

**Конверсия природного и попутного нефтяного газов
в холодной электронно-пучковой плазме**

Р. Г. Шарафутдинов, В. О. Константинов, В. И. Федосеев, В. Г. Щукин

Разработано устройство для создания холодной неравновесной электронно-пучковой плазмы в сверхзвуковом потоке газа. Представлено описание и демонстрация возможностей способа конверсии природного и модельного попутного нефтяного газов с использованием этой плазмы для получения продуктов различного химического состава. На лабораторном оборудовании получены продукты различного химического состава в вариантах окислительной и бескислородной конверсии природного газа. Предложенный метод является перспективным для промышленной реализации.

Ключевые слова: плазмохимическая конверсия, природный и попутный нефтяной газ, электронно-пучковая плазма, холодный плазмотрон, ШФЛУ, метанол.

Введение

Ускоренный пучок электронов, взаимодействуя с атомами и молекулами газа, приводит к процессам ионизации, диссоциации и возбуждения частиц газа, образуя электронно-пучковую плазму. Электронно-пучковая плазма находит широкое применение как в научных исследованиях, так и в промышленности. В научной практике такая плазма активно применяется для осаждения слоев и обработки поверхностей [1], модификации полимеров, упрочнении поверхности [2], обработке целлюлозы [3], конверсии (переработке) природного газа в жидкие и газообразные продукты [4], получении наночастиц [5] и др. В промышленности можно выделить успешное направление использования электронно-пучковой плазмы для очистки дымовых газов [6–8] с получением в качестве конечных продуктов минеральных удобрений.

Относительно малое количество промышленных технологий с использованием электронно-пучковой плазмы объясняется сложностью мас-

штабирования лабораторных результатов на промышленно приемлемую производительность. Поэтому работы, направленные на создание экономически выгодных промышленных методов конверсии природного и попутного нефтяного газов в продукты с высокой добавленной стоимостью (например, синтез-газ, водород, ацетилен, этилен, метанол, формальдегид и др.), являются заведомо актуальными. Именно в этом состояла цель данной работы.

Исходные данные

Для переработки природного или попутного нефтяного газа с мелких, т. н. «забалансовых» месторождений необходимо создавать малотоннажные мобильные мини-заводы модульного типа, не требующие огромных капиталовложений. В работе [9] изложены требования, предъявляемые к малотоннажной газопереработке. При этом одним из главных требований является создание легко транспортируемых установок, способных работать непосредственно на месте добычи газа и не нуждающихся в разветвленной инфраструктуре. Окупаемость затрат на создание и эксплуатацию таких мини-заводов может достигаться только при условии реализации высочайших скоростей химических реакций, недоступных для традиционных каталитических методов переработки углеводородов.

Высочайшие скорости химических реакций в плазме позволяют резко уменьшить объем реактора, но при этом сохранить достаточно высокую производительность процесса. Кроме того, в соответствии с законом Аррениуса, в холодной плазме «замораживаются» обратные химические реакции,

Шарафутдинов Равель Газизович, главный научный сотрудник, д.ф.-м.н.

Константинов Виктор Олегович, младший научный сотрудник.

Федосеев Виктор Иванович, инженер.

Щукин Виктор Геннадьевич, младший научный сотрудник. Институт теплофизики СО РАН.

Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 1.

Тел. (383) 330-64-51. E-mail: molkin@itp.nsc.ru,

konstantinov@itp.nsc.ru, fedoseev@ngs.ru, shchukin@itp.nsc.ru

Статья поступила в редакцию 16 февраля 2017 г.

© Шарафутдинов Р. Г., Константинов В. О., Федосеев В. И., Щукин В. Г., 2017

что резко увеличивает выход полезных продуктов. Подобные особенности холодной неравновесной плазмы приводят к резкому повышению удельной производительности оборудования на единицу объема реакционной зоны. Низкая температура процесса одновременно снижает требования к конструкционным материалам, увеличивает ресурс работы оборудования, уменьшает теплообмен с окружающей средой и позволяет проводить работы с агрессивными веществами.

В работах [4, 5, 10] представлены результаты, показывающие приемлемые показатели по конверсии углеродсодержащих газов в полезные продукты, полученные в лабораториях, но не перешедшие в промышленную реализацию, а в [11] представлены результаты по развитию струйного плазмохимического метода в направлении конверсии природного и попутного нефтяного газов в полезные продукты, перспективного для промышленной реализации.

