

Mechanochemical Conversion of Gaseous Oil Hydrocarbons in the Systems Gas – Solid

O. E. GAMOLIN, A. K. GOLOVKO, O. I. LOMOVSKY, V. F. KAMYANOV and S. G. MAMYLOV

УДК 541.12.012

Механохимическая конверсия газообразных нефтяных углеводородов в системах газ – твердое тело

О. Е. ГАМОЛИН¹, А. К. ГОЛОВКО¹, О. И. ЛОМОВСКИЙ², В. Ф. КАМЬЯНОВ¹, С. Г. МАМЫЛОВ²

¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)

E-mail: golovko@ipc.tsc.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: lomov@solid.nsc.ru

Аннотация

Рассмотрено влияние механической обработки на сложные системы, содержащие твердую фазу и компоненты попутного нефтяного газа. Процесс осуществляется в планетарных шаровых мельницах при ускорении мелющих тел (стальных шаров) до 600 м/с². Интенсивное механическое воздействие на материал шаров и стенок мельницы приводит к образованию активных центров, инициирующих реакции превращения компонентов газовой фазы. Показана возможность получения водорода и метана из углеводородных газов путем их механохимически инициированной деструкции. Проведение процесса в присутствии твердой фазы кристаллического кварца, активно генерирующей активные центры радикальной природы при механической обработке, повышает степень превращения исходных компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие новых технологий использования природного углеводородного сырья в водородной энергетике предполагает получение водорода и водородсодержащих газов для их применения в нефтеперерабатывающей, нефтехимической, металлургической и других водородпотребляющих отраслях промышленности.

На сегодняшний день остается нерешенной проблема рационального использования попутного газа, добываемого при разработке нефтяных месторождений. Основными компонентами попутных газов являются углеводороды (УВ) C₁–C₅. Из-за отсутствия экономически выгодного метода переработки в местах добычи и дороговизны транспортировки они сжигаются и в атмосферу поступает большое количество продуктов сгорания – оксидов углерода, сажи [1].

Исследования последствий механической обработки (МО) газообразных УВ в интенсивных мельницах планетарного типа показали потенциальную возможность нетермического инициирования радикальных процессов в газовой фазе [2]. Важную роль при механоактивации играют тип и природа материала-активатора вещества и мелющих тел в системе, а также наличие специально введенных твердых фаз [3]. Так, при механической обработке и измельчении кристаллического кремнезема – кварца – образуется большое количество структурных дефектов разных типов. Наиболее активными являются центры радикальной природы, которые могут служить инициаторами химических превращений газообразных УВ [4]. Исследование данных процессов могло бы лечь в основу создания новых, нетрадиционных технологий переработки компонентов попут-

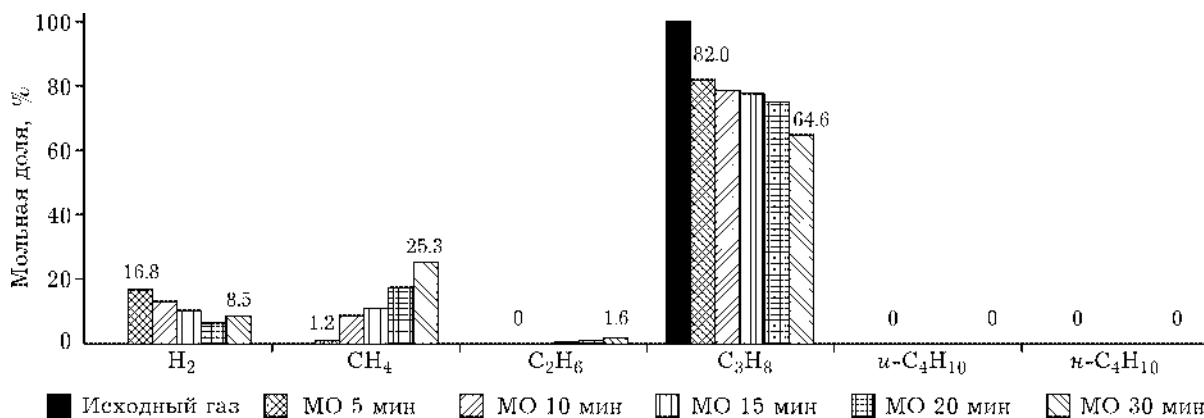


Рис. 1. Зависимость концентрации газов от времени МО пропана без добавок.

ного газа и получения экологически чистых источников энергии.

