав жидкого продукта, который удовлетворительно совпадает с экспериментальным (табл. 7).

Таблица 7

Сравнение результатов моделирования и эксперимента в работе [41] (Bugaev1998)

Вещество	Эксперимент (мас. %)	Расчет (мас. %)
Water	50,1	32,6
Formic acid	29,7	41,6
Methanol	11,9	14,9
Methylformate	5,1	6
Acetic acid	1,6	—
Acetaldehyde	0,8	—
Ethanol	0,8	—
Formaldehyde	0	4,8
Total, %	100	100

В работе [8] (Okumoto2001a) моделирование не проводилось, однако приведена схема наиболее важных, на взгляд авторов, реакций конверсии в метанол (см. схему в табл. 8). В данной схеме основными реакциями инициации являются диссоциация метана и кислорода с образованием метильного радикала и атомарного кислорода (реакции № 1 и № 2). Реакция удвоения № 3 с образованием этана из метильного радикала является доминирующей над окислением метана и метильных радикалов из-за более медленной скорости реакций окисления [100] (Tsang1986).

Таблица 8

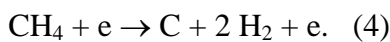
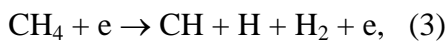
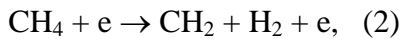
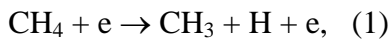
Набор наиболее значимых для получения метанола реакций по версии [8] (Okumoto2001a)

$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$	(1)
$\text{O}_2 + e \rightarrow 2 \text{O} + e$	(2)
$2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	(3)
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	(4)
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	(5)
$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	(6)
$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$	(7)
$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	(8)
$\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	(9)
$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	(10)

После появления этана начинают появляться продукты окисления — метанол и формальдегид. При этом авторы работы отмечают, что образование последнего может быть результатом не доокисления метанола, а прямого окисления метана.

Авторы работы [39] (Nozaki2004a) предприняли попытку моделирования изменения химического состава при распространении стримера (филамента) в структуре барьерного разряда с помощью программы ELENDF.

Несмотря на крайне скудное и фрагментарное описание постановки задачи, стоит упомянуть некоторые выводы, сделанные в работе. Моделирование проведено для следующих указанных условий: E/N в диапазоне 80–500 Тд, давление 1 атм, температура газа 300 К. По сравнению с предыдущей работой [8] (Okumoto2001a), дополнительно учтена диссоциация метана во все возможные радикалы:



Расчеты, проведенные, по-видимому, с использованием сечений, заложенных на тот момент в программу ELENDF, показали, как соотносятся доли радикалов CH_3 , CH_2 , CH и C , нарабатываемых в результате диссоциации CH_4 при различных значениях приведенного поля – от 80 до 500 Тд (рис. 52). Оказалось, что доля метильного радикала существенно падает с увеличением E/N : 60 % при 80 Тд против 30 % при 500 Тд.

Основываясь на этих результатах, авторы делают вывод, что увеличение напряженности

поля (при прочих равных параметрах) будет приводить к увеличению степени конверсии метана, но снижению селективности наработки оксигенатов.

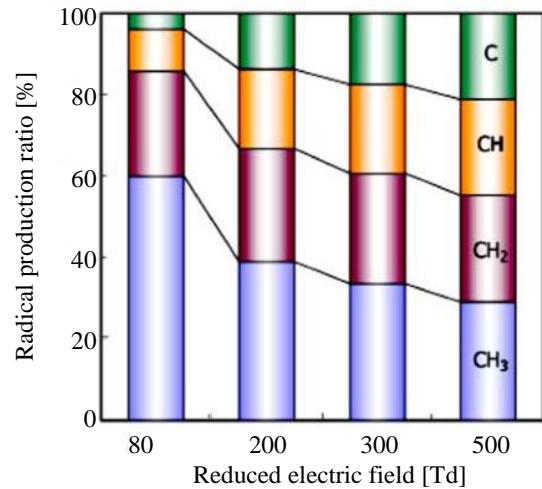


Рис. 52. Направления диссоциации метана при различных значениях приведенного поля [39] (Nozaki2004a)

Авторы работы [50] (Wang2005a) предложили свой вариант возможных путей образования метанола в ВЧ плазме, основываясь на собственных экспериментах. Кинетическая схема здесь представлена в виде удобной для восприятия «с первого взгляда» диаграммы (рис. 53).