Экспериментальная часть

В нашем случае эксперименты проводились на газодинамической установке «Испытательный стенд» Института теплофизики СО РАН. Блок-

схема установки приведена на рис. 1. Источником плазмы служил холодный плазматрон, состоящий из электронной пушки (1) с полым катодом [12] и блока кольцевых сопел Лавала (2). Электронная пушка использовалась для формирования электронного пучка (3) с энергиями от 4 до 10 кэВ и током до 500 мА. Блок кольцевых сопел использовался для подачи сырья (природного газа) в реактор (4) в виде сверхзвуковой струи (5) с расходом до 100 н.л./мин. (нормальных литров в минуту), а также выполнял функцию газового затвора [13]. Это обеспечивало перепад давлений между объемом электронной пушки и реактором до 1000 раз в зависимости от расхода сырья через сопловой блок.

Реактор представлял собой кварцевую трубу с внутренним диаметром 42 мм. Минимизированный обратный поток газа отводился через секцию дифференциальной откачки (6). Рабочее давление в вакуумной камере (7) составляло величину порядка 1 Торр. Эксперименты проводились в вариантах безокислительной и окислительной конверсии. В последнем варианте в качестве окислителя через сопловой блок совместно с сырьем подавался кислород.

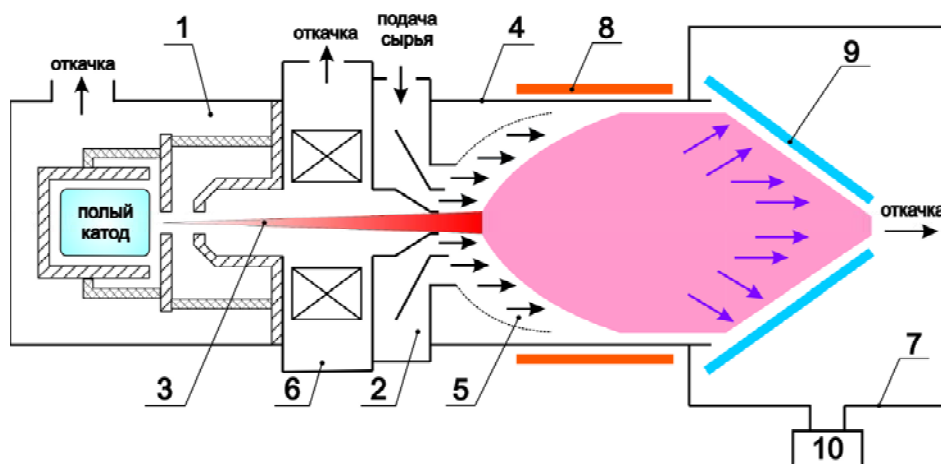


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 – электронная пушка с полым катодом; 2 – блок кольцевых сопел Лавала; 3 – электронный пучок; 4 – реактор; 5 – сверхзвуковая струя; 6 – секция дифференциальной откачки; 7 – вакуумная камера; 8 – устройство подвода мощности; 9 – азотная ловушка; 10 – квадрупольный масс-спектрометр.

Электронный пучок вводился в реактор соосно со струей газа через центральное отверстие в блоке кольцевых сопел. При взаимодействии пучка электронов со струей газа в реакторе формируется холодная электронно-пучковая химически активная плазма, состоящая из колебательно возбужденных молекул, ионов, радикалов, вторичных электронов и других частиц, рожденных в плазме. Эти частицы взаимодействуют между собой с высокими скоростями во всем объеме реактора (в отличие от каталитического процесса, где реакции идут на поверхности катализатора), образуя новые продукты. Как было отмечено выше, в соответствии с законом Аррениуса в холодной плазме «замораживаются» обратные химические пре-

ращения, что резко увеличивает выход полезных продуктов. В зависимости от условий процесс можно направить на получение нужного продукта с высокой селективностью.

При формировании плазмы образуется большое количество вторичных электронов с энергиями, недостаточными для диссоциации молекул сырья. Чтобы придать этим электронам достаточную энергию за счет ускорения в электромагнитном поле, в установке предусмотрено устройство подвода мощности (8) от ВЧ-генератора. Для снижения потерь энергии от гибели электронов на стенках реактора на нем установлены электромагнитные линзы, удерживающие электроны на заданном диаметре реактора.

