

УДК 547:665.612:537.523.9

БЕСКИСЛОРОДНАЯ КОНВЕРСИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_1-C_4 В УСЛОВИЯХ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

Гончаров И.В., Веклич М.А.

ОАО «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа»
(ОАО «ТомскНИПИнефть»), Томск, e-mail: GoncharovIV@nipineft.tomsk.ru

Проведены исследования физико-химических свойств жидких продуктов, полученных в результате конверсии пропан-бутановой фракции и неподготовленных попутных нефтяных газов в условиях барьерного разряда. Показано, что жидкие продукты, получаемые при конверсии попутного нефтяного газа, обладают более высокой плотностью, вязкостью по сравнению с продуктами, получаемыми при конверсии пропан-бутановой фракции. Также показано, что при увеличении содержания в исходном газе доли метана снижается выход жидких углеводородов с единицы объема исходного газа. Установлено, что при совместной конверсии углеводородов с парами воды в продуктах реакции обнаруживаются спирты, среди которых, как и для углеводородов, характерно преобладание структур с разветвленным углеродным скелетом. На основании данных по компонентному составу образующихся продуктов и проведенных расчетов сделаны некоторые предположения о возможном механизме бескислородной конверсии углеводородов в условиях барьерного разряда.

Ключевые слова: барьерный разряд, пропан-бутановая фракция, попутный нефтяной газ, продукты конверсии

NON-OXIDATIVE CONVERSION C_1-C_4 SATURATED HYDROCARBONS IN THE BARRIER DISCHARGE

Goncharov I.V., Veklich M.A.

Joint stock Company «Tomsk oil and gas research and design institute»
(JSC «TomskNIPIneft»), Tomsk, e-mail: GoncharovIV@nipineft.tomsk.ru

Investigations of physico-chemical properties of liquid product obtained by the conversion of propane-butane fraction and associated petroleum gas in the conditions of the barrier discharge were performed. Liquid product obtained by conversion of associated petroleum gas has a higher density and viscosity compared to products from the conversion of propane-butane fraction. It is also shown that the yield of liquid hydrocarbon per unit volume of feed gas decreases due to increasing the content of methane source gas fraction. It was established that alcohols with branched structures are detected among the reaction products of the hydrocarbons conversion together in presence of water vapor. Some assumptions about the possible mechanism of oxygen-free hydrocarbon conversion conditions barrier discharge were made on the basis of data on the component composition of the products formed and conducted calculations.

Keywords: barrier discharge, propane-butane fraction, associated petroleum gas, conversion products

Исследование превращений углеводородов в низкотемпературной плазме имеет важное практическое значение. Так, например, прямая бескислородная конверсия газообразных алканов в углеводороды с более высокой молекулярной массой в условиях барьерного разряда рассматривается как один из вариантов химической переработки попутного нефтяного газа [1, 6, 7]. К достоинствам подобных процессов следует отнести то, что они позволяют избежать промежуточных стадий (образование синтез-газа), протекают при достаточно низких температурах и давлении. В то же время одним из ключевых недостатков является низкая селективность образования конечных продуктов.

Ранее нами в работе [1] было исследовано влияние различных факторов (частота следования импульсов, расход газа и его давление) на конверсию пропан-бутановой фракции (ПБФ) и селективность образования жидких углеводородов в условиях барьерного разряда.

В рамках настоящей работы приведены результаты экспериментов по плазмохимической конверсии неподготовленных попутных нефтяных газов, проведено их сопоставление с данными работы на модельной

смеси (пропан-бутановая фракция), а также сделаны некоторые предположения относительно механизма конверсии углеводородов в условиях барьерного разряда.

Материалы и методы исследований

Эксперименты по плазмохимической конверсии углеводородов проводились на установке, ранее описанной в работе [1].

Для получения жидких углеводородов из ПБФ использовался однотрубчатый реактор, который имел коаксиальную конструкцию проточного типа с вертикальным расположением электродов и одним диэлектрическим барьером. Мощность генератора – 300 Вт, частота следования импульсов (f) – 4,8 кГц, длительность импульса – 150 нс, энергия в импульсе – 175,4 Дж. Объемная скорость подачи газа (v) изменялась от 10 до 80 мл/мин. Рабочее давление – атмосферное. Подробная методика проведения исследований представлена в работе [1].