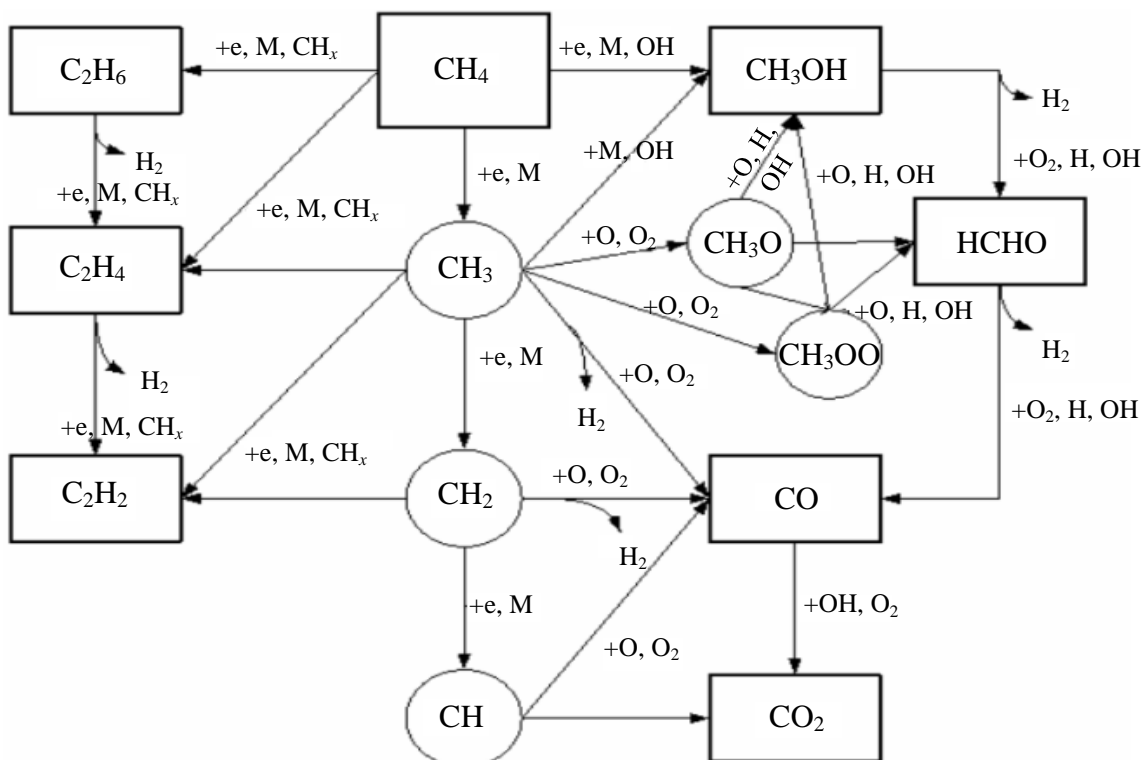


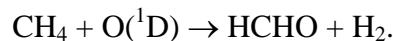
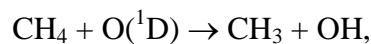
Рис. 53. Схема путей реакций в плазме $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ [50] (Wang2005a)

Авторы полагают малую наработку ионов в разряде по сравнению с радикалами H, CH₃, CH₂, CH и O. Особенность работы – раздельная активация метана и кислорода, отделенных стеклянной пластиной в зоне активации, приводит к более вероятному столкновению радикалов CH_x между собой и образованию высших углеводородов, по сравнению с процессами образования CH₃O и CH₃OO радикалов. К образованию метанола и формальдегида приводят реакции с радикалами O, которые протекают в дальней от плазмы части реактора.

Попытка редуцирования больших кинетических схем под более специфичные условия конверсии метана с целевым продуктом метанолом предпринята в работе [32] (Indarto2008). Исходная полная схема из более чем 700 реакций сперва была смоделирована с помощью программы Kintecus, а затем, с помощью её встроенного модуля (сегодня этот модуль носит название Atropos) проведен анализ чувствительности схемы к отдельным реакциям и выделен набор из 66 значимых для процесса реакций. В дальнейшем, моделирование проводилось именно с этим набором. Электрический разряда (барьерный) учитывался в моделировании через эффективную наработку радикалов CH₃, CH₂, CH и O с некоторыми скоростями. Величины этих скоростей подбирались исходя из наилучшего совпадения с экспериментальными данными для наиболее представленных компонентов (CO, CO₂, C₂H₆, H₂). Таким образом, данное моделирование можно отнести к «полуэмпирическим». К сожалению, сами авторы не приводят результатов сравнения экспериментальных и расчетных данных для метанола.

В работе [28] (Agiral2011), как и в [41] (Bugaev1998), весь процесс конверсии разделяется на те же три этапа — образование радикалов, реакции между тяжелыми частицами, реакции в жидкости, однако рассматривается весь набор возможных радикалов (CH₃, CH₂, CH, C, H₂, H, O), а также используется более широкий набор реакций между тяжелыми частицами – 67 реакций и 29 участников, константы скоростей которых взяты при 300 K в базе данных NIST Chemical Kinetics Database. Более подробно рассматривается процесс образования радикала кисло-

рода: отдельно рассматриваются реакции образования ³P и ¹D возбужденного кислорода, т. к. по данным [101] (Oumghar1995) реакции с O(¹D) являются важными для конверсии метана:



Работу следует также относить к «полуэмпирическим», т. к. соотношение между скоростями наработки радикалов метана определялось подбором, по совпадению результатов моделирования с экспериментом. В результате такого подхода, было получено соотношение между радикалами 0,51:0,406:0,062:0,022 = CH₃:CH₂:CH:C, которое удовлетворительно описывает выбранные экспериментальные условия. К сожалению, авторы не демонтировали, обладает ли их итоговая модель предсказательной силой при варьировании, например, соотношения CH₄:O₂ в смеси.

