

«NAUKA- RASTUDENT.RU»

Электронный научно-практический журнал

График выхода: ежемесячно

Языки: русский, английский, немецкий, французский

ISSN: 2311-8814

ЭЛ № ФС 77 - 57839 от 25 апреля 2014 года

Территория распространения: Российская Федерация, зарубежные страны

Издатель: ИП Козлов П.Е.

Учредитель: Соколова А.С.

Место издания: г. Уфа, Российская Федерация

Прием статей по e-mail: rastudent@yandex.ru

Место издания: г. Уфа, Российская Федерация

Шиц Е.Ю., Калачева Л.П., Федорова А.П., Корякина В.В., Семенов М.Е.
Гидрат природного газа – исходный компонент в получении газовой смеси,
обогащенной водородом // Nauka-rastudent.ru. – 2016. – No. 07 (31) /
[Электронный ресурс] – Режим доступа. – URL: <http://nauka-rastudent.ru/31/3577/>

© Шиц Е.Ю., Калачева Л.П., Федорова А.П., Корякина В.В., Семенов М.Е.,
2016

© ИП Козлов П.Е., 2016

УДК 661.91

Шиц Елена Юрьевна,

*д.т.н., зав. лаб. ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН,
г. Якутск, Россия*

Калачева Людмила Петровна,

*к.х.н., в.н.с.,
ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН,
г. Якутск, Россия*

Федорова Айтилина Федоровна,

*в.н.с., к.т.н.
ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН,
г. Якутск, Россия*

Корякина Владилина Владимировна,

*м.н.с.,
ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН,
г. Якутск, Россия*

Семенов Матвей Егорович,

*м.н.с., ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН,
г. Якутск, Россия*

Гидрат природного газа – исходный компонент в получении газовой смеси, обогащенной водородом

Аннотация: Установлено, что газовые смеси, полученные механическим диспергированием дистиллированной воды, льда, гидрата природного газа содержат в своем составе водород. Показано, что наиболее эффективным исходным веществом для получения водородсодержащей газовой смеси методом механической активации является гидрат природного газа. Образование большего количества водорода при механоактивации гидратов природного газа, по сравнению с концентрацией водорода, полученного при механической обработке в аналогичных условиях воды и льда, свидетельствует о дополнительном его образовании за счет дегидрирования углеводородов-гидратообразователей до соответствующих алкенов.

Ключевые слова: гидрат природного газа, газовая смесь, обогащенная водородом, механическая активация, диспергирование, компонентный состав газовой смеси прекурсор

Shitz Elena Yurievna

Doctor of Technical Sciences, head. lab. Institute of Oil and Gas Problems SB RAS (IPNG SB RAS), Yakutsk, Russia

Kalacheva Ljudmila Petrovna,

PhD, leading researcher

FGBUN Institute of Oil and Gas Problems SB RAS (IPNG SB RAS), Yakutsk, Russia

Fedorova Ajtalina Fedorovna

leading researcher, Ph.D.

FGBUN Institute of Oil and Gas Problems SB RAS (IPNG SB RAS), Yakutsk, Russia

Korjakina Vladilina Vladimirovna

junior researcher

FGBUN Institute of Oil and Gas Problems SB RAS (IPNG SB RAS), Yakutsk, Russia

Semenov Matvei Egorovich

Junior research fellow Institute of Oil and Gas Problems SB RAS (IPNG SB RAS), Yakutsk, Russia

Hydrate of natural gas – the initial component in receiving the gas mix enriched with hydrogen

Abstract: It is established that the gas mixes received by mechanical dispergating of the distilled water, ice, hydrate of natural gas contain hydrogen in the structure. It is shown that the most effective initial substance for receiving hydrogenous gas mix by method of mechanical activation is hydrate of natural gas. Formation of bigger amount of hydrogen at mechanoactivation of hydrates of natural gas, in comparison with concentration of the hydrogen received when machining in similar conditions of water and ice demonstrates his additional education due to dehydrogenation of hydrocarbons-gidratoobrazovateley to the corresponding alkenes.

