

В. Ж. Мадирбаев, А. Е. Зарвин, Н. Г. Коробейщиков

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: madirbaev@phys.nsu.ru

ВЛИЯНИЕ КОНДЕНСАЦИИ НА СОСТАВ ИМПУЛЬСНОЙ СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУИ ПРИРОДНОГО ГАЗА, АКТИВИРУЕМОЙ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ *

Представлены результаты экспериментального изучения процессов, протекающих в сверхзвуковой струе легких углеводородов, активируемых электронным пучком. Показано, что на начальной стадии конденсации активация потока электронами подавляет кластеризацию, однако при переходе к стадии развитой конденсации доля тяжелых частиц в активируемом потоке возрастает, причем не только вследствие стимуляции кластерообразования, но и в результате образования тяжелых углеводородных молекул.

Ключевые слова: конверсия метана, GTL-технология, кластеры, сверхзвуковая струя, плазмохимические реакции, газозафазные реакции, электронный пучок, газовый разряд.

Введение

Традиционно при разработке нефтяных месторождений попутный нефтяной газ (смесь метана – свыше 70 %, этана, пропана и бутана) принято сжигать. Существующая технология нефтедобычи не предусматривает его переработку, и в результате около 10 % углеводородного сырья, содержащегося в месторождении, не только не используется в экономике, но и способствует дополнительному загрязнению земной атмосферы.

Технологии переработки летучих углеводородов, естественно, существуют уже давно, однако они базируются на использовании катализаторов, как в процессе Фишера – Тропша, ориентированы на стационарное производство, и на удаленных нефтепромыслах практически неприменимы. Нужно также учитывать, что любой многотоннажный товарный продукт надо вывозить, а единственный доступный высокопроизводительный транспорт жидких продуктов на месторождении – нефтепровод.

В этой ситуации чрезвычайно привлекательной представляется разработка технологии прямого, минуя стадию получения синтез-газа, способа конверсии природного и

нефтяного попутного газа в тяжелые углеводороды, реализуемого на компактном высокопроизводительном устройстве. Получаемая жидкость должна быть пригодна для транспортировки нефтепроводом, т. е. давление ее насыщенных паров не должно превышать 0,5 избыточной атмосферы. Такая постановка задачи прямо указывает на целесообразность использования для ее решения методов и подходов, базирующихся на плазмохимических процессах в газовой фазе: большие сечения взаимодействия ионизованных и активированных частиц обеспечивают чрезвычайно высокие скорости любых столкновительных процессов.

Ранее всего начались исследования возможностей применения для инициации газозафазных реакций разрядной плазмы [1–4]. Разряды различного типа достаточно просто создавать и поддерживать. В разряде легко получить активные частицы, обеспечивающие высокую скорость протекания реакций. В результате было создано несколько вариантов устройств для получения водорода из углеводородного сырья, использующих СВЧ-разряд, плазмотрон, комбинацию разряда с распределенным мелкодисперсным катализатором [5] и др. В 2000 г. был предложен способ конверсии углеводородного сырья в

* Работа выполнена при поддержке гранта «Инновационные образовательные программы и технологии, реализуемые на принципах партнерства классического университета, науки, бизнеса и государства» Министерства образования и науки РФ.

барьерном разряде, причем газ диффундировал через слой пористого диэлектрика, содержащего частицы катализатора [6]. Ограничением этого метода являлась низкая скорость диффузии газа, а также необходимость обеспечения высокого давления. Известно большое количество патентов на использование тлеющего, коронного, стримерного и других типов разряда, электрической дуги, плазмотрона и пр. [7–9]. Однако инициировать одностадийный синтез тяжелых углеводородов так и не удалось.

Использование разряда наталкивается на ряд трудностей, связанных с влиянием электродов, окружающего газа и с протеканием в покоящемся газе либо в дозвуковом потоке обратных реакций, ограничивающих равновесную концентрацию продуктов реакции. Эти негативные факторы можно исключить, если использовать для подачи газа в зону реакции сверхзвуковую струю реагентов. Формирующиеся на границах струи ударные волны изолируют ядро струи от влияния фонового газа, а резкое падение плотности в струе обеспечивает замораживание обратных реакций. Гораздо сложнее избавиться от плохой управляемости разряда, поскольку его характеристики зависят от параметров газа в зоне активации, и справиться с тем фактом, что значительная часть электронов разряда не участвует в активации, так как их энергии лежат ниже порога диссоциации молекул.