Для того, чтобы уйти от расчета фиктивных скоростей процессов образования радикалов метана по косвенным экспериментальным данным, в работе [10] (Goujard2011) используется набор сечений электронных процессов, который затем применяется в программе BOLSIG+ для расчета функции распределения и, в итоге, значений констант скоростей электронных процессов. Необходимое для таких расчетов приведенное поле E/N авторы взяли из работы [39]. Для моделирования использовался набор реакций из GRI-Mech, который обсчитывался в программе Chemkin 4.0. Такой подход, без настройки скоростей образования радикалов, дал, тем не менее, удовлетворительное совпадение только при повышенной температуре (573 K), когда практически весь выход состоял из CO и CO₂. При температуре 278 K модель дает завышенные на порядок значения практически по всем оксигенатам. Отчасти, это может быть связано с невысокой надежностью данных о величине E/N . Точный источник данных о сечениях электронных процессов не указан.

Расчеты, упомянутые выше, относятся к нульмерным (0D). В своей постановке они полагают, что все компоненты смеси распределены равномерно в пространстве реактора, а реакции протекают одинаково во всех точках.

Такие условия иногда называют реактором периодического действия (batch reactor). Более сложная одномерная жидкостная модель для описания низкотемпературной плазмы применена в работах [58, 102] (deBie2011,2015). Математическая постановка задачи включает уравнения неразрывности, дрейфово-диффузионное движение, отдельное уравнение баланса энергии электронов, уравнение Пуассона для самосогласованного поля в плазме и в диэлектрике, уравнение для поверхностного заряда диэлектрика на основе Гауссова закона. Модель, использованная в данной работе известна как MD2D. В настоящий момент входит в проект PLASIMO. В задаче моделируется коаксиальный реактор, центральный заземленный электрод в виде трубки отделен стеклянной трубкой от внешнего высоковольтного цилиндрического электрода, толщина цилиндрического зазора, по которому прокачивается газ составила 2 мм. Температура газа 300 К, расход 0,05 л/мин, общее время пребывания в реакторе – 20 с. Общая длина реактора 120 мм, однако моделируется только 1,5 мм. Это сделано для уменьшения вычислительных затрат. Такой подход вполне обоснован, т. к. по своей конструкции и способу действия реальный реактор близок к реактору идеального вытеснения (plug flow reactor), моделирование которого в данном случае может быть заменено моделированием реактора периодического действия, где время пребывания в реакторе будет эффективно моделировать движение реагирующей смеси вдоль оси реактора. Еще один подход, использованный в работе для уменьшения объема вычислений, состоит в рациональном выборе шагов по времени при моделировании изменения химического состава и перерасчете констант скоростей протекающих реакций для новых, изменившихся концентрации частиц. Для этого задача в полной своей постановке решается с шагом по времени 10 нс вплоть до достижения квазистационарного состояния. Это время порядка 2 мс. Полученные значения скоростей электронных процессов затем принимаются постоянными и передаются в редуцированную гидродинамическую модель, в которой отброшены уравнения баланса энергии электронов и уравнение Пуассона для поля. Времен-

ной шаг такого моделирования составляет уже 100 мкс. Пересчет полной модели с учетом электронных процессов происходит периодически. Такой подход позволяет ускорить процесс вычисления в 10^4 раз. В результате моделирования двух вариантов конверсии метана – в смеси кислородом и в смеси с углекислым газом, были сделаны следующие выводы: при увеличении времени пребывания, в случае кислорода концентрация метанола увеличивается до своего максимального значения к 6–8 с, а затем медленно спадает; в случае углекислого газа концентрация метанола непрерывно росла на всем моделируемом отрезке времени 20 с. Проведен обширный анализ изменения состава радикалов и нейтральных молекул в зависимости от соотношения компонентов исходной смеси ($\text{CH}_4:\text{O}_2$ и $\text{CH}_4:\text{CO}_2$). Составлены схемы основных путей реакций для случаев обоих окислителей (рис. 54а и 54б).

Толщина стрелок на схемах отождествляется с долей исходного компонента, претерпевающей превращение в указанном стрелкой направлении. На такой схеме, например, ярко иллюстрируется факт преимущественного образования высших углеводородов из метильного радикала в конверсии с CO_2 , а при конверсии с O_2 следующим после метильного радикала промежуточным продуктом является CH_3O_2 . Построение таких схем является эффективным инструментом анализа и поиска доминирующих путей реакций.