С целью оценки возможности использования метода плазмохимической конверсии для переработки неподготовленных попутных нефтяных газов (ПНГ) была проведена серия экспериментов с использованием газов разного состава (табл. 1).

Для конверсии ПНГ использовался пятирубчатый, в котором обеспечивалось параллельное движение потоков газа. Мощность генератора – 500 Вт, частота следования импульсов (f) – 3,0 кГц, длительность импульса – 150 нс.

Таблица 1

Состав пропан-бутановой фракции, попутных нефтяных газов Советского и Игольско-Талового месторождений (мол. %)

Компонент	ПБФ	ПНГ 1 (Советское м-е)	ПНГ 2 (Игольско-Таловое м-е)
Углекислый газ	-	0,32	2,04
Азот	-	0,26	0,21
Метан	0,02	68,58	32,73
Этан	4,47	4,65	14,20
Пропан	85,74	14,33	39,42
и-Бутан	0,13	3,54	4,01
н-Бутан	9,63	6,59	6,70
и-Пентан	-	0,87	0,37
н-Пентан	-	0,75	0,27
Гексаны	-	0,11	0,05

Для жидких продуктов, полученных при конверсии ПБФ и ПНГ, определяли плотность, вязкость, молекулярную массу (криоскопический метод в бензоле), фракционный состав (перегонка и метод имитированной дистилляции), компонентный состав (хроматографический и хроматомасс-спектрометрический анализы). Также определяли содержание непредельных соединений методом йодных чисел. Для некоторых образцов выполнялись элементный анализ, ИК-спектроскопические исследования.

Результаты исследований и их обсуждение

Продукты, полученные в результате конверсии ПБФ, представляют собой маслянистую жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Плотность этих образцов изменяется от 0,800 до 0,825 г/см³, а молекулярная масса (ММ) от 200 до 290 г/моль. Для образцов с плотностью 0,810 – 0,820 г/см³ кинематическая вязкость составляет 4,9 – 6,8 мм²/с. При длительном хранении исследуемых образцов происходит увеличение вязкости (вплоть до полной потери текучести) и увеличение ММ до 350–380 г/моль.

Для одного из образцов был также определен фракционный состав¹ (табл. 2).

Таблица 2

Фракционный состав продукта конверсии ПБФ ($v = 30$ мл/мин, $f = 4,8$ кГц)

Выход фракций до температуры	об. %
100 °С	9,3
150 °С	25,4
200 °С	45,7
250 °С	64,5
300 °С	75,7

По результатам хроматомасс-спектрометрического анализа (ХМС), проведенного в

¹ Фракционный состав определен методом имитированной дистилляции по ASTM D5307-97

работе [1], было показано, что компонентный состав образующихся жидких фракций представлен большим набором соединений. Однако идентифицируемые пики индивидуальных соединений прослеживаются только до времен удерживания 20–25 мин. (общее время анализа 80 мин.). Среди них были идентифицированы насыщенные углеводороды состава до н-С₈. Установлено, что кроме углеводородов линейного строения присутствует большое количество разветвленных структур. Начиная с 35 минуты хроматограмма представляет собой неразрешенный «горб», идентификация состава которого методом ХМС не представляется возможным².

Детальный анализ фракции С₁–С₇ [1] показал, что наряду с алканами образуются алкены, алкины, диеновые, а также циклические углеводороды³.

Ароматические соединения методом ХМС обнаружены не были. Исследование методом ИК-спектроскопии также показало отсутствие полос характеристических валентных колебаний = С–Н в области 3030 см⁻¹ и колебаний ароматического кольца (1600–1500 см⁻¹). В то же время результаты ИК-спектроскопии подтвердили данные ХМС о наличии непредельных соединений в продуктах реакции. Так, была обнаружена полоса в области 3075 см⁻¹, которая свидетельствует от валентных колебаниях связи С–Н в группе = СН₂, а полоса в области поглощения 1620–1680 см⁻¹ – о валентных колебаниях С = С (1641 см⁻¹ характерно для алкенов структуры RCH = СН₂). Погло-

² Анализ проводился с использованием капиллярной колонки HP-1MS (30 м • 0,25 мм • 0,25 мкм).

³ Анализ проводился с использованием капиллярной колонки HP-PLOT/Al₂O₃ «S» Deactivated (50 м • 0,32 мм • 8 мкм)

щение в области 3300 см^{-1} характерно для концевой ацетиленовой группы.