В 1998 г. В ИТ СО РАН была запатентована [10] идея активировать сверхзвуковую газовую струю реагентов с помощью высокоэнергетического электронного пучка. Использование электронного пучка приводило к тому, что функция распределения энергий электронов существенно сдвигалась в сторону больших энергий по сравнению с разрядом, т. е. при той же закачиваемой мощности существенно возрастала доля электронов с энергией, превышающей порог диссоциации частиц потока. Эксперименты [11–13] показали, что предложенный способ обеспечивает эффективную генерацию радикалов, что было использовано для получения водорода из метана и для осаждения кремниевых покрытий из моносилана. Тем самым была доказана высокая эффективность метода там, где достаточно инициировать высокоскоростной процесс реакций фрагментации. Однако попытки применения отработанной методики к задаче синтеза тяжелых углеводородов не

дали ожидаемого результата. Модельные расчеты также показали низкую эффективность такого процесса: образующиеся радикалы быстро гибнут в бинарных реакциях, а увеличение количества активирующих электронов приводит не только к увеличению количества радикалов, но и стимулирует развал уже образовавшихся тяжелых молекул. Таким образом, для реализации этой задачи необходимо найти дополнительные механизмы каталитического характера, иницирующие процесс синтеза.

Хорошо известно, что в сверхзвуковой струе, благодаря резкому падению температуры газа вниз по потоку вплоть до криогенной, возможно образование кластеров. Силы, удерживающие молекулы в кластере, могут приводить к изменению пороговых значений энергии активации и ионизации молекул, находящихся в кластере, и уширять энергетические уровни, а большое время удержания частиц в кластере увеличивает вероятность энергообмена. Так, в [14;15] было показано, что в сверхзвуковых струях смесей аргона с метаном, моносиланом и другими молекулярными добавками на определенной стадии конденсации при активации струи пучком электронов возникает эффект высокоэффективного энергообмена, обусловленный присутствием в потоке смешанных кластеров. Нам показалось логичным оценить возможность использования кластированных потоков метана для увеличения эффективности и управляемости плазмохимического струйного синтеза тяжелых углеводородов. Ранее [16] был изучен процесс кластеризации в отсутствие электронной активации, при этом была продемонстрирована возможность управляемого формирования кластеров, в том числе смешанных, со средними размерами от единиц до тысяч атомов или молекул.

Конденсация приводит к выделению в поток дополнительной энергии, в результате струя расширяется и плотность на ее оси падает. Кроме того, вытеснение молекул кластерами с оси струи также приводит к падению плотности мономеров, и интенсивности ионных токов для массовых пиков мономеров при увеличении P_0 даже несколько уменьшаются.

Инициация кластированного потока с помощью электронно-пучковой плазмы может вызвать следующие процессы:

– нагрев потока и, вследствие этого, уменьшение доли конденсата, как за счет уменьшения концентрации кластеров, так и за счет уменьшения их среднего размера;

– электрон-стимулированную конденсацию, при которой ионизированные частицы становятся зародышами кластеров, вследствие чего количество кластеров и доля конденсата возрастают;

– электронную сшивку молекул в кластере, при которой за счет взаимодействия с электронным пучком из кластера выбиваются атомы водорода, а остающиеся радикалы связываются в устойчивые молекулы тяжелых углеводородов.

Экспериментальная установка и методика проведения измерений описаны в [16; 17]. Применялись аппаратура молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и активирующая электронная пушка. В качестве рабочего газа использовался природный газ следующего состава: метан CH_4 – 94,5 %, этан C_2H_6 – 4,2 %, пропан C_3H_8 – 1,1 %, бутан C_4H_{10} – 0,2 %, пентан C_5H_{12} – 0,03 %. Варьирование условий кластерообразования в газовом потоке обеспечивалось изменением давления торможения рабочего газа в пределах от 0 до 1 000 кПа.