Двумерное моделирование с использованием гидродинамической модели реализовано в работе [54] (Qian2018) в программе COMSOL Multiphysics. Получены двумерные распределения концентраций разнообразных радикалов в пространстве. Заложена кинетика не включала реакций образования метанола в данной работе. Однако если не учитывать конденсацию, схема может быть расширена без принципиальных изменений алгоритма расчета. Более высокие вычислительные затраты, по-видимому, не позволили авторам достичь таких же длительностей расчетов, как в одномерном варианте [102] (deBie2015), поэтому результаты представлены для одиночного импульса длительностью 9 нс.

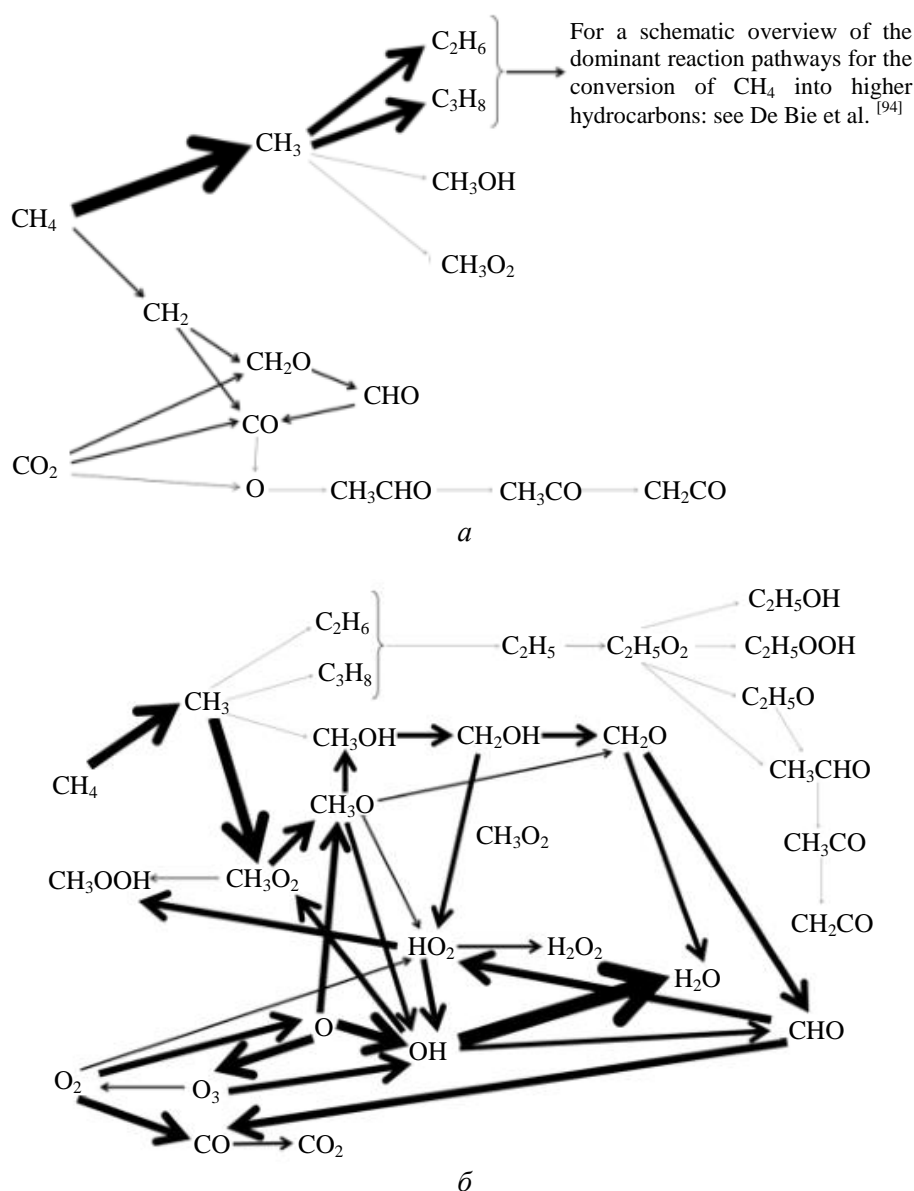


Рис. 54. Схема основных путей реакций при конверсии метана в смеси *a*) с CO_2 (соотношение $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 70:30$), *б*) с O_2 (соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 70:30$) [102] (deBie2015)

Такие более сложные двумерные расчеты можно отнести к исследовательским. Их роль может оказаться особенно важной, когда для формирования каких либо упрощенных моделей процесса необходимо сперва получить детальное представление о протекающих процессах, а уже затем предпринимать попытки их учета в качестве граничных условий или в виде осредненного по объему действия в нульмерных моделях, которые будут выступать в качестве удобного и быстрого инструмента для анализа и «тонкой» настройки процесса для приложений, более приближенных к технологическому применению.

Заключение

На основании рассмотренных литературных данных можно сделать следующие выводы.

1. Прямое окисление метана в метанол с использованием низкотемпературной плазмы безусловно является перспективным методом, о чем свидетельствуют достигнутые к настоящему времени показатели конверсии метана, селективности и выхода метанола.

2. Среди различных типов низкотемпературной плазмы особый интерес представляет диэлектрический барьерный разряд, отличающийся простотой конструкции реактора и не требующий использования высокой температуры и давления.