Keywords: hydrate of natural gas, gas mix enriched with hydrogen, mechanical activation, dispergating, component composition of gas mix, precursor

Введение. В настоящее время наиболее крупными потребителями водорода являются многочисленные отрасли производства:

нефтеперерабатывающая и пищевая промышленности, производство аммиака и метанола, нефтехимия, металлургия, производство синтетических топлив и другие отрасли. Нужды этих отраслей обеспечиваются водородом, синтезированным непосредственно из природного газа и метанола методами каталитического и некаталитического высокотемпературного риформинга и крекинга. Основными недостатками этих процессов являются необходимость предварительной очистки сырья от сопутствующих примесей, а также жесткие условия проведения реакций. В этих условиях актуальной задачей является разработка нетрадиционных процессов получения недорогого водорода в соответствующих количествах для обеспечения поступательного развития современных отраслей промышленности. Кроме того, достижения науки и техники последних лет в области водородных топливных элементов открывают новые перспективы применения водорода в качестве альтернативного энергоносителя, что связано как с высокой энергетической отдачей, так и с экологической чистотой процесса окисления водорода в топливных элементах.

Одним из исходных компонентов при синтезе водорода является вода. На сегодняшний день водород генерируют из воды путем электролиза. Однако этот процесс настолько энергозатратен, что получение водорода с помощью данной технологии оправдано только при наличии источника очень дешевой электроэнергии. В настоящее время довольно активно изучаются вопросы использования новых технологий обработки воды при различном физическом воздействии таких как: сонолиз, термолиз, электрогидравлический удар и др [1, 2]. Одним из таких нетрадиционных методов воздействия на вещество является механическая активация. При этом механическое диспергирование выгодно отличается следующими преимуществами: простотой инструментального исполнения, эффективностью процесса, низкими энергетическими затратами.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование возможностей процесса механоактивации воды, льда и гидратов природного газа для получения газовых смесей, обогащенных водородом.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований являлись дистиллированная вода, лед и гидрат природного газа. Механическое диспергирование воды, льда и гидрата природного газа проводили на центробежно-планетарной мельнице АГО-2С в воздушной среде. Барабаны и частично заполняющие их воздействующие тела - шары изготовлены из стали. Диаметр шаров 0,008 м, объем барабанов – $1,5 \cdot 10^{-4}$ м³, скорость вращения барабанов - 18 об/с. Объекты исследований загружали в барабаны реактора при температуре 298 К в количестве 40 г, соотношение масс загрузка/шары составляло $\frac{1}{4}$. Механическую активацию воды, льда и гидратов природного газа осуществляли в течение 300 секунд.

В результате механической обработки объектов исследований образовалось три фазы: газовая, жидкая и твердая. Полученную газовую фазу отбирали методом вытеснения непосредственно после механоактивации исследуемых образцов. Состав проб газа исследовали методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографическом программно-аналитическом комплексе «Кристалл 2000М» по ГОСТ 23781-87 . Определение компонентного состава газовой смеси проводили с использованием колонки из нержавеющей стали 3 м×3 мм, наполнитель – цеолит СаА, газ-носитель – аргон, скорость потока газа 30 мл/мин, температура детектора – 190°С, скорость подъема температуры – 10°С/мин.

Твердый продукт механоактивации в виде натира исследовали на ИК-Фурье спектрофотометре Paragon1000 Perkin Elmer. Спектры образцов, таблетированных с KBr, снимали в интервале волновых чисел 400-4000 см⁻¹ со скоростью 16 скан/мин и разрешением 4 см⁻¹ по KBr в качестве эталона. Жидкую фазу, полученную в результате механического диспергирования как

воды, так и льда, исследовали на наличие пероксида водорода методом качественного анализа.

Обсуждение полученных результатов

Установлено, что газовые смеси, полученные механическим диспергированием как воды, так и льда, содержат в своем составе водород (рис. 1, табл.1), следовательно, при механической обработке происходит разложение воды и льда.