В результате количественного определения в жидких продуктах конверсии непредельных углеводородов было установлено, что содержание последних может изменяться в очень широких пределах (от 17,7 до 94,7 мас. %).

Проведенный элементный анализ образовавшихся жидких продуктов, полученных при максимальной производительности, показал, что их состав соответствует формуле C_nH_{2n} , что подтверждает высокую долю ненасыщенности образующихся продуктов.

На рис. 1 приведены результаты по производительности, а также выходу жидких фракций, полученные при использовании ПНГ разного состава. Для того чтобы оценить, как сильно влияет состав газа на селективность

образования жидких углеводородов, были также проведены эксперименты с использованием ПБФ в аналогичных условиях.

Как видно из представленных зависимостей, чем менее «жирным» является использованный газ, тем ниже производительность, а максимум зависимостей сдвигается в область более высоких расходов газа. Данный эффект связан с уменьшением количества тяжелых компонентов (C_3-C_4) в единице реакционного пространства. Чтобы увеличить производительность, необходимо ускорить подток свежих порций в единицу реакционного пространства, что приводит к увеличению расхода газа. И чем меньше концентрация пропана (бутана), тем больше будет объемный расход газа, соответствующий максимуму производительности.

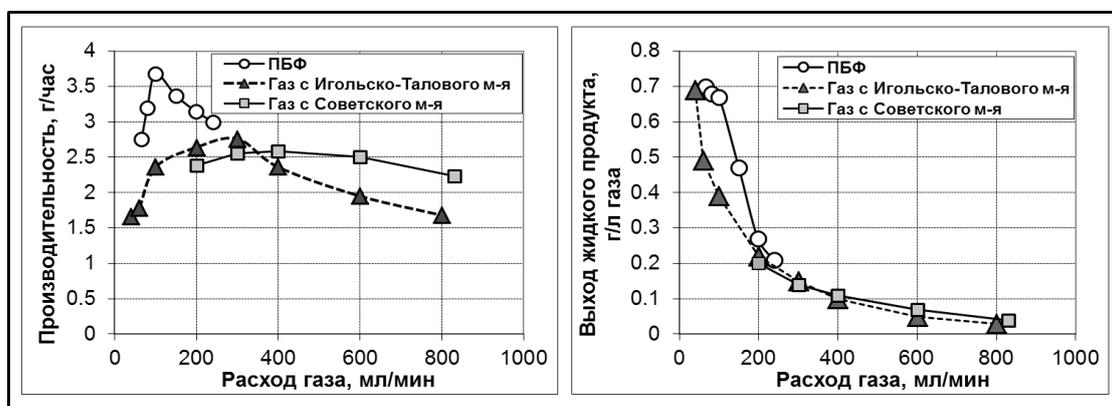


Рис. 1. Производительность установки на многотрубчатом реакторе и выход жидкого продукта в зависимости от объемного расхода газов различного состава

Физико-химические свойства продукта, полученного в результате плазмохимиче-

ской конверсии ПНГ Советского месторождения, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-химические свойства продукта, полученного в результате плазмохимической конверсии ПНГ Советского месторождения

Определяемый параметр	Ед. измерения	Продукт конверсии ПНГ
Плотность при 20 °С	кг/м ³	849,8
Вязкость кинематическая при 20 °С	сСт	27,9
Молекулярная масса	г/моль	276
Температура застывания	°С	< -50
Температура начала кипения	°С	125
Выход фракций до температуры, °С	об. %	
100		0,0
150		1,0
200		5,5
250		28,5
300		59,0

Кроме углеводородов в неподготовленном ПНГ может содержаться ряд других соединений (CO_2 , пары H_2O , N_2 , летучие серосодержащие соединения), которые наряду с алканами подвергаются воздействию электрического разряда и могут влиять на процесс конверсии и вносить определенный вклад в состав образующихся продуктов.

При анализе методом ХМС в продуктах, полученных в результате плазмохими-

ческой конверсии углеводородных газов, содержащих пары воды, были идентифицированы алифатические спирты. Другие кислородсодержащие соединения (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты) не были обнаружены. С высокой долей вероятности удалось идентифицировать только спирты состава $\text{C}_2\text{--C}_6$. Так же, как для углеводородов, для спиртов характерно преобладание соединений изомерного строения (рис. 2).