Образовавшиеся продукты реакций выносятся газоплазменным потоком на азотную ловушку (9), являющуюся устройством сбора продуктов.

Анализ состава газовой фазы проводился с помощью квадрупольного масс-спектрометра (10) модели E-vision фирмы MKS-Instruments (динамический диапазон масс от 1 до 100 а.е.м). В ходе экспериментов в режиме «on-line» проводилось измерение парциальных плотностей компонент состава как исходных, так и появившихся в результате реакций продуктов переработки. Для выяснения качественного состава получаемых легких и тяжелых углеводородов проводились эксперименты по сбору продуктов плазмохимических реакций на азотную ловушку. Далее собранные продукты размораживались в замкнутой объем, и проводилась их масс-спектрометрическая диагностика. На основе данных измерений регистрировался масс-спектр в диапазоне измеряемых масс масс-спектрометра.

Собранная с азотной ловушки жидкая проба подвергалась хроматографическим измерениям с помощью хроматографа «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Отбор пробы для анализа проводился по следующей схеме: в ходе эксперимента продукты реакции конденсировались в ловушке, после завершения эксперимента ловушка отсекалась от вакуумной станции, размораживалась до комнатной температуры и проводился сбор жидкой фракции продуктов. Газовая фракция продуктов при разморозке сбрасывалась в атмосферу. Далее жидкая фракция продукта анализировалась с помощью хроматографа.

Результаты и обсуждения

Масс-спектрометрические измерения

На рис. 2 приведены масс-спектры сухого природного газа, собранного на азотную ловушку без воздействия плазмы (спектр I) и продуктов безокислительной конверсии (спектр II) в электронно-пучковой плазме. Сухой природный газ подавался в сопловой блок при комнатной температуре с расходом 14 л/мин, давление в вакуумной камере составляло 0,1 Торр. При проведении безокислительной конверсии энергия и ток электронного пучка составляли 4 кэВ и 250 мА соответственно, а мощность от электромагнитного поля 500 Вт. Как и следовало ожидать, в масс-спектре сухого природного газа, собранного без воздействия плазмы, присутствуют лишь в малом количестве примеси этана ($m/e = 26-30$) и пропана ($m/e = 39-44$), поскольку основной компонент (метан) не намораживается при температуре жидкого азота. Однако этот состав качественно меняется, когда происходит сбор продуктов, полученных при обработке плазмой. В масс-спектре сухого природного газа, обработанного плазмой, присутствует значительное количество ацетилена ($m/e = 24-26$), этана ($m/e = 26-30$), легких углеводородов группы C3-C4 ($m/e = 36-44$ и $m/e = 48-58$), а также тяжелых углеводородов группы C5-C8 ($m/e = 59-100$). В связи с их малым количеством на рис. 2 для наглядности интенсивности с m/e в диапазоне от 59 до 100 увеличены в 10 раз.

Путем сравнения полученных в эксперименте масс-спектров со спектрами из базы NIST произведена оценка качественного состава пробы. Состав продуктов переработки сухого природного газа в пробе, полученной в электронно-пучковой плазме, приведен в табл. 1.