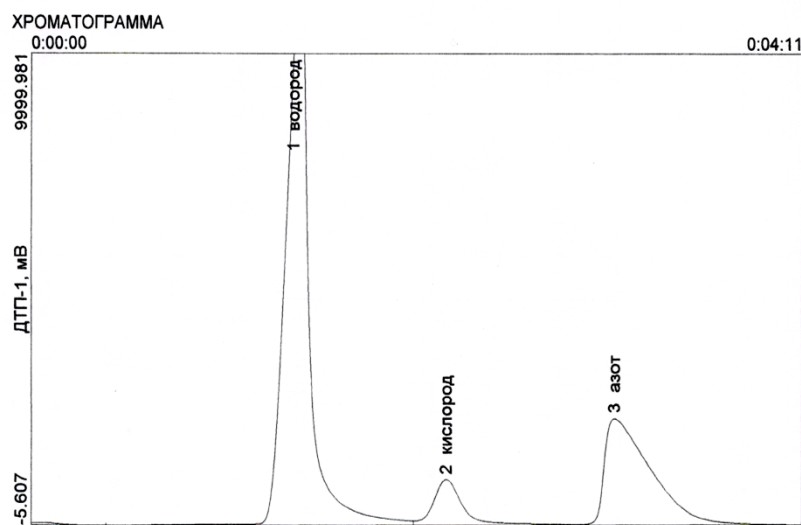


Рисунок 1. Хроматограмма газовой смеси, полученной после механоактивации воды

При механическом диспергировании льда образуется 20,8 мол.% водорода, что на 10% больше, чем при механоактивации воды (табл.1). Возможно, что интенсивность процесса механодеструкции воды повышается при наличии жесткого структурного каркаса, то есть именно при механообработке льда.

Таблица 1. Компонентный состав газов после механообработки воды и льда

Объект механической обработки	Содержание в газовой фазе, мол.%		
	Водород	Кислород	Азот
Дистиллированная вода	18,7 ± 0,1	15,2 ± 0,1	66,8 ± 0,1
Лед	20,8 ± 0,1	13,4 ± 0,1	65,5 ± 0,1

Предположительно, что в начале процесса механообработки льда происходит искажение его кристаллической решетки, что способствует возникновению точечных дефектов и линейных дислокаций, как правило, несущих запас «избыточной» энергии. Избыток энергии, который накапливается в процессе образования и роста дефектов, расходуется непосредственно на разрушение внутри- и межмолекулярных связей воды. Одновременно протекает и таяние льда – разрушение дальнего порядка кристаллической решетки. Свободная энергия, запасенная на дефектных участках поверхности льда, перераспределяется между молекулами воды, снижая энергию механодеструкции. При таких условиях механоразложение воды льда будет протекать интенсивнее. По мере таяния льда энергия мелющих тел будет дополнительно расходоваться на работу сил вязкого трения воды, что приведет к снижению эффективности процесса механодеструкции. Таким образом, возможно именно за счет первоначального протекания процесса твердофазной механоактивации воды выход водорода, получаемого из льда повышается.

На рис.2 представлен ИК-спектр твердофазного продукта механоактивации воды. В спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 3418 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям ОН-группы, и при 709 см^{-1} – полоса деформационных колебаний связей Fe-ОН. Таким образом, твердая фаза вероятнее всего представляет собой соединение (FeO)-ОН.

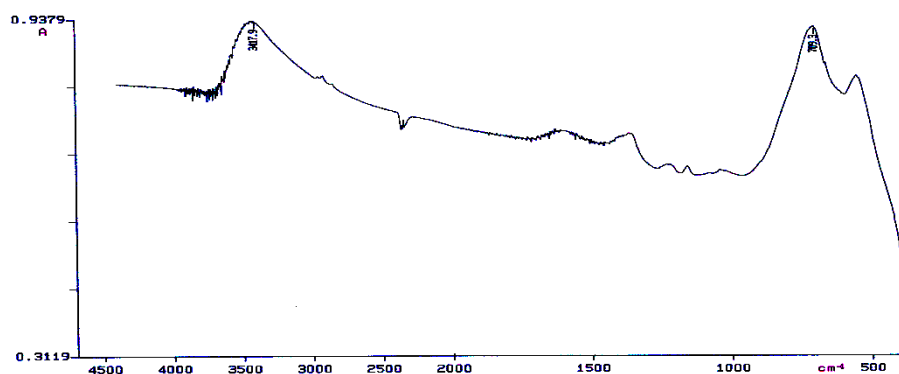
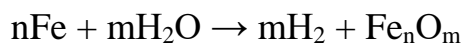


Рис.2. ИК-спектр твердой фазы, образованной в результате механообработки воды

Известно, что деструкция воды в процессах сонолиза, кавитации и др. протекает через этапы образования различных ионов, радикалов и перекиси водорода [3]. Качественный анализ на пероксид водорода не подтвердил его наличия в жидкой фазе, полученной в результате механического диспергирования воды или льда. Установленное в работе отсутствие пероксида водорода в жидкой фазе свидетельствует об изменении механизма реакции разложения воды при механохимической активации. Видимо, при активации происходит, стимулированная механическим воздействием, адсорбция воды на поверхности железосодержащих частиц, которые образуются в процессе трения стальных мелющих тел о стенки металлического барабана-реактора. В результате чего происходит распад молекул воды на атомы водорода и радикалы ОН. Часть атомов водорода, по-видимому, рекомбинирует и выделяется в газовую фазу в виде молекул водорода.