3. Большой объем выполненных экспериментальных и теоретических работ по использованию барьерного разряда для плазменной конверсии метана в метанол создал хорошую базу для дальнейшего продвижения. Однако, большое разнообразие экспериментальных условий привело к появлению противоположных по своей сути результатов исследования влияния тех или иных параметров. Таким образом, можно констатировать актуальность проведения развернутого экспериментального исследования влияния обозначенных в обзоре параметров при их строгом контроле и в идентичных условиях.

4. Перспективным является использование плазменного катализа, улучшающего характеристики плазменного процесса, в том числе разработка катализаторов, один из компонентов которых отвечает за активацию метана, а другой – за ингибирование перекисления метанола.

5. Для осознанного выбора конструкции реактора, окислителя, материала катализатора, условий процесса необходимо более глубокое понимание механизма конверсии, то есть необходимо дальнейшее развитие работ по комплексному моделированию процесса.

6. Необходимо проведение работ, направленных на а) систематизацию информации о сечениях элементарных электронных процессов в метане, б) валидацию этих сечений через расчеты, например, электроразрядных процессов, и сравнение результатов с экспериментальными данными.

7. Представляет интерес опробование применимости верифицированного моделирования барьерного разряда для мало изученной в плане синтеза метанола электронно-пучковой плазмы, выделяющейся своей высокой селективностью по CH_3OH .

8. Необходимы системные исследования в области масштабирования процесса конверсии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30062) и средств индустриального партнера АО «ТВЭЛ» (департамент по научно-технической деятельности неядерных производств).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Arutyunov V. S. and Strekova L. N., *Neftegazohimiya*, № 1, 17 (2020).
2. Srivastava R. K., Sarangi P. K., Bhatia L., Singh A. K. and Shadangi K. P. / *Biomass Conversion and Biorefinery* **12** (5), 1851 (2021).
3. Шарафутдинов Р. Г., Константинов В. О., Федосеев В. И., Щукин В. Г. / *Прикладная физика*. 2017. № 2. С. 13.; Sharafutdinov R. G., Konstantinov V. O., Fedoseeva V. I. and Shchukin V. G., *Plasma Physics Reports* **44** (9), 886 (2018).
4. Bhatnagar R. and Mallinson R. G. *Methane Conversion in AC Electric Discharges at Ambient Conditions / Methane and Alkane Conversion Chemistry*. – Springer New York, NY, 1995.
5. RICK MOODAY B. / Submitted to the Graduate Faculty of Texas Tech University in Partial Fulfillment. 1998.
6. Matsumoto H., Tanabe S., Okitsu K., Hayashi Y. and Suib S. L. / *The Journal of Physical Chemistry A*. **105** (21), 5304 (2001).
7. Okumoto M. and Mizuno A. / *Catalysis Today* **71** (1–2), 211 (2001).
8. Okumoto M., Kim H. H., Takashima K., Katsura S. and Mizuno A. / *IEEE Transactions on Industry Applications* **37** (6), 1618 (2001).
9. Zou J.-J., Zhang Y.-p., Liu C.-J., Li Y. and Eliasson B. / *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **23** (1), 69 (2003).
10. Goujard V., Nozaki T., Yuzawa S., Ağiral A. and Okazaki K. / *Journal of Physics D: Applied Physics* **44** (27), 274011 (2011).
11. Nozaki T., Goujard V., Yuzawa S., Moriyama S., Ağiral A. and Okazaki K. / *Journal of Physics D: Applied Physics* **44** (27), 274010 (2011).
12. Krawczyk K., Młotek M., Ulejczyk B., Pryciak K. and Schmidt-Szałowski K. / *The European Physical Journal Applied Physics* **61** (2), 24307 (2013).
13. Indarto A. / *Plasma Sources Science and Technology* **25** (2), 025002 (2016).
14. Shepelev S. S., Gesser H. D. and Hunter N. R. / *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **13** (3), 479 (1993).
15. Okumoto M., Tsunoda K., Katsura S. and Mizuno A. / *Journal of Electrostatics* **42** (1–2), 167 (1997).
16. Fathollahi P., Farahani M., Rad R. H., Khani M. R., Asadi A., Shafiei M. and Shokri B. / *Journal of Electrostatics* **112**, 103594 (2021).
17. Okumoto M., Su Z., Katsura S. and Mizuno A. / *Journal of Electrostatics* **42**, 167 (1997).
18. Okumoto M., Su Z., Katsura S. and Mizuno A. / *IEEE Transactions on Industry Applications* **35** (5), 1205 (1999).
19. Yao S. L., Takemoto T., Ouyang F., Nakayama A., Suzuki E., Mizuno A. and Okumoto M. / *Energy & Fuels* **14** (2), 459 (2000).
20. Aghamir F. M., Matin N. S., Jalili A. H., Esfarayeni M. H., Khodaghali M. A. and Ahmadi R. / *Plasma Sources Science and Technology* **13** (4), 707 (2004).
21. Nozaki T., Abe S., Moriyama S., Kameshima S., Okazaki K., Goujard V. and Ağiral A. / *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (1S), 01AG01 (2014).