Цель данной работы – показать возможность механохимического инициирования процесса конверсии пропана, изобутана и пентана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбраны компоненты попутного газа: индивидуальные УВ – пропан, изобутан, пентан. В качестве минеральной добавки использован кварц (природный минерал SiO₂), так как при его механическом измельчении образуется множество парамагнитных центров, наличие которых является необходимым условием для протекания радикальных реакций на поверхности.

Газовую смесь вводили в предварительно вакуумированный механохимический реактор, промытый инертным газом, вместимостью 80 см³. Пустой реактор на 1/3 заполняли мелющими шарами диаметром 8 мм. Материал реактора и шаров – закаленная сталь. Минеральные добавки вносили по 10 г, что составляет примерно 1/4 от вместимости реактора. Давление в реакторе после заполнения газовой смесью составляло 1.5–3.0 атм. Механоактивацию осуществляли на установке АГО–2 (активатор гидравлически охлаждаемый, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия) в течение 5, 10, 15, 20 и 30 мин. Ускорение шаров в мельнице-активаторе составляло 600 м/с². Процесс механической активации газов проводили при комнатной температуре.

Эксперименты по МО *n*-пентана проводились следующим образом. Механохимические

реакторы заполняли мелющими телами и твердой добавкой (кварцем), затем герметично закрывали и вакуумировали. Далее промывали аргоном и нагревали непосредственно в активаторе АГО–2. В нагретые до 70 °С реакторы вводили 1 мл жидкого *n*-пентана. Таким образом, пентан перед началом активации находился в газообразном состоянии.

Исходные углеводороды и продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии. Твердую фазу анализировали методами рентгенофазового анализа (дифрактометр типа ДРОН на монохроматизированном излучении CoK_α), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр БОМЕМ МВ-102). Спектры ЭПР записаны на приборе ERS-221 в X-диапазоне (9.5 ГГц) при амплитуде модуляции 5 Гс и мощности микроволнового излучения 3 мВт. Проводили элементный анализ твердой фазы (кварца).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления оптимальных условий механоактивации пропана проведены эксперименты, различные по продолжительности МО. Результаты, полученные при обработке пропана без минеральных добавок (исходное давление пропана 3 атм), представлены на рис. 1. Исходный газ уже после 5 мин МО начинает разрушаться. В полученной смеси обнаружены водород, метан и этан.

Дальнейшая МО приводит к конверсии УВ с ростом выхода метана. Так, после получасовой обработки мольная доля метана в смеси составила 25.3 %.

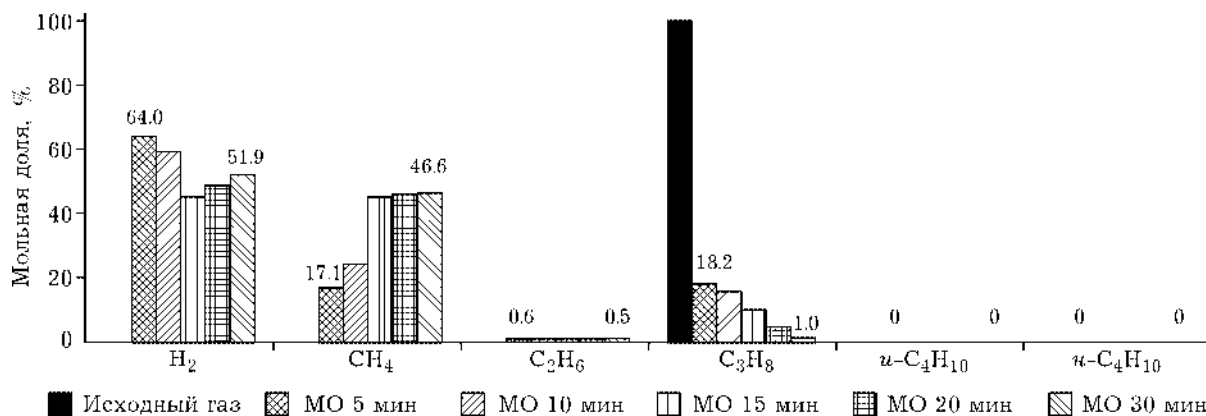


Рис. 2. Зависимость концентрации газов от времени МО пропана с добавлением кварца.

Введение кварца существенно изменило ход процесса. После 5 мин активации мольная доля водорода в составе газовой смеси составляла 64 %, метана – 17.1 % (рис. 2).