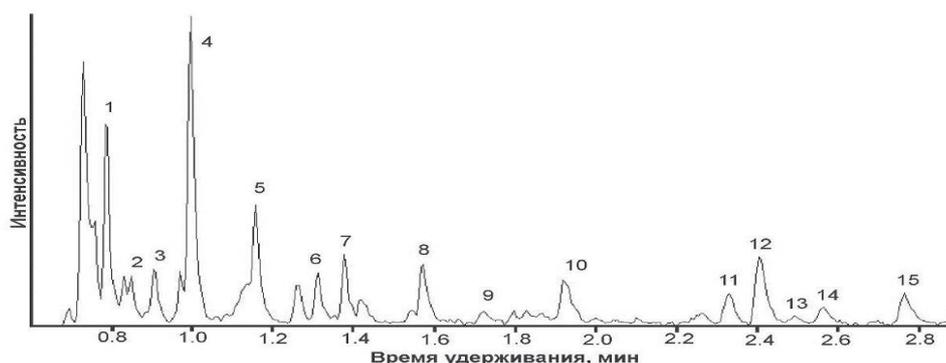


Рис. 2. Масс-хроматограмма жидкого продукта по иону с $m/z=31$ (спирты)
 1 – Этанол; 2 – Пропанол-2; 3 – 2-Метилпропанол-2; 4 – Пропанол-1; 5 – Бутанол-2;
 6 – 2-Метилпропанол-1; 7 – Пентанол-3; 8 – Бутанол-1; 9 – 3-Метилбутанол-2;
 10 – Пентанол-2; 11 – 2,3-Диметилбутанол; 12 – 2-Метилпентанол-2; 13 – Пентанол-1;
 14 – 2-Метилпентанол-1; 15 – 3-Метилпентанол-3

Согласно существующим представлениям о процессах, протекающих с углеводородами в низкотемпературной плазме барьерного разряда [2, 3], образование конечных продуктов происходит вследствие рекомбинации радикалов, образующихся в результате диссоциации исходных молекул под воздействием электронного удара. В зависимости от средней энергии электронов происходит возбуждение вращательных, колебательных или электронных степеней свободы молекул.

Для того чтобы оценить, как идет перераспределение энергии по внутренним степеням свободы молекул пропана в результате их столкновения с электронами, и выяснить основные направления активации молекул пропана в плазме барьерного разряда, были проведены расчеты с использованием программного обеспечения «BOLSIG+»[5] – приложения для решения стационарного уравнения Больцмана.

Согласно полученным данным (рис. 3), основная энергия электронов барьерного разряда при столкновении расходуется на возбуждение колебательных и электронных уровней молекулы пропана. При средней энергии электронов 4,03 эВ на ионизацию молекул (энергия активации = 11,60 эВ) тратится незначительная доля энергии ба-

рьерного разряда (< 2%). Следовательно, основным механизмом образования реакционноспособных частиц является гомолитический разрыв связей.

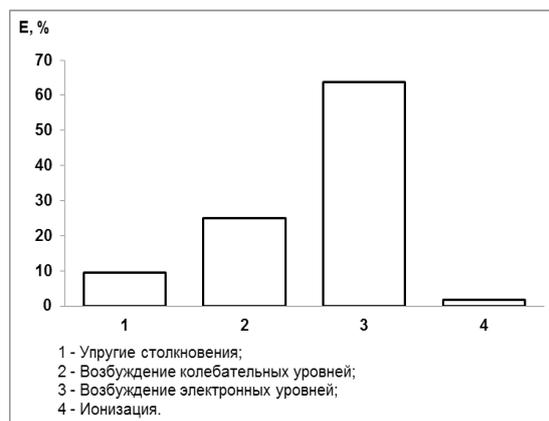


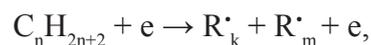
Рис. 3. Распределение поглощенной энергии электрона (E) при возбуждении молекулы пропана (приведенная напряженность электрического поля – $E/N = 176 \text{ Td}$)

Широкий спектр углеводородов (рис. 4), полученных в результате конверсии ПБФ в плазме барьерного разряда, позволяет говорить о том, что механизм их образования заключается в перегруппировке радикалов,

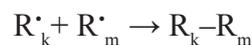
образующихся в результате воздействия разряда как на исходные вещества, так и на синтезированные, но не выведенные из разрядной зоны соединения. На рис. 4 представлены данные по составу продуктов, полученных в результате конверсии чистого метана, который является основным компонентом попутного нефтяного газа. Как видно из представленных данных, при разложении ПБФ и метана в неравновесной плазме барьерного разряда качественно образуется один и тот же набор соединений.