22. Chawdhury P., Ray D. and Subrahmanyam C. / Fuel Processing Technology **179**, 32 (2018).
23. Snoeckx R., Wang W., Zhang X., Cha M. S. and Bogaerts A. / Scientific Reports **8** (1), 15929 (2018).
24. Chawdhury P., Ray D., Vinodkumar T. and Subrahmanyam C. / Chemical Engineering Journal **337**, 117 (2019).
25. Okumoto M., Kim H.-H., Takashima K., Katsura S. and Mizuno A. / Conference Record of the 2000 IEEE Industry Applications Conference. Thirty-Fifth IAS Annual Meeting and World Conference on Industrial Applications of Electrical Energy (Cat. No.00CH37129) **1**, 636 (2000).
26. Nozaki T. and Okazaki K. / Catalysis Today **211**, 29 (2013).
27. Okazaki K., Hirai S., Nozaki T., Ogawa K. and Hijikata K. / Energy **22** (2–3), 369 (1997).
28. Ağral A., Nozaki T., Nakase M., Yuzawa S., Okazaki K. and Gardeniers J. H. / Chemical Engineering Journal **167** (2–3), 560 (2011).
29. Zhang Y.-P., Li Y., Wang Y., Liu C.-J. and Eliasson B. / Fuel Processing Technology **83** (1–3), 101 (2003).
30. Okazaki K., Kishida T., Ogawa K. and Nozaki T. / Energy Conversion and Management **43** (9–12), 1459 (2002).
31. Mahammadunnisa S., Reddy P. M. K. and Subrahmanyam C. / RSC Adv. **4** (8), 4034 (2014).
32. Indarto A., Choi J.-W., Lee H. and Song H. K. / Chinese Science Bulletin September 2008 **53** (18), 2783 (2008).
33. Larkin D. W., Caldwell T. A., Lobban L. L. and Mallinson R. G. / Energy & Fuels **12** (4), 740 (1998).
34. Hyeock C. B., Yeong L. G. and Won L. D. Method for the conversion to methanol from methane: pat. KR 20000039170 A South Korea application KR19980054418A, 1998-12-11, published 2000-07-05.
35. Larkin D. W., Zhou L., Lobban L. L. and Mallinson R. G. / Industrial & Engineering Chemistry Research **40** (23), 5496 (2001).
36. Larkin D. W., Lobban L. L. and Mallinson R. G. / Industrial & Engineering Chemistry Research **40** (7), 1594 (2001).
37. Conversion of greenhouse gases into fuel or chemical intermediates: pat. DE 19605547 A1 Deutschland application DE19605547A Baden B. A., Baldur E., Birmenstorf, Wettingen K. E., Ulrich K., Hausen, 1996-02-15, published 1997-08-21
38. Nozaki T., Kado S., Hattori A., Ken Okazaki and Muto N. / Studies in Surface Science and Catalysis **147**, 505 (2004).
39. Nozaki T., Hattori A. and Okazaki K. / Catalysis Today **98** (4), 607 (2004).
40. Par Erick Osvaldo MARTINEZ RUIZ / Université Pierre et Marie CurieEcole Doctorale 391 – Sciences Mécaniques, Acoustique, Electronique etRobotiqueEquipe 2PM / IRCP UMR8247 (CNRS-Chimie ParisTech). 2017.
41. Bugaev S. P., Kozyrev A. V., Kuvshinov V. A., Sochugov N. S. and Khryapov P. A. / Plasma Chemistry and Plasma Processing **18** (2), 247 (1998).
42. Rajanikanth B., Shimizu K., Okumoto M., Katsura S. and Mizuno A. / IAS '95. Conference Record of the 1995 IEEE Industry Applications Conference Thirtieth IAS Annual Meeting. **2**, 1459 (1995).
43. Kozlov K. V., Michel P. and Wagner H.-E. / Plasmas and Polymers **5** (3/4), 129 (2001).
44. Lee H. and Kim D. H. / Scientific Reports **8**, 9956 (2018).
45. Jurković D. L., Puliyalil H., Pohar A. and Likozar B. / International Journal of Energy Research **43** (14), 8085 (2019).
46. Plasma microjet arrays for selective oxidation of methane to methanol: pat. US6924401B2 USA, application US64506203A, Giapis K. P., Sankaran R. M., McHugh S., 2003-08-21, published 2005-08-02.
47. Tsuchiya T. and Iizuka S. / Journal of Environmental Engineering and Technology **2** (3), 35 (2013).
48. Huang J., Badani M. V., Suib S. L., Harrison J. B. and Kablauoi M. / The Journal of Physical Chemistry **98** (1), 206 (1994).
49. Wang Y.-F., Tsai C.-H., Shih M., Hsieh L.-T. and Chang W. / Aerosol and Air Quality Research **5** (2), 204 (2005).
50. Wang Y.-F., Tsai C.-H., Shih M., Hsieh L.-T. and Chang W. / Aerosol and Air Quality Research **5** (2), 211 (2005).
51. Zhou L. M., Xue B., Kogelschatz U. and Eliasson B. / Plasma Chemistry and Plasma Processing **18** (3), 375 (1998).
52. Nozaki T., Ağral A., Yuzawa S., Gardeniers J. H. and Okazaki K. / Chemical Engineering Journal **166** (1), 288 (2011).
53. Nozaki T. and Okazaki K. / Green Processing and Synthesis **1** (6), 517 (2012).
54. Qian M., Li G., Kang J., Liu S., Yuan D., Ren C., Zhang J. and Wang D. / AIP Advances **8** (12), 125224 (2018).
55. Rajanikanth B., Okumoto M., Katsura S. and Mizuno A. / Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology **1**, 1813 (1996).
56. Hoeben W. F. L. M., Boekhoven W., Beckers F. J. C. M., van Heesch E. J. M. and Pemen A. J. M. / Journal of Physics D: Applied Physics **47** (35), 355202 (2014).
57. Chen L., Zhang X.-W., Huang L. and Lei L.-C. / Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **48** (8), 1333 (2009).
58. Bie C. D., Verheyde B., Martens T., van Dijk J., Paulussen S. and Bogaerts A. / Plasma Processes and Polymers **8** (11), 1033 (2011).
59. Khoshtinat M., N. A. S. Amin and Noshadi I. / World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering **2** (4), 181 (2010).
60. Indarto A. / IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation **15** (4), 1038 (2008).
61. Indarto A., Choi J.-W., Lee H., Song H. K. and Palgunadi J. / Journal of Rare Earths **24**, 513 (2006).
62. Li D., Rohani V., Fabry F., Ramaswamy A. P., Sennour M. and Fulcheri L. / Applied Catalysis B: Environmental **261**, 118228 (2019).
63. Whitehead J. C. / Journal of Physics D: Applied Physics **49** (24), 243001 (2016).
64. Li S., Ahmed R., Yi Y. and Bogaerts A. / Catalysts **11** (5), 590 (2021).
65. Chen L., Zhang X., Huang L. and Lei L. / Chemical Engineering & Technology **33** (12), 2073 (2010).