Концентрация пропана в смеси составила 18.2 %. С увеличением времени МО наблюдается накопление метана, в системе также присутствует небольшое количество этана. Через 30 мин МО в продукте обнаружены только метан и водород.

Для достижения максимальной конверсии и детального изучения твердой фазы проведен эксперимент по МО пропана с кварцем в течение 15 мин при различном исходном давлении газа. Результаты представлены на рис. 3.

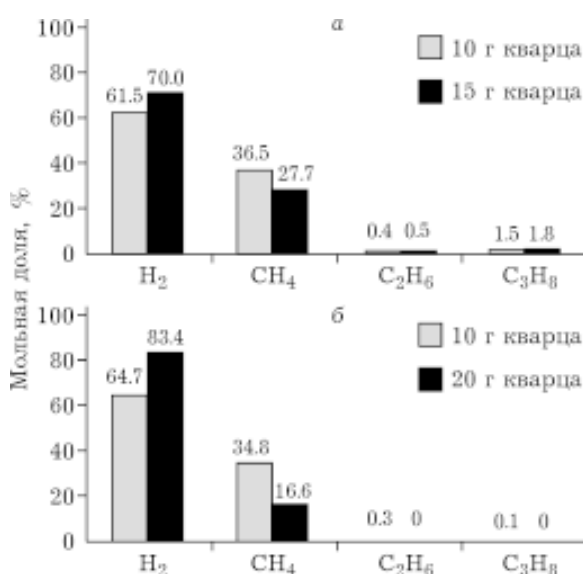


Рис. 3. Состав газовой смеси, полученной после 15 мин МО пропана в присутствии кварца. Исходное давление пропана в реакторах 2 (а) и 1.5 атм (б).

Видно, что чем больше кварца присутствует в системе, тем глубже идет механокрекинг УВ. Так, при начальном давлении в 2 атм и 10 г кварца в системе после МО обнаружены и пропан. При механической обработке в тех же условиях, но с 15 г кварца, концентрация водорода увеличивается до 70 %, метана – уменьшается. Понижение начального давления пропана до 1.5 атм и увеличение массы кварца до 20 г привели к полной конверсии пропана до метана и водорода.

В ходе эксперимента наблюдается изменение состава твердой фазы в системе. Элементный анализ кварцевых компонентов твердой фазы после МО показал, что массовая доля углерода составляет порядка 0.86 %.

На рентгеновской дифрактограмме механоактивированного кварца (рис. 4, б) заметно уменьшение интенсивности характерных пиков. Это свидетельствует об измельчении частиц и, возможно, аморфизации твердой фазы, что действительно происходит во время МО кварца [5–7].

Химические превращения при МО систем, содержащих твердые фазы, могут носить как термический, так и нетермический характер. Как показано ранее в работе [8], температура в местах соударения мелющих тел может достигать 800 °С. Если предположить, что в нашем случае деструкция пропана происходит за счет локальных разогревов между шарами во время их столкновения, то логично применить к нашей системе механизм термического крекинга пропана. Однако при термическом крекинге пропана наряду с во-