Процесс образования алканов с более высокой молекулярной массой из легких алканов в барьерном разряде можно представить в виде двух основных стадий:

1-я стадия – инициирование:



2-я стадия – рекомбинация образовавшихся радикалов:



Высокое содержание водорода в газах конверсии [1] в совокупности со значительным содержанием непредельных углеводородов в жидких продуктах реакции позволяет говорить об активно протекающих процессах дегидрирования.

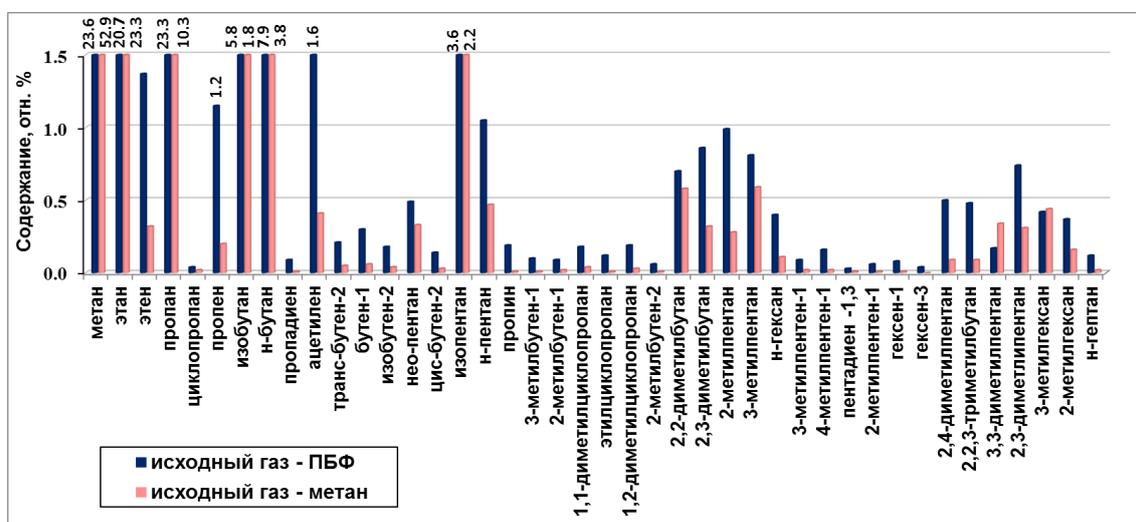
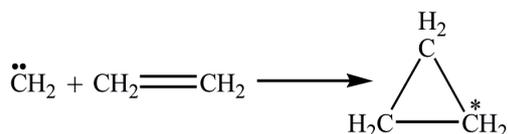
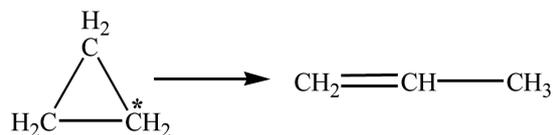


Рис. 4. Состав фракций C_1-C_7 , полученных в результате конверсии метана и ПБФ в одинаковых условиях (частота = 4,8 кГц, расход газа = 10 мл/мин)

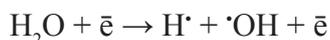
Наиболее возможным вариантом образования циклопропана является присоединение по двойной углерод-углеродной связи метиленового радикала [4], который образуется в результате диссоциации метильного радикала под воздействием электронного



удара. Однако ввиду того, что реакция между CH_2 и этиленом сильно экзотермична, то сразу после образования молекула циклопропана может изомеризоваться в пропилен, если при столкновении не передаст избыток энергии другой молекуле:



Образование спиртов в плазме барьерного разряда обусловлено рекомбинацией углеводородных радикалов с OH -радикалами, которые образуются в результате возбуждения молекулы воды электронным ударом с последующим распадом:



Заключение

Исследованы физико-химические свойства и компонентный состав жидких продуктов, образующихся при конверсии пропан-бутановой фракции в плазме барьерного разряда. Установлено, что их плотность изменяется от 0,800 до 0,825 г/м³, а молекулярная масса от 200

до 290 г/моль. В полученных продуктах содержание непредельных углеводородов варьирует от 17,7 до 94,7%.