Таким образом, водород образуется при реакции воды с продуктом износа стальной поверхности барабана и мелющих тел, а именно с тонкодисперсным железом. Причем реакция механоразложения воды носит

радикальный характер. Схему образования водорода из воды в планетарной мельнице можно представить следующим образом:



где $n=1-3$, $m=1,3,4$

Таким образом, установлено, что в результате механической обработки воды образуется водородсодержащая газовая смесь. Причем выход водорода увеличивается при механическом диспергировании льда, то есть интенсивность механодеструкции зависит от фазового состояния воды.

Проведенные ранее исследования последствий механической обработки природного газа, легких нефтяных фракций и индивидуальных углеводородов в энергонапряженных аппаратах типа шаровых мельниц, показали, что механическая активация углеводородов ведет в основном к их деструкции до более низкомолекулярных гомологов, углерода и водорода [4, 5]. Также были проведены исследования по механической активации системы «природный газ-вода», которые показали, что протекают аналогичные процессы, что и при обработке природного газа [6]. Поэтому, с точки зрения изучения закономерностей химических превращений низших алканов, представляло интерес проведение исследований по механической активации гидратов природного газа – клатратов, кристаллическая решетка которых построена из молекул воды, а молекулы газа размещены во внутренних полостях кристаллической решетки.

Для получения искусственных гидратов с целью их дальнейшего использования в качестве исходного вещества для синтеза водорода посредством механохимического воздействия был разработан эффективный лабораторный способ наработки гидратов метана, этана и природного газа [7, 8].

Таким образом, в определенных термобарических условиях в камерах – реакторах высокого давления закрытого типа в изохорных условиях нами

были наработаны гидраты природного газа со снего- и льдо- подобной структурами, в количествах, достаточных для проведения экспериментов по их механоактивации (рис. 3).

Полученные образцы гидратов природного газа далее подвергались механохимическому воздействию.



Рис.3. Синтетические гидраты природного газа со снего- и льдоподобной структурами; горение синтетических гидратов природного газа; размер кристаллогидратов от 1 до 3-6 см

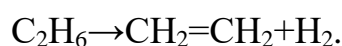
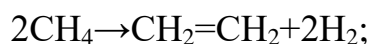
Исследование газообразных продуктов, полученных в результате 300 с механоактивации гидратов природного газа разного состава, показало, что при таких условиях обработки гидратов образуется водород (таблица 2). После механоактивации газогидрата наблюдается заметное уменьшение

концентрации метана, а также снижение концентрации этана и пропана (таблица 2). Изобутан полностью разлагается при механоактивации гидрата, а концентрация н-бутана увеличивается. Также в газовой фазе после механоактивации гидрата образуются изо- и н-пентаны, которые не участвуют в образовании гидратов. В работе [9] было также установлено, что концентрация водорода увеличивается практически в 2 раза с изменением состава гидратов: при механообработке гидратов состава $M_1 \cdot 6,8H_2O$ выделяется 38,1 % мол. водорода; а состава $M_2 \cdot 6,9H_2O$ – 75,2 % мол. (табл. 2).

Таблица 2. Состав газовой фазы, полученной при механоактивации гидратов природного газа в течение 300 с

Компонент	Содержание, % мол.	
	$M_1 \cdot 6,8H_2O$	$M_2 \cdot 6,9H_2O$
H_2	38,1±0,1	75,2±0,1
CH_4	53,4±0,1	5,08±0,02
C_2H_6	2,67±0,02	8,68±0,02
C_3H_8	2,34±0,02	3,55±0,02
н- C_4H_{10}	0	1,01±0,02
изо- C_5H_{12}	0	0,02±0,005
н- C_5H_{12}	0	0,019±0,005
CO_2	0,06±0,005	0,042±0,005
N_2	3,4±0,02	6,4±0,02

Образование большего количества водорода при механоактивации гидратов природного газа по сравнению с концентрацией водорода, полученного при механической обработке в аналогичных условиях воды и льда, свидетельствует о дополнительном его образовании за счет дегидрирования УВ-гидратообразователей до соответствующих алкенов:



Образование алкенов подтверждается выделением большого количества водорода, которое превышает его количество при механодеструкции воды и льда.

Таким образом, установлено, что при механоактивации гидратов природного газа водород образуется за счет механохимических превращений как молекул воды, образующих клатратный каркас гидрата, так и углеводородов-гидратообразователей.

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что гидраты природного газа могут использоваться в качестве прекурсора при синтезе газовых смесей с наиболее высоким содержанием водорода.