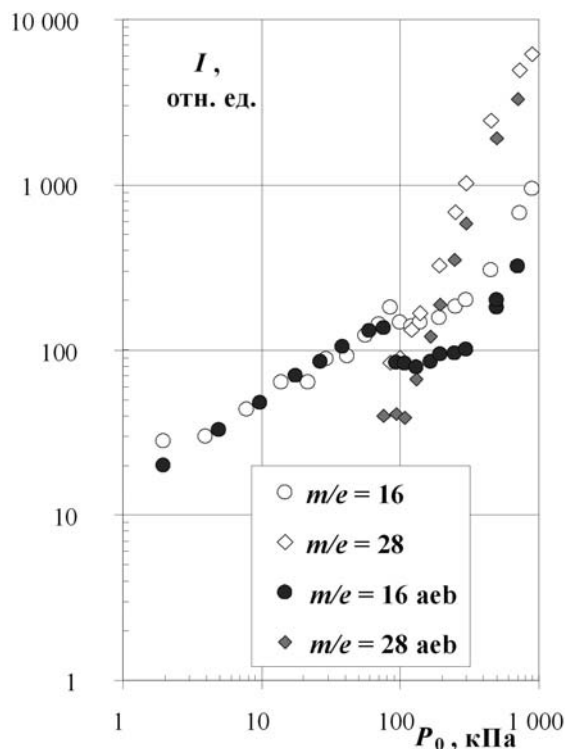


Рис. 1. Сравнение зависимостей интенсивностей ионных пиков от давления торможения в струе природного газа с активацией электронами и без активации

Сравнение зависимостей для мономеров метана ($m/e = 16$) и пика $m/e = 28$, отражающего как поведение мономеров примеси (этан), так и димеров метана, при включенном электронном пучке и без пучка, показано на рис. 1. Известно, что в смеси газов зародышами конденсации являются легкоконденсирующиеся компоненты [14]. Этан и более тяжелые углеводороды конденсируются значительно лучше метана. Поэтому количество молекул этана в кластере, по крайней мере, на начальной стадии конденсации, может значительно превышать число молекул метана. При ионизации в детекторе масс-спектрометра пик на массе $m/e = 28$ состоит преимущественно из ионов этана. Активация струи электронами приводит, прежде всего, к более раннему началу конденсации, а также к большему падению плотности газа за счет расширения потока из-за термического нагрева.

На рис. 2 приведены обзорные импульсные масс-спектры, зарегистрированные при фиксированном давлении торможения 1000 кПа в обычных условиях и с активацией. Видно, что амплитуды сигналов на массовых пиках C_nH_n при включении электронного пучка значительно уменьшаются. Однако на массах димеров (C_2H_n) падение не столь велико, как в случае мономеров, а амплитуды на массах $m/e = 41$ и $m/e = 43$ даже растут.

Таким образом, хотя электронный пучок и разогревает газ, образование кластеров в сверхзвуковом потоке протекает достаточно эффективно. Чем больше размер частиц, тем менее сказывается на их количестве влияние пучка активирующих электронов. Можно предположить, что энергия электронов расходуется не на развал больших кластеров, а, например, на образование химических связей в Ван-дер-Ваальсовых частицах.

Нормировка интенсивностей массовых пиков на интенсивность пика $m/e = 16$ (рис. 3) позволяет нивелировать эффекты, связанные с падением плотности вследствие расширения потока, и более аккуратно выявить влияние пучка активирующих электронов на состав потока.

Установлено, что соотношение пиков $m/e = 15$ и $m/e = 16$ при активации электронами практически не изменяется. Следовательно, можно предположить, что массовый пик $m/e = 15$, т. е. ион CH_3^+ , образуется непосредственно в ионизаторе масс-спектро-

метра при диссоциативной ионизации метана, а радикал CH_3 , образующийся при активации потока метана электронной пушкой, гибнет в ходе реакций непосредственно в газовой струе и до датчика масс-спектрометра не долетает. Ионизованные компоненты плазменного потока, в том числе и ион CH_3^+ , проходят сквозь заземленный проводящий скиммер молекулярно-пучковой системы в незначительном количестве, поэтому

возможность вклада в сигнал масс-спектрометра от ионизованных компонент потока не рассматривается.

Наконец, отнормировав относительные интенсивности массовых пиков с ионизацией и без ионизации $(I/I_{16})_{\text{акт}}/(I/I_{16})_0$, получаем «степень обогащения» – величину, отражающую влияние активации на интенсивность данного массового пика.