66. Chawdhury P., Bhargavi K. V. S. S. and Subrahmanyam C. / *Sustainable Energy & Fuels* **5**, 3351 (2021).
67. Chen L., Zhang X., Huang L. and Lei L. / *Journal of Natural Gas Chemistry* **19** (6), 628 (2010).
68. Indarto A. / *Ionics* **20** (3), 445 (2014).
69. Chawdhury P., Bhargavi K. V. S. S., Selvaraj M. and Subrahmanyam C. / *Catalysis Science & Technology* **10** (16), 5566 (2020).
70. Chawdhury P., Bhargavi K. and Subrahmanyam C. / *Catalysis Communications* **147**, 106139 (2020).
71. Starokon E. V., Parfenov M. V., Arzumanov S. S., Pirutko L. V., Stepanov A. G. and Panov G. I. / *Journal of Catalysis* **300**, 47 (2013).
72. Bols M. L., Hallaert S. D., Snyder B. E. R., Devos J., Plessers D., Rhoda H. M., Dusselier M., Schoonheydt R. A., Pierloot K., Solomon E. I. and Sels B. F. / *Journal of the American Chemical Society* **140** (38), 12021 (2018).
73. Kim Y., Kim T. Y., Lee H. and Yi J. / *Chemical Communications* **53** (29), 4116 (2017).
74. Ab Rahim M. H., Forde M. M., Jenkins R. L., Hammond C., He Q., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Carley A. F., Taylor S. H., Willock D. J., Murphy D. M., Kiely C. J. and Hutchings G. J. / *Angewandte Chemie International Edition* **52** (4), 1280 (2013).
75. Agarwal N., Freakley S. J., McVicker R. U., Althahban S. M., Dimitratos N., He Q., Morgan D. J., Jenkins R. L., Willock D. J., Taylor S. H., Kiely C. J. and Hutchings G. J. / *Science* **358** (6360), 223 (2017).
76. Jin Z., Wang L., Zuidema E., Mondal K., Zhang M., Zhang J., Wang C., Meng X., Yang H., Mesters C. and Xiao F.-S. / *Science* **367** (6474), 193 (2020).
77. Cui X., Li H., Wang Y., Hu Y., Hua L., Li H., Han X., Liu Q., Yang F., He L., Chen X., Li Q., Xiao J., Deng D. and Bao X. / *Chem* **4** (8), 1902 (2018).
78. Kwon Y., Kim T. Y., Kwon G., Yi J. and Lee H. / *Journal of the American Chemical Society* **139** (48), 17694 (2017).
79. Hammond C., Forde M. M., Ab Rahim M. H., Thetford A., He Q., Jenkins R. L., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Dummer N. F., Murphy D. M., Carley A. F., Taylor S. H., Willock D. J., Stangland E. E., Kang J., Hagen H., Kiely C. J. and Hutchings G. J. / *Angewandte Chemie International Edition* **51** (21), 5129 (2012).
80. Groothaert M. H., Smeets P. J., Sels B. F., Jacobs P. A. and Schoonheydt R. A. / *Journal of the American Chemical Society* **127** (5), 1394 (2005).
81. Pappas D. K., Martini A., Dyballa M., Kvande K., Teketel S., Lomachenko K. A., Baran R., Glatzel P., Arstad B., Berlier G., Lamberti C., Bordiga S., Olsbye U., Svelle S., Beato P. and Borfecchia E. / *Journal of the American Chemical Society* **140** (45), 15270 (2018).
82. Pappas D. K., Borfecchia E., Dyballa M., Pankin I. A., Lomachenko K. A., Martini A., Signorile M., Teketel S., Arstad B., Berlier G., Lamberti C., Bordiga S., Olsbye U., Lillerud K. P., Svelle S. and Beato P. / *Journal of the American Chemical Society* **139** (42), 14961 (2017).
83. Knorpp A. J., Pinar A. B., Newton M. A., Sushkevich V. L. and van Bokhoven J. A. / *ChemCatChem* **10** (24), 5593 (2018).
84. Beznis N. V., Weckhuysen B. M. and Bitter J. H. / *Catalysis Letters* **136** (1–2), 52 (2010).
85. Shan J., Huang W., Nguyen L., Yu Y., Zhang S., Li Y. and Frenkel A. I. / *Langmuir* **30** (28), 8558 (2014).