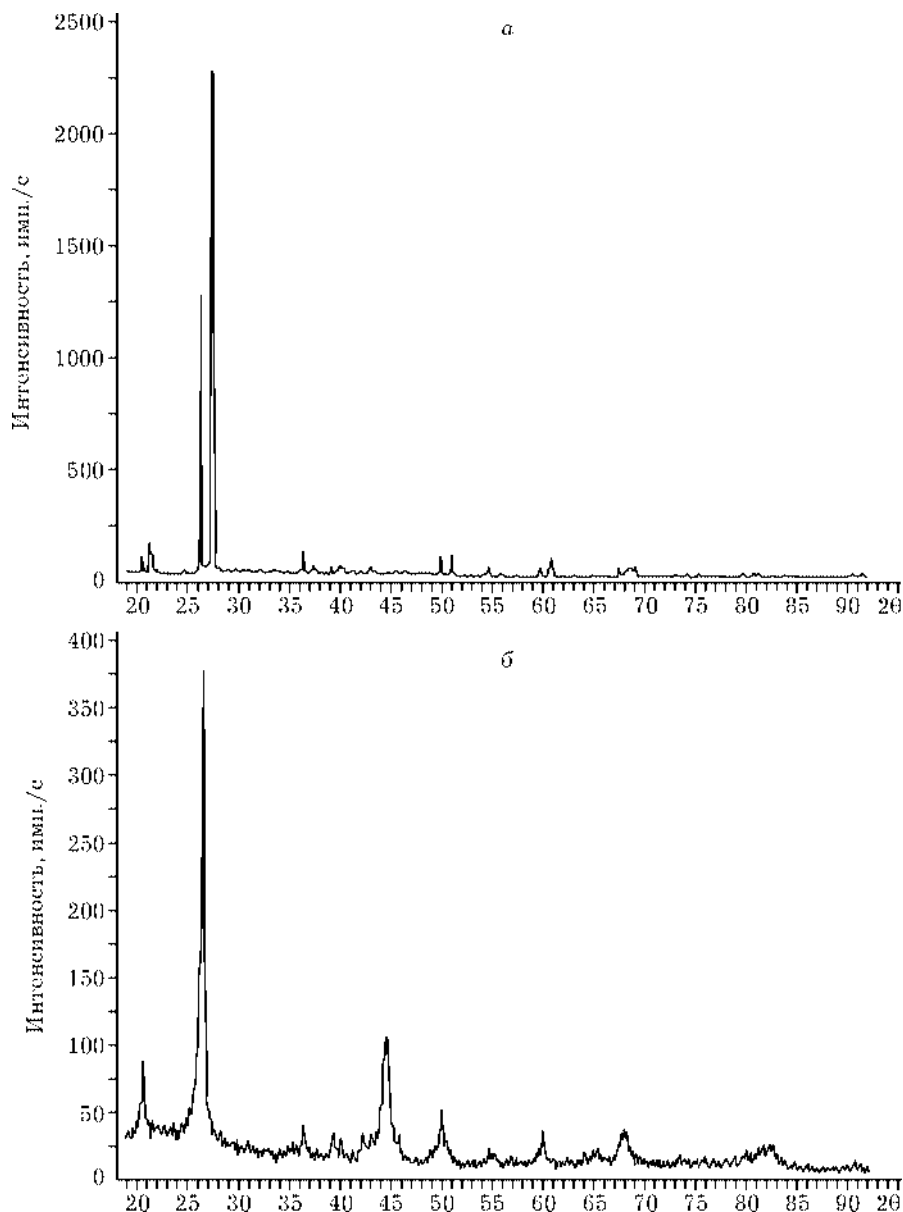


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма кварца, использованного в экспериментах по механоактивации, до МО (а) и после МО с пропаном в течение 15 мин (б).

дородом и метаном должны образовываться и непредельные УВ. Тем не менее хроматографический анализ продуктов МО пропана не показал наличия в смеси последних. Следовательно, нельзя однозначно утверждать, что процесс крекинга пропана при механообработке является термическим.

По нашему мнению, механизм деструкции комплексный. Зарождение радикального процесса происходит, вероятно, во время механического разрушения кристаллов кварца. Центрами хемосорбции могут стать разорванные или деформированные кремний-кисло-

родные связи [6]. На этих парамагнитных центрах могут сорбироваться молекулы исходного газа с последующим расщеплением наименее прочной связи и образованием низкомолекулярных радикальных продуктов, запускающих цепное превращение в газовой фазе. Наличие парамагнитных центров подтверждено ЭПР-спектрами образцов кварца (рис. 5). Так, в ЭПР-спектре образца кварца после МО зафиксирован сигнал с g -фактором свободного электрона, что указывает на возможное наличие на поверхности углеродсодержащих отложений, образующихся в результате хи-

