

величина существенно выше. На ZSM-5 изомеризация н-гексана протекает гораздо интенсивнее изомеризации н-октана, чему, видимо, способствует проявление стерических ограничений для более крупных молекул. Следовательно, максимальное количество изоалканов в процессе превращения н-гексана и н-октана образуется на цеолите ZSM-5 соответственно при температурах 320 и 340°C, а на образцах ZSM-8 и ZSM-11 наибольшее количество изооструктур при конверсии н-октана образуется при 360°C. По селективности образования изоалканов из н-октана образцы ZSM-8 и ZSM-11 близки, при этом они значительно превосходят цеолит ZSM-5.

ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАЗМОХИМИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ В АРКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

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

Научный руководитель старший научный сотрудник С.В. Кудряшов
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Доля природного газа в мировом энергобалансе возрастает с каждым годом, поэтому прилагаются значительные усилия для разработки новых эффективных методов его переработки. В России в текущем десятилетии большое значение приобрела добыча газового конденсата (ГК) на арктических месторождениях. В сложных условиях переработка метан-бутановой фракции на месте добычи нецелесообразна, поэтому её используют для поддержания пластового давления. Однако в такой ситуации весьма полезными методами переработки C_1 - C_4 -фракции ГК в ценные продукты прямо на месторождении могут оказаться плазмохимические, одной из целью которых является получение жидких продуктов. Эти методы реализуются при атмосферном давлении и температуре окружающей среды, предварительная подготовка сырья, использование катализаторов не требуется, а процесс осуществляется в проточном режиме в одну стадию. Плазмохимические методы превращения метана главным образом сфокусированы на двух направлениях: конверсия в синтез-газ (сырье для процесса Фишера-Тропша) и прямая конверсия в жидкие углеводороды, преимущественно в метанол. Большинство работ по получению углеводородов C_{2+} из метана выполнено с применением барьерного (БР) и коронного разрядов. Литературные данные о получении жидких углеводородов из метана в БР практически отсутствуют. Вероятно, это связано с тем, что конверсия газа сопровождается распространённым в плазмохимии образованием депозита на поверхности электродов реактора, в формировании которого в том числе участвуют и жидкие углеводороды, образующиеся в ходе реакции. В настоящей работе приведены результаты экспериментов по конверсии углеводородных газов в жидкие углеводороды под действием плазмы БР в присутствии воды. Использование воды позволяет добиться снижения интенсивности процесса образования депозита на поверхности электродов реактора. Выбор воды обусловлен её большей устойчивостью к деструкции под действием БР по сравнению с жидкими углеводородами, а продукты реакции с её участием легко идентифицировать.

Следует отметить, что смесь образующихся углеводородов C_{5+} , растворенных в воде, проанализирована с применением метода микроэкстракции. Идентификация компонентов микроэкстракта выполнена с применением хромато-масс-спектрометра Thermo Scientific DFS, оснащенного колонкой Trace TR-50MS. В

СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

результате экспериментов показано, что конверсия индивидуальных углеводородов увеличивается от метана к н-бутану с 9,5 до 12,8 %.

Это соответствует энергозатратам на превращение исходного углеводорода от ~ 46 до 35 эВ·молекула⁻¹. Энергозатраты на превращение метана в БР не противоречат литературным данным, находящимся в диапазоне от 38 до 58 эВ·молекула⁻¹. К сожалению, данных по энергозатратам на превращение пропана и н-бутана в БР в литературе не найдено. Основными газообразными продуктами превращения метана являются водород (~ 60 %) и этан (~ 29 %), а также алканы C₃-C₄ ~ 10 %, алканы C₅₊ ~ 1 %. В небольших количествах обнаружены этилен и пропилен с суммарным содержанием $\sim 0,6$ %, метанол $\sim 0,2$ %. В случае превращения пропана и н-бутана набор продуктов практически остаётся прежним, но существенно изменяется состав смеси: наблюдается существенный рост селективности образования алканов C₅₊ до ~ 14 и 24 % для пропана и н-бутана, соответственно. Известно, что конверсия углеводородов под действием БР в отсутствие воды всегда сопровождается образованием депозита на поверхности электродов реактора. Однако добавление воды ингибирует этот процесс, что подтверждается ИК-спектрами отражения с поверхности высоковольтного электрода. Спектр, полученный в случае конверсии чистого метана, содержит интенсивные полосы валентных колебаний СН_n-групп, характерные для материалов из аморфного гидрогенизированного углерода. При конверсии метана в присутствии воды такие полосы в спектре отражения с поверхности электродов отсутствуют, что свидетельствует о снижении интенсивности процесса образования депозита на их поверхности. Добавка воды в виде жидкости позволяет «закрыть» поверхность стенок реактора от конденсации на них продуктов реакции, а жидкие углеводороды, образующиеся в процессе превращения газов, смываются водой, что позволяет исключить возможное повторное воздействие плазмы разряда на них.