Список литературы:

1. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Д.А. Селивановский. Механохимическое разложение воды в жидкой фазе//ДАН, 1993. т. 329, №2. С. 186-188.
2. В.И. Волков, В.Н. Беккер, Е.Р. Кирколуп, И.Б. Катраков, М.Г. Иванов. Механохимические преобразования воды в высокоградиентных потоках// Изв. АГУ, 3(55), 2007. С. 63-70.
3. Кулагин В.А. Методы и средства технологической обработки многокомпонентных сред с использованием эффектов кавитации. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. КГТУ, Красноярск, 2004, с. – 47.
4. Gamolin O.E. The Transformation of Natural Gas Structure under the Influence of Mechanical Energy // The Genesis of Petroleum and Gas.-M.: Geos, 2003.-P.74.
5. Гамолин О.Е. Механохимическая конверсия газообразных нефтяных углеводородов в системах газ – твердое тело / Гамолин О.Е., Головки

- А.К., Ломовский О.И., Камьянов В.Ф., Мамылов С.Г. // Химия в интересах устойчивого развития.-2005, № 13, С. 165-172.
6. Orfanova M.N. Mechanoactivation of Natural Gas / M.N. Orfanova, V.N. Mitskan // First Intern. Conf. On Mechanochemistry. Book of Abstracts.- Koshice, Slovakia, 1993.-P.34.
7. Семенов М.Е., Шиц Е.Ю., Сафронов А.Ф. Исследование особенностей искусственного получения гидратов метана и этана в условиях свободной конвекции //Газохимия.- 2011. № 1 (17).- С. 18-23.
8. Семенов М.Е., Калачева Л.П., Шиц Е.Ю. Изучение особенностей процессов образования и механохимической переработки синтетических гидратов природного газа// SOCAR Proceedings. Научные труды НИПИ "Нефтегаз" ГНКАР.- 2014. – Т. 3.-№4. – С.40-45.
9. Калачева Л.П. Механохимические превращения синтетических гидратов природного газа. Автореф. дис...канд. Хим. наук: 02.00.13.- Томск, 2010.-22с.

References:

1. Domrachev G. A., Rodygin Yu.L., D. A. Selivanovsky. Mechanochemical decomposition of water in a liquid phase//it is GIVEN, 1993. t. 329, No. 2. Page 186-188.
2. V. I. Volkov, V. N. Becker, E.R. Kirkolup, I.B. Katrakov, M. G. Ivanov. Mechanochemical transformations of water in high-gradient streams//Izv. AGU, 3 (55), 2007. Page 63-70.
3. Kulagin V.A. Methods and means of technological processing of multicomponent environments with use of effects of cavitation. The abstract of the thesis for degree of the Doctor of Engineering. KGTU, Krasnoyarsk, 2004, page – 47.

4. Gamolin O.E. The Transformation of Natural Gas Structure under the Influence of Mechanical Energy//The Genesis of Petroleum and Gas. - M.: Geos, 2003. - P.74.
5. Gamolin O. E. Mechanochemical conversion of gaseous oil hydrocarbons in systems gas – a solid body / Gamolin of O.E., the Head A.K., Lomovsky O. I., Kamyaynov V. F., Mamylov S.G.//Chemistry for the benefit of a sustainable development.-2005, No. 13, S. 165-172.
6. Orfanova M.N. Mechanoactivation of Natural Gas/M.N. Orfanova, V.N. Mitskan//First Intern. Conf. On Mechanochemistry. Book of Abstracts. - Koshice, Slovakia, 1993. - P.34.
7. Semenov M. E., Shits E.Yu., Safronov A.F. Research of features of artificial obtaining hydrates of methane and ethane in the conditions of free convection//Gas chemistry. - 2011. No. 1 (17).-Page 18-23.
8. Semenov M. E., Kalacheva L.P., Shits E.Yu. Studying of features of processes of education and mechanochemical processing of synthetic hydrates of natural gas//SOCAR Proceedings. Scientific works of NIPI \ "Neftegaz \ " SOCAR. - 2014. – Т. 3.-№4. – Page 40-45.
9. Kalacheva L.P. Mechanochemical transformations of synthetic hydrates of natural gas. Avtoref. yew ... Cand.Chem.Sci.: 02.00.13. - Tomsk, 2010. - 22 pages.

© Шиц Е.Ю., Калачева Л.П., Федорова А.П., Корякина В.В., Семенов М.Е.,
2016

Дата публикации: 25.07.2016