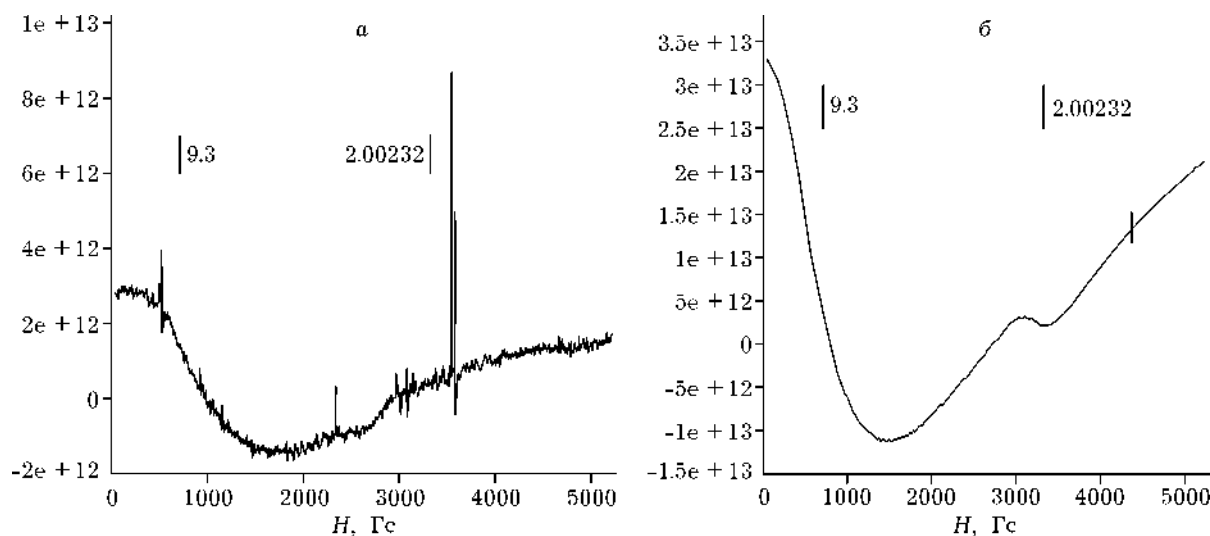


Рис. 5. ЭПР-спектры кварца до МО (а) и после МО с пропаном в течение 15 мин (б).

мических превращений УВ при механической активации. Анализ данного сигнала затруднен, так как он сильно уширен (примерно до 300 Гс) из-за диполь-дипольного взаимодействия с ферромагнитными частицами железа, образовавшимися из-за «натир» при МО. Наличие таких ферромагнитных частиц проявляется появлением в спектре ЭПР сигнала в районе g -фактора 9.3. Необходимо отметить, что, хотя сигнал от ферромагнитных частиц хорошо заметен в ЭПР-спектре исходного кварца, амплитуда сигнала для этого образ-

ца на два порядка меньше, чем в случае механоактивированного кварца.

В отсутствие специальных добавок основным фактором может выступать локальный разогрев в местах соударения мелющих тел. Не исключено также влияние железа мелющих тел и стенок реактора. По результатам элементного анализа массовая доля железа в механоактивированном кварце достигает 24%. Этот так называемый «натир» является ферромагнитным и тоже может участвовать в химических реакциях.

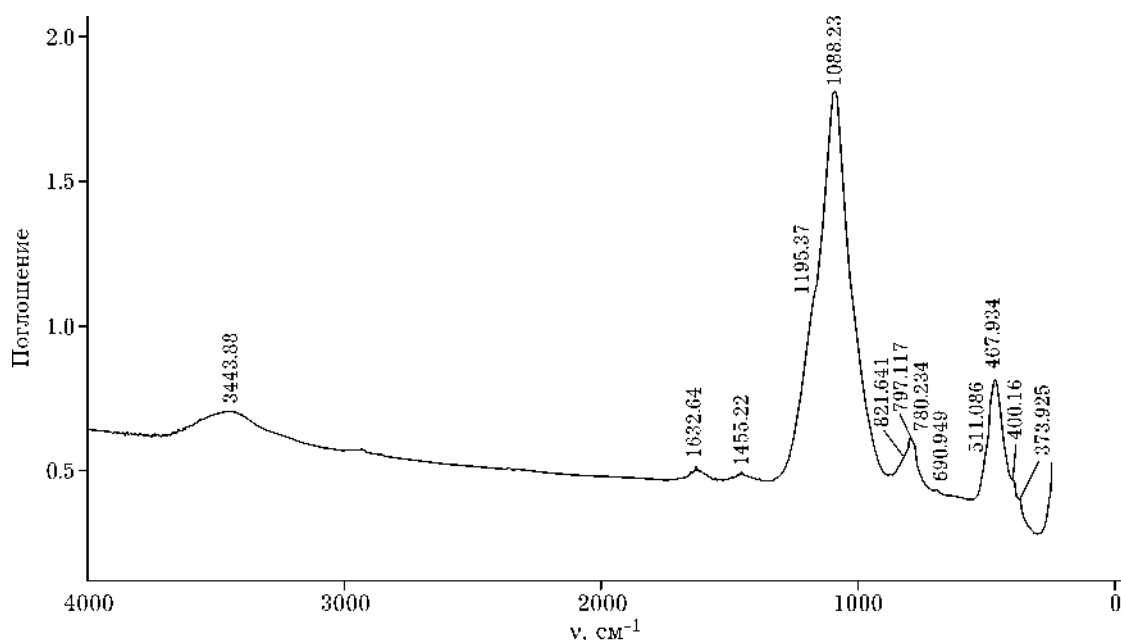


Рис. 6. ИК-спектр кварца после МО с пропаном в течение 15 мин.