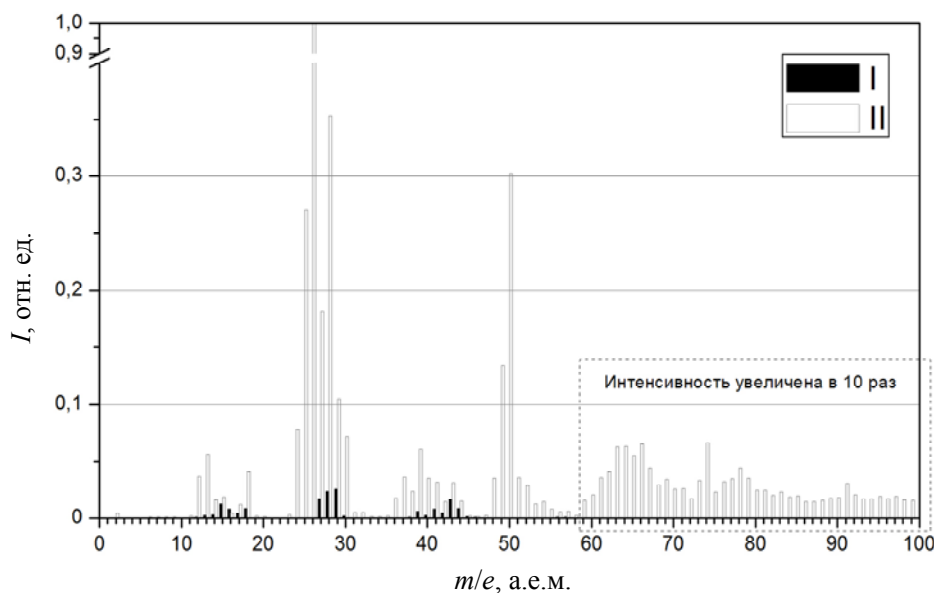


Рис. 2. Масс-спектры замороженного исходного сухого природного газа (спектр I) и продуктов безокислительной конверсии (спектр II).

Таблица 1

Состав продуктов переработки сухого природного газа

Наименование вещества	Содержание в пробе, %
C_2H_x (Этан, этилен, ацетилен)	64,9
C_3H_x (Пропан, пропен, пропин, пропилен, и др.)	9,4
C_4H_x (бутаны, бутены, бутины, бутилены, и др.)	21,2
C_5H_x (пентаны, пентены и др.)	1,9
C_6H_x (гексаны, гексены и др.)	1,3
C_7H_x (гептаны, гептены и др.)	0,6
C_8H_x (октаны, октены и др.)	0,1

Из анализа таблицы следует, что при безокислительной конверсии сухого природного газа (для выбранных условий эксперимента) образование широкой фракции легких газообразных углеводородов (ШФЛУ) происходит гораздо интенсивнее по сравнению с возникновением жидких углеводородов.

Хроматографические измерения

На рис. 3 приведена хроматограмма продуктов окислительной конверсии модельного попутного нефтяного газа (получаемого добавкой бытовой пропан-бутановой смеси к природному газу) в

электронно-пучковой плазме. Концентрация пропан-бутановой смеси в природном газе составляла 25 %. Окислителем выступал кислород, содержащийся в атмосферном воздухе. Соотношение расходов «модельный попутный нефтяной газ – воздух» составило 5:1. Таким образом, концентрация кислорода в смеси равнялась 3,5 %. Полученная смесь газов подавалась в сопловой блок при температуре 385 °С и с суммарным расходом 24 л/мин, при этом давление в вакуумной камере поддерживалось на уровне 1 Торр. Энергия и ток электронного пучка составляли 6 кэВ и 200 мА соответственно, а мощность от электромагнитного поля около 1 кВт.

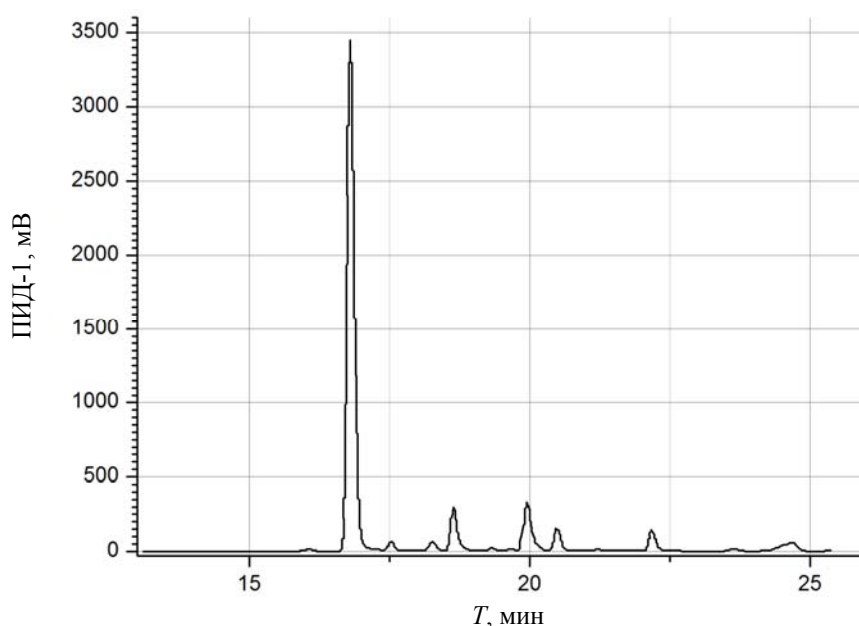


Рис. 3. Хроматограмма продуктов окислительной конверсии модельного попутного нефтяного газа: показания пламенно-ионизационного детектора (ПИД).