Наличие водяных паров в исходных газах способствует образованию в продуктах плазмохимической конверсии алифатических спиртов состава C_2-C_6 , главным образом, изо-строения.

Детальные данные по составу продуктов C_1-C_7 в совокупности с результатами расчета перераспределения энергии по внутренним степеням свободы молекул пропана при электронном ударе позволяют говорить о том, что образование более высокомолекулярных углеводородов протекает по радикальному механизму.

Список литературы

1. Гончаров И.В. Моделирование процесса переработки попутного нефтяного газа в барьерном разряде на примере пропан-бутановой смеси / И.В. Гончаров, М.А. Веклич, В.В. Лопатин, Б.Г. Шубин // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2012. – № 2. – С. 102–112.
2. Кудряшов С.В. Превращение n-гексана и циклогексана под воздействием барьерного разряда в инертных газах / С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, Е.Е. Сироткина, Г.С. Щеголева // Химия высоких энергий, 2001. – Т. 35, № 2. – С. 143–145
3. Кудряшов С.В. Исследование продуктов превращения бензола в присутствии аргона, водорода и пропан-бутановой смеси в барьерном разряде / С.В. Кудряшов, С.А. Перевезенцев, А.Ю. Рябов, Г.С. Щеголева, Е.Е. Сироткина // Нефтехимия, 2012 – Т. 52, № 1. – С. 66–70.
4. Мак-Тэггарт Ф. Плазмохимические реакции в электрических разрядах; пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1972. – 256 с.
5. Bolsig+. <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/download.php>
6. Liu C.–J. Methane Conversion to Higher Hydrocarbons in the Presence of Carbon Dioxide Using Dielectric-Barrier Discharge Plasmas / C.–J.Liu, B. Xue, B. Eliasson, F. He, Y. Li, G.–H. Xu // Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2001. – V. 21. – no. 3. – PP. 301–310.
7. Yang Y Direct Non-oxidative Methane Conversion by Non-thermal Plasma: Modeling Study / Y. Yang // Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003. – Vol. 23. – No. 2. – PP. 327–346.

References

1. Goncharov I.V. Modelirovanie processa pererabotki poputnogo neftyanogo gaza v bar'ernom razryade na primere propan-butanovoy smesi / I.V. Goncharov, M.A. Veklich, V.V. Lopatin, B.G. Shubin // Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov. 2012. no. 2. pp. 102–112.
2. Kudryashov S.V. Prevrashchenie n-geksana i tsiklogeksana pod vozdeystviem bar'ernogo razryada v inertnykh gazakh / S.V. Kudryashov, A.Ju. Ryabov, E.E. Sirotkina, G.S. Schegoleva // Khimiya vysokikh energiy. 2001. T. 35. no. 2. pp. 143–145.
3. Kudryashov S.V. Issledovanie produktov prevrascheniya benzola v prisutstvii argona, vodoroda i propan-butanovoy smesi v bar'ernom razryade / S.V. Kudryashov, S.A. Perevezentsev, A.Ju. Ryabov, G.S. Schegoleva, E.E. Sirotkina // Neftehimiya. 2012. T. 52. no. 1. pp. 66–70
4. Mak-Taggart F. Plazmohimicheskie reakcii v elektricheskikh razryadakh. Per. s angl. – M.: Atomizdat, 1972. 256 p.
5. Bolsig+. <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/download.php>
6. Liu, C.–J. Methane Conversion to Higher Hydrocarbons in the Presence of Carbon Dioxide Using Dielectric-Barrier Discharge Plasmas / C.–J.Liu, B. Xue, B. Eliasson, F. He, Y. Li, G.–H. Xu // Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2001. V. 21. no. 3. PP. 301–310.
7. Yang, Y Direct Non-oxidative Methane Conversion by Non-thermal Plasma: Modeling Study / Y. Yang // Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003. Vol. 23. no. 2. – PP. 327–346.

Рецензенты:

Антипенко В.Р., д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти ФГБУН «Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук», г. Томск;
Коробочкин В.В., д.т.н., профессор кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 04.06.2014.