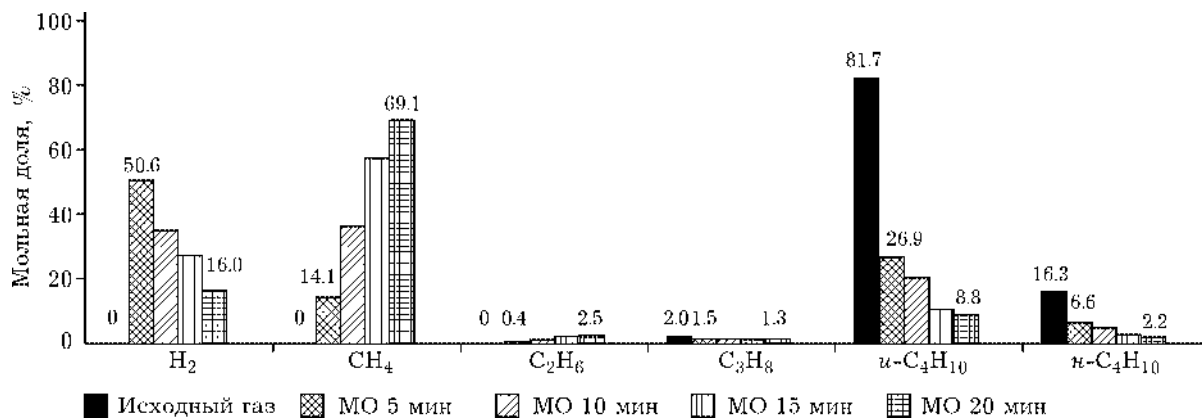


Рис. 7. Зависимость концентрации газов от времени МО изобутана без добавок.

Термодинамическое исследование возможных маршрутов реакции показывает, что в углеводородных смесях такого типа допускаются нетермические радикальные превращения [9].

В ИК-спектре механически обработанного кварца (рис. 6) привитые углеводородные структуры на поверхности твердой добавки (область 2950–2850 см⁻¹) не обнаружены. Это говорит о том, что после МО углеводороды, которые невозможно обнаружить хроматографическим путем, не образуются.

Присутствие в механоактивированном кварце углерода указывает на то, что пропан при МО с кварцем деструктурирует полностью до метана, водорода и углерода.

Для исследования влияния МО на более высокомолекулярные УВ проведены эксперименты по механоактивации изобутана. Результаты приведены на рис. 7. Видно, что при МО изобутана без твердой добавки (давление

изобутана 2 атм) исходный газ, как и в случае с пропаном, после 5 мин МО начинает разрушаться. В полученной смеси обнаружены водород, метан, этан и пропан. Дальнейшая МО показывает рост конверсии УВ с увеличением выхода метана. Так, по окончании эксперимента концентрация метана составила почти 70 %, водорода – 16 %. Однако после получасовой МО в системе все еще присутствует изобутан. В целом тенденция превращения аналогична экспериментам с пропаном.

Добавление кварца в систему резко увеличивает степень конверсии изобутана. Из рис. 8 видно, что после 20 мин МО из системы полностью исчезли пропан и бутан, концентрация этана составила всего 2.5 %, метана – 56.4 %. Эти данные подтверждают важнейшую роль кварца как компонента, инициирующего радикальный процесс конверсии углеводородного газа.