В составе микроэкстрактов обнаружены алканы C₆-C₁₀₊ преимущественно изомерного строения, в следовых количествах найдены олефины. Суммарное содержание жидких углеводородов в составе продуктов реакции увеличивается с ростом молекулярной массы исходного газа и составляет 13,4 % для метана, 26 % для пропана и 36,6 % для н-бутана. В случае превращения метана основными компонентами микроэкстракта являются гексаны (~ 22 %) и гептаны (~ 28 %), суммарное содержание углеводородов C₈-C₁₀₊ составляет ~ 50 %. С увеличением молекулярной массы исходного алкана доля углеводородов C₈-C₁₀₊ в составе микроэкстракта возрастает: для пропана ~ 74 %, н-бутана ~ 80 %. При добавлении к метану пропана или н-бутана в количестве 10 % содержание углеводородов C₅₊ увеличивается, а распределение углеводородов по числу атомов углерода в жидких продуктах становится равномернее. Дальнейшее увеличение их доли в смеси делает процесс превращения по составу продуктов всё более похожим на превращение их в чистом виде (без добавления к метану).

Таким образом, конверсия углеводородов C₁-C₄ в условиях плазмы БР сопровождается образованием жидких углеводородов. Использование воды позволяет избежать нежелательного образования депозита на поверхности электродов реактора. Образующиеся жидкие углеводороды имеют схожий набор во всех случаях, в основном представленный C₆-C₁₀₊-алканами изомерного строения. Суммарное содержание жидких углеводородов в составе продуктов реакции составляет для метана – 13,4 %, пропана – 26 % и н-бутана – 36,6 %. Добавка к метану пропана или бутана в количестве 10 % приводит к увеличению содержания жидкой части в продуктах. Полученные результаты обосновывают перспективность

применения плазмохимии для получения ценных продуктов в арктических условиях.

Литература

1. Belmonte T., Arnoult G., Henrion G., Gries T. Nanoscience with non-equilibrium plasmas at atmospheric pressure // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011. – V. 36. – I. 44. – P. 363001.
2. Hoeben W., Boekhoven W. Partial oxidation of methane by pulsed corona discharges // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014. – V. 35. – I. 47. – P. 355202.
3. Il'ina A.A., Ryabov A. Yu., Chuikin A. V., Velikov, A. A. A new method of the solid-phase microextraction of organic compounds from water using a centrifuge // *Journal of Analytical Chemistry*, 2015. – V. 2. – I. 70. – P. 125–129.
4. Indarto A., Coowanitwong N., Choi, J.-W., Lee H., Song H.-K. Kinetic modeling of plasma methane conversion in a dielectric barrier discharge // *Fuel Processing Technology*, 2008. – V. 2. – I. 89. – P. 214–219.
5. Istadi A. Co-generation of synthesis gas and C₂+ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review // *Fuel*, 2006. – V. 5–6. I. 85. – P. 577–592.
6. Jo S., Kim T. Lee D.-H., Kang W.-S., Song Y.-H. Effect of the Electric Conductivity of a Catalyst on Methane Activation in a Dielectric Barrier Discharge Reactor // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013. – V. 1. – I. 34. – P. 175–186.
7. Kobayashi K., Kulinich S. A., Ito T. Methane conversion in surface- and volume-type dielectric barrier discharges generated in the presence of metal-mesh electrodes // *Journal of Applied Physics*, 2014. – V. 12. – I. 116. – P. 123301.
8. Lü J., Li Z. Conversion of natural gas to C₂ hydrocarbons via cold plasma technology // *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010. – V. 4. – I. 19. – P. 375–379.
9. Nozaki T., Goujard V., Yuzawa S., Moriyama S., Ağırıl A., Okazaki K. Selective conversion of methane to synthetic fuels using dielectric barrier discharge contacting liquid film // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011. – V. 27. – I. 44. – P. 274010.
10. Nozaki T., Okazaki K. Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications // *Catalysis Today*, 2013. – V. 211. – P. 29–38.
11. Oshima K., Shinagawa T., Sekine Y. Methane Conversion Assisted by Plasma or Electric Field // *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2013. – V. 1. – I. 56. – P. 11–21.
12. Petitpas G., Rollier, J.-D., Darmon A., Gonzalez-Aguilar J., Metkemeijer R., Fulcheri L. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. – V. 14. – I. 32. – P. 2848–2867.
13. Pushkarev A.I., Zhu A.-M., Li X.-S., Sazonov R. V. Methane conversion in low-temperature plasma // *High Energy Chemistry*, 2009. – V. 3. – I. 43. – P. 156–162.
14. Scarduelli G., Guella G. Mancini I., Dilecce G., De Benedictis S., Tosi P. Methane Oligomerization in a Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure // *Plasma Processes and Polymers*, 2009. – V. 1. – I. 6. – P. 27–33.
15. Tatarova E., Bundaleska N., Sarrette J. Ph., Ferreira C.M. Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly // *Plasma Sources Science and Technology*, 2014. – V. 6. – I. 23. – P. 63002.
16. Zhang K., Eliasson B., Kogelschatz U. Direct Conversion of Greenhouse Gases to Synthesis Gas and C₄ Hydrocarbons over Zeolite HY Promoted by a Dielectric-Barrier

СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

Discharge // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. – V. 6 – I. 41. – P. 1462–1468.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА НА ПРОМОТИРОВАННЫХ Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ

А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына

Научный руководитель профессор А.В. Восмерилов
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Неокислительная конверсия метана в ценные химические продукты представляет значительный интерес как перспективный процесс для переработки природного и попутных нефтяных газов, основным компонентом которых является метан. Наиболее активными катализаторами для этого процесса являются высококремнеземные цеолиты семейства пентасил, модифицированные ионами переходных металлов.

Для увеличения времени стабильной работы этих катализаторов используют дополнительное введение в их состав различных металлов [1, 2]. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния добавок наноразмерных порошками (НПП) Ni, Ag, Fe и Cu к катализатору Mo/ZSM-5 на его активность и стабильность в процессе превращения метана в ароматические углеводороды.

Катализатор Mo/ZSM-5 готовили методом твердофазного синтеза путем механического смешения H-формы цеолита структурного типа ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$) и наноразмерного порошка молибдена в вибромельнице в течение 2 ч. Полученную смесь прокаливали на воздухе при 540 °С в течение 4 ч. После этого к смеси добавляли наноразмерный порошок соответствующего металла и перемешивали в вибромельнице в течение 2 ч. Содержание Mo в катализаторе составляло 4.0 мас. %, а содержание Ni, Ag, Fe или Cu – 0.1 мас. %.

Каталитические испытания проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, температуры реакции 750 °С и объемной скорости подачи метана 1000 ч⁻¹. Катализатор объемом 1.0 см³ с размером частиц 0.5-1.0 мм помещали на кварцевую решетку реактора, нагревали в токе гелия до температуры реакции и выдерживали при данной температуре в течение 10 мин, затем прекращали подачу гелия в реактор и начинали подавать метан (степень чистоты 99.9 об. %). Продукты реакции (водород, этан, этилен, бензол, толуол, нафталин) анализировали методом газовой хроматографии. Для оценки каталитической активности образцов определяли конверсию метана, выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изображения высокого разрешения периодических структур анализировали с применением метода Фурье.

Из приведенных на рис. 1 данных, видно, что добавка второго металла увеличивает активность и стабильность Mo/ZSM-5 катализатора. Наибольшей активностью характеризуется образец 0.1% Fe-4.0% Mo/ZSM-5, максимальная конверсия метана на нем достигается в первые 20 мин реакции и составляет 16.7%. Наименьшей активностью в первые 20 мин реакции обладает катализатор 0.1% Ni-4.0% Mo/ZSM-5, конверсия метана на нем составляет 13.6% и не значительно превышает степень превращения метана на исходном образце 4.0% Mo/ZSM-5