Для определения состава получаемого продукта вычисляли площади пиков на хроматограмме при определенном времени выхода вещества, а далее по калибровкам определяли концентрации каждого вещества в жидкой фракции продукта. В табл. 2 приведены времена выхода для веществ, которые получены на капиллярной колонке «ZB-1» длиной 100 метров.

Таблица 2

Времена выхода для веществ, полученных на капиллярной колонке «ZB-1»

Наименование вещества	Время выхода, мин
Метанол	16,8
Этанол	18,6
Ацетон	19,9
Изопропанол	20,5
Трет-бутанол	22,2

В результате окислительной плазмохимической конверсии модельного попутного нефтяного газа возможно получение достаточно широкого спектра разнообразных продуктов (без выделенной стадии получения синтез-газа, являющейся обязательной для традиционной технологии). Путем оптимизации параметров газоструйного плазмохимического процесса окислительной переработки газа получен метанол с селективностью 80 %, что не достижимо в однопроводном режиме при традиционных способах каталитической конверсии или парциального окисления. Состав пробы, полученный в данном эксперименте, приведен в табл. 3.

Таблица 3

Состав пробы

Наименование вещества	Содержание в пробе, %
Метанол	80
Этанол	4
Изопропанол	2
Вода + некалиброванные углеводороды	14

Заключение

В работе продемонстрированы возможности плазмохимической конверсии природного газа в широкую фракцию легких газообразных углеводородов (ШФЛУ) в случае безокислительной конверсии и модельного попутного нефтяного газа в метанол в случае окислительной конверсии без использования катализаторов. Установлено, что изменяя параметры процесса, можно достичь высокой селективности по выбранному продукту.

Благодаря высоким скоростям химических реакций в холодной неравновесной плазме, высокой селективности по выбранному продукту и возможности прокачивать через установку боль-

шие объемы сырья, предложенный метод является перспективным для промышленной реализации в мобильном модульном исполнении на местах добычи газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ohshita Y., Yamaguchi K., Motegi H., Yamaguchi M. // Journal of Crystal Growth. 2002. Vol. 237–239. P. 1394.
2. Гаврилов Н. В., Меньшаков А. И. // Приборы и техника эксперимента. 2011. № 5. С. 140.
3. Чухчин Д. Г., Матонина Н. А., Новожилов Е. В., Канарская З. А. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 16. С. 131.
4. Пушкарев А. И., Сазонов Р. В. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 3. С. 202.
5. Kholodnaya G., Ponomarev D., Sazonov R., Remnev G. // Radiation Physics and Chemistry. 2014. Vol. 103. P. 114.
6. Erdal Tana, Suat Ünal, Alişan Doğanb, Eric Letourneuc, Fabien Pellizzarid // Radiation Physics and Chemistry. 2016. Vol. 119. P. 109.
7. Ahmed A. Basfar, Osama I. Fageeha, Noushad Kunnammal, Seraj Al-Ghamdi, Andrzej G. Chmielewski, Janusz Licki, Andrzej Pawelec, Bogdan Tyminski, Zbigniew Zimek // Fuel. 2008. Vol. 87. P. 1446.
8. Jinkyu Kim, Yuri Kim, Bumsoo Han, Nikolai Doutzkinov, Kwang-Young Jeong // Journal of the Korean Physical Society. 2011. Vol. 59. No. 6. P. 3494.
9. Арутюнов В. С., Савченко В. И., Синева М. Ю. // Газовый бизнес. 2011. № 3.
10. Рутберг Ф. Г., Братцев А. Н., Кузнецов В. А., Наконечный Г. В., Никонов А. В., Попов В. Е., Попов С. Д., Сербба Е. О., Субботин Д. И., Суков А. В. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 17. С. 1.
11. Sharafutdinov R. G., Son E. E., Alekseenko S. V., Konstantinov V. O., Shchukin V. G., Skovorodko P. A., Gorodetskiy S. A. and Karsten V. M. in Proc. XXXII International conference on phenomena in ionized gases (Iasi, Romania, 2015).
12. Константинов В. О., Щукин В. Г., Шарафутдинов Р. Г., Карстен В. М., Гартвич Г. Г., Семенова О. И. // Прикладная физика. 2009. № 4. С. 95.
13. Шарафутдинов Р. Г., Сквородко П. А., Городецкий С. А., Карстен В. М., Константинов В. О., Щукин В. Г. Способ ввода пучка электронов в среду с повышенным давлением. Патент РФ № 2612267.