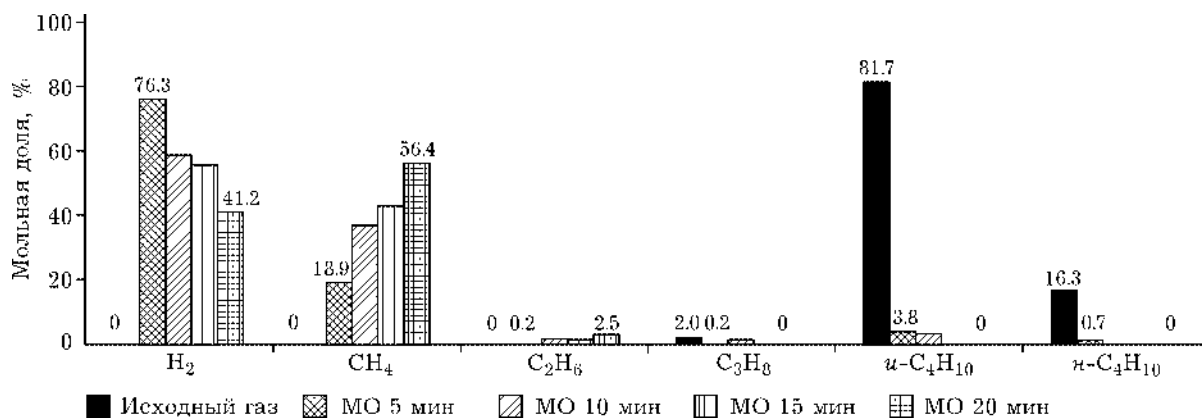
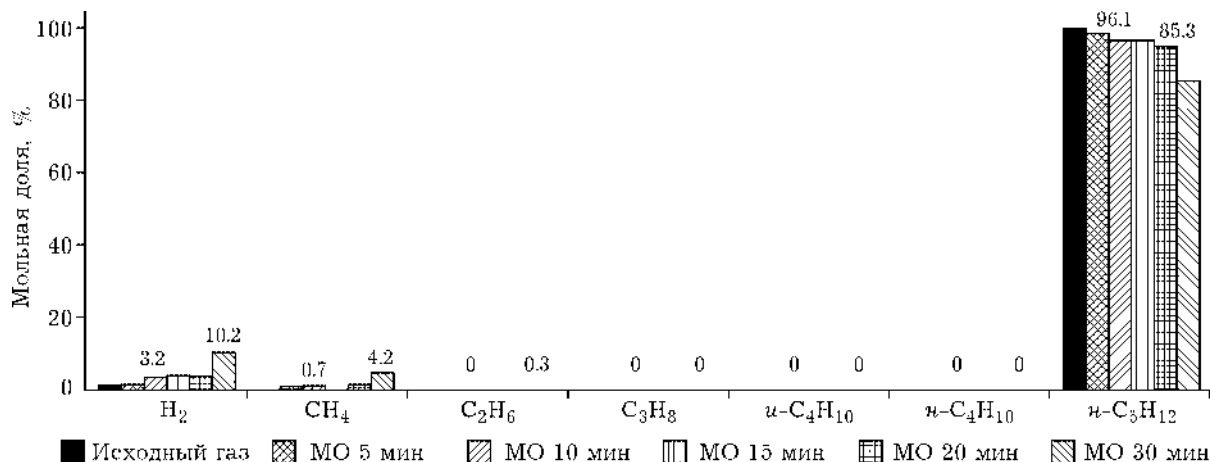


Рис. 8. Зависимость концентрации газов от времени МО изобутана в присутствии кварца.

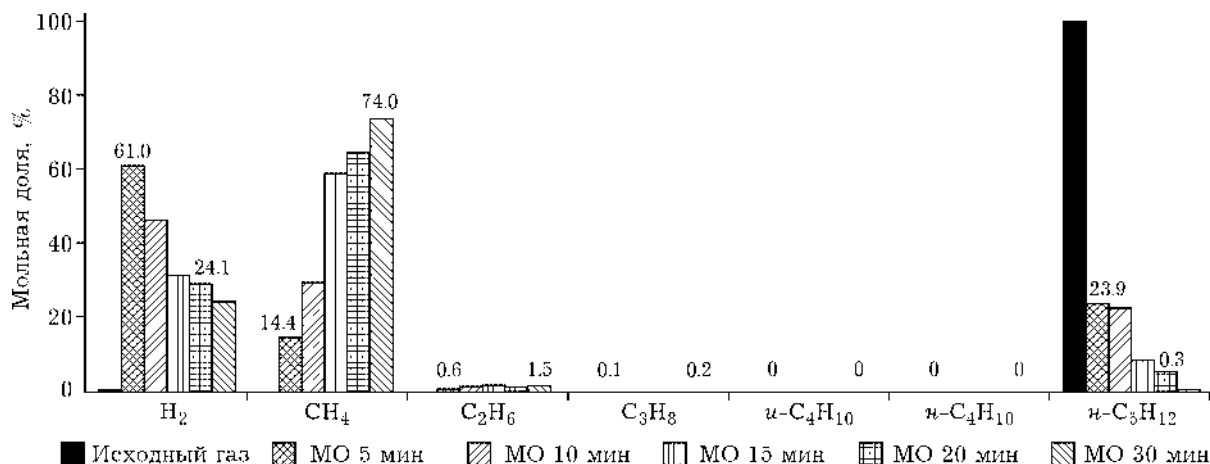
Рис. 9. Зависимость концентрации газообразных УВ от времени МО *n*-пентана без добавок.