86. Liu Z., Huang E., Orozco I., Liao W., Palomino R. M., Rui N., Duchon T., Nemsak S., Grinter D. C., Mahapatra M., Liu P., Rodriguez J. A. and Senanayake S. D. / *Science* **368** (6490), 513 (2020).
87. Lustemberg P. G., Palomino R. M., Gutierrez R. A., Grinter D. C., Vorokhta M., Liu Z., Ramirez P. J., Matolin V., Ganduglia-Pirovano M. V., Senanayake S. D. and Rodriguez J. A. / *Journal of the American Chemical Society* **140** (24), 7681 (2018).
88. Shan J., Li M., Allard L. F., Lee S. and Flytzani-Stephanopoulos M. / *Nature* **551** (7682), 605 (2017).
89. Bai S., Yao Q., Xu Y., Cao K. and Huang X. / *Nano Energy* **71**, 104566 (2020).
90. Liu R.-S., Iwamoto M. and Lunsford J. H. / *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, № 1, 78 (1982).
91. GRIMech. URL: combustion.berkeley.edu/gri-mech/
92. USCmech. URL: ignis.usc.edu/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm
93. DRM. URL: combustion.berkeley.edu/drm/
94. SDmech. URL: web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html
95. NUIGmech. URL: c3.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/
96. Konnov A. A. / *Combustion and Flame* **162** (10), 3755 (2015).
97. Vasil'ev V. M., Vol'pert A. I. and Hudyaev S. I. / *Zhurnal vychislitel'noj matematiki i matematicheskoy fiziki* **13** (3), 3755 (1973).
98. Levanov A. V., *Analiz predelov vosplamneniya smesi H₂-O₂ obobshchennym metodom kvazistacionarnyh koncentracij* (MGU, Moscow, 2017).
99. Арутюнов В. С., Басевич В. Я., Веденеев В. И. / *Успехи химии*. 1996. Т. 65. № 3. С. 211; Arutyunov V. S., Basevich V. Ya. and Vedeneev V. I., *Russian Chemical Reviews* **65** (3), 197 (1996).
100. Tsang W. and Hampson R. F. / *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **15** (3), 1087 (1986).
101. Oumghar A., Legrand J. C., Diamy A. M. and Turillon N. / *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **15** (1), 87 (1995).
102. de Bie C., van Dijk J. and Bogaerts A. / *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (39), 22331 (2015).

Direct Plasma Chemical Conversion of Methane to Methanol (a review)

V. A. Panov¹, A. G. Abramov² and A. V. Ugryumov²

¹JIHT RAS

13 Bd.2 Izhorskaya st., Moscow, 125412, Russia

²TVEL JSC

24 Bolshaya Ordynka St., Moscow, 119017, Russia

Received November 02, 2022

Interest in the one-stage conversion of methane, which makes up the majority of natural gas, has been maintained for many years and decades. One of the actively developing areas is the plasma-chemical conversion of methane to methanol. During this time, various laboratory designs of reactors were invented, mainly of a barrier discharge type, the influence of temperature, pressure, flow rates, energy input and other parameters in the reactor on the process efficiency, expressed in the degree of methane conversion, methanol selectivity, methanol yield and specific energy input per unit, was studied. useful product. This review presents the main results obtained by authors around the world over the past 30 years in both experimental and numerical studies of the process of obtaining methanol from methane in one-stage processes.

Keywords: methane conversion, methanol, plasma-chemical conversion, chemical kinetics, modeling, barrier discharge, electron beam.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-6-534-576