PACS: 52.50.Dg, 82.33.Xj

Conversion of the natural and associated petroleum gas in a cold electron-beam plasma

R. G. Sharafutdinov, V. O. Konstantinov, V. I. Fedoseev, and V. G. Shchukin

Institute of Thermophysics, SB RAS
 1 Lavrentieva av., Novosibirsk, 630090, Russia
 E-mail: konstantinov@itp.nsc.ru

Received February 16, 2017

A device is developed to create a cold nonequilibrium electron-beam plasma in a supersonic flow. Description and demonstration of the possibilities of the natural and associated petroleum gas process

conversion using this plasma are presented. Opportunity of obtaining products with different chemical composition is shown. Products of oxidative and non-oxidative conversion are obtained on laboratory equipment. The proposed method is promising for industrial application.

Keywords: plasma chemical conversion, natural and associated petroleum gas, electron beam plasma, cold plasma torch, BFLH, methanol.

REFERENCES

1. Y. Ohshita, K. Yamaguchi, H. Motegi, and M. Yamaguchi, *Journal of Crystal Growth* **237–239**, 1394 (2002).
2. N. V. Gavrilov and A. I. Menshakov, *Instruments and Experimental Techniques* **54**, 732 (2011).
3. D. G. Chukhchin, N. A. Matonina, E. V. Novozhilov, and Z. A. Canarskaya, *Bulletin of Kazan Technological University* **17** (16), 131 (2014).
4. A. I. Pushkarev and R. V. Sazonov, *High Energy Chemistry* **43** (3), 156 (2009).
5. G. Kholodnaya, D. Ponomarev, R. Sazonov, and G. Remnev, *Radiation Physics and Chemistry* **103**, 114 (2014).
6. Erdal Tana, Suat Ünal, Alişan Doğanb, Eric Letourmel, and Fabien Pellizzarid, *Radiation Physics and Chemistry* **119**, 109 (2016).
7. Ahmed A. Basfar, Osama I. Fageeha, Noushad Kunnummal, Seraj Al-Ghamdi, Andrzej G. Chmielewski, Janusz Licki, Andrzej Pawelec, Bogdan Tyminski, and Zbigniew Zimek, *Fuel* **87**, 1446 (2008).
8. Jinkyu Kim, Yuri Kim, Bumsoo Han, Nikolai Doutzkinov, and Kwang-Young Jeong, *Journal of the Korean Physical Society* **59**, 3494 (2011).
9. V. S. Arutyunov, V. I. Savchenko, and M. Yu. Sinev, *Gazovyy Biznes*, No. 3 (2011).
10. Ph. G. Rutberg, A. N. Bratsev, V. A. Kuznetsov, G. V. Nakonechny, A. V. Nikonov, V. E. Popov, S. D. Popov, E. O. Serba, D. I. Subbotin, and A. V. Surov, *Technical Physics Letters* **40**, 725 (2014).
11. R. G. Sharafutdinov, E. E. Son, S. V. Alekseenko, V. O. Konstantinov, V. G. Shchukin, P. A. Skovorodko, S. A. Gorodetskiy and V. M. Karsten, in *Proc. XXXII International conference on phenomena in ionized gases* (Iasi, Romania, 2015).
12. V. O. Konstantinov, V. G. Shchukin, R. G. Sharafutdinov, V. M. Karsten., G. G. Gartvich, and O. I. Semenova, *Plasma Physics Reports* **36** (13), 1278 (2010).
13. R. G. Sharafutdinov, P. A. Skovorodko, S. A. Gorodetskiy, V. M. Karsten, V. O. Konstantinov, and V. G. Shchukin, RF Patent No. 2612267.