Для доказательства определяющей роли именно газовой фазы проведены эксперименты по МО пентана в жидком и газообразном состояниях. Установлено, что обработка пентана в жидкой фазе не приводит к его существенному превращению.

Эксперименты в газовой фазе проводили с постоянным нагревом реакторов до температуры, превышающей температуру кипения пентана. Полученные данные представлены на рис. 9. Видно, что механическое воздействие не оказывает значительного влияния на пентан. Только при продолжительной МО (до 30 мин) в системе накапливаются метан и водород – 4.2 и 10.2 % соответственно. Из рис. 10 видно, что изменения, вызванные присутствием кварца, весьма существенны. Так, после 5 мин МО в системе зафиксиро-

ваны 61 % водорода, 14.4 % метана и 0.6 % этана. Дальнейшая МО приводит к почти полной деструкции пентана. После 30 мин МО мольная доля исходного углеводорода в системе составляет всего 0.3 %.

На основании полученных данных по механоактивации УВ – компонентов попутного и нефтяного газов – можно предложить метод переработки углеводородного сырья в водородосодержащий газ. Такая газовая смесь образует кристаллогидраты при более жестких условиях, нежели газ, содержащий легкоконденсирующиеся УВ C₂–C₅ [10]. Следовательно, она не создаст проблем при транспортировке и хранении. Относительная плотность этой смеси ниже любых жидких УВ, которые можно получить из попутного газа, поэтому затраты на перекачку по трубопрово-

Рис. 10. Зависимость концентрации газообразных УВ от времени МО *n*-пентана в присутствии кварца.

дам снизятся. Водородосодержащие газы востребованы в нефтехимической промышленности, что говорит о возможности применения газовых смесей, полученных механохимическим путем, в процессах нефтепереработки.

ВЫВОДЫ

При механоактивации гетерофазной системы газообразный УВ – твердое тело происходят химические реакции УВ. Основное направление процесса – механодеструкция УВ до более низкомолекулярных гомологов, водорода и углерода.

Показана возможность механохимического процесса конверсии пропана, изобутана и *n*-пентана. При обработке в планетарной шаровой мельнице-активаторе в присутствии кварца в течение 15 мин происходит полное разложение пропана до метана, водорода и углерода. Подбором условий механической обработки можно варьировать выход метана и водорода и добиться максимального выхода последнего. Механообработка смесей с изобутаном происходит аналогичным образом. Пентан в газообразном состоянии подвергается механохимической деструкции до более легких УВ и водорода в большей степени, чем пентан в жидком агрегатном состоянии.

Инициатором химических реакций УВ при МО, вероятно, являются радикальные парамагнитные центры на поверхности механообработанного твердого тела. Наличие активных центров доказано методом ЭПР-спектроскопии. Не отрицается также возможность иницирования химических превращений УВ за счет локальных разогревов в местах соударения мелющих тел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 A. Golovko, Yu. Polichtchouk, V. Ivanov, Assessment and Prognosis of Environmental State and Development of Environmentally Effective Technologies, ENRY 2001, Environmental Recovery of Yugoslavia. Monograph, Belgrad, Yugoslavia, 2002, pp. 647–656.
- 2 M. N. Orfanova, V. N. Mitskan, Mechanoactivation of Natural Gas, 1st Int. Conf. on Mechanochemistry: Book of Abstracts, March 23–26, 1993, Košice, Slovakia.
- 3 В. И. Молчанов, Активация минералов при измельчении, Недра, Москва, 1988, 208 с.
- 4 Г. Хайнике, Трибохимия, Мир, Москва, 1987, 582 с.
- 5 В. А. Радциг, Структура и реакционная способность дефектов в механоактивированных твердых телах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук, Ин-т хим. физики АН СССР, Москва, 1985, 46 с.
- 6 В. А. Радциг, *Кинетика и катализ*, 20, 3 (1979) 705.
- 7 И. В. Берестецкая, Там же, 21, 4 (1980) 1019.
- 8 К. Б. Герасимов, *Сиб. хим. журн.*, 3 (1991) 72.
- 9 G. G. Mamylov, O. E. Gamolin, N. V. Efremova et al., INCOME 2003, Fourth Int. Conf. on Mechanochemistry and Mechanical Alloying: Abstracts, Braunschweig, Germany, 2003, pp. 112–113.
- 10 В. И. Бараз, Добыча нефтяного газа, Недра, Москва, 1983, 252 с.