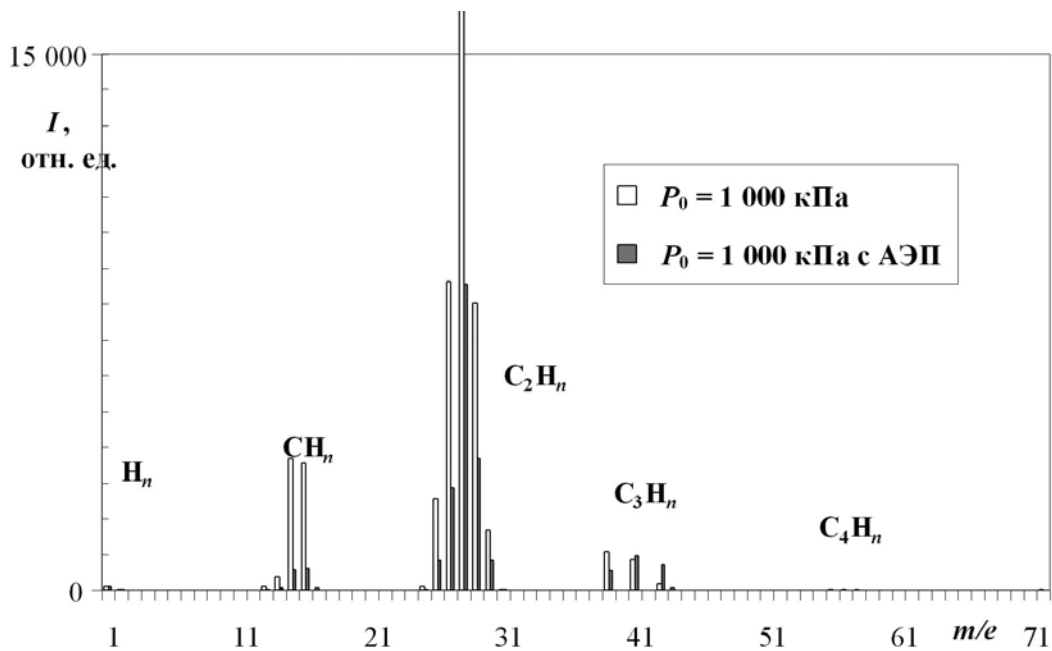


Рис. 2. Обзорные импульсные масс-спектры природного газа с активацией электронами и без активации

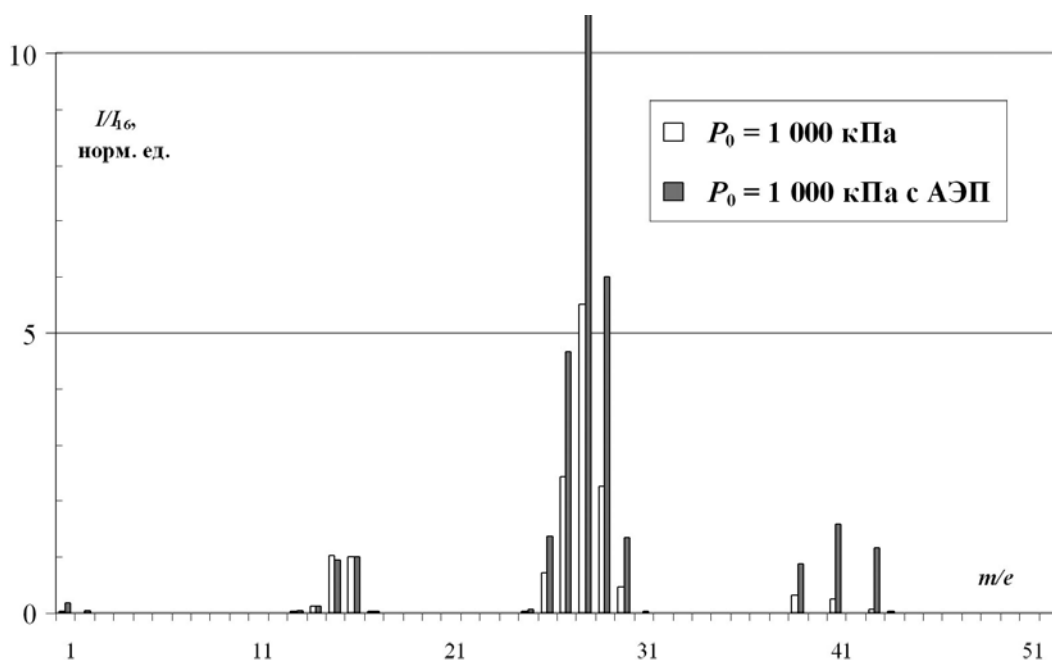


Рис. 3. Обзорные масс-спектры при нормировке на пик $m/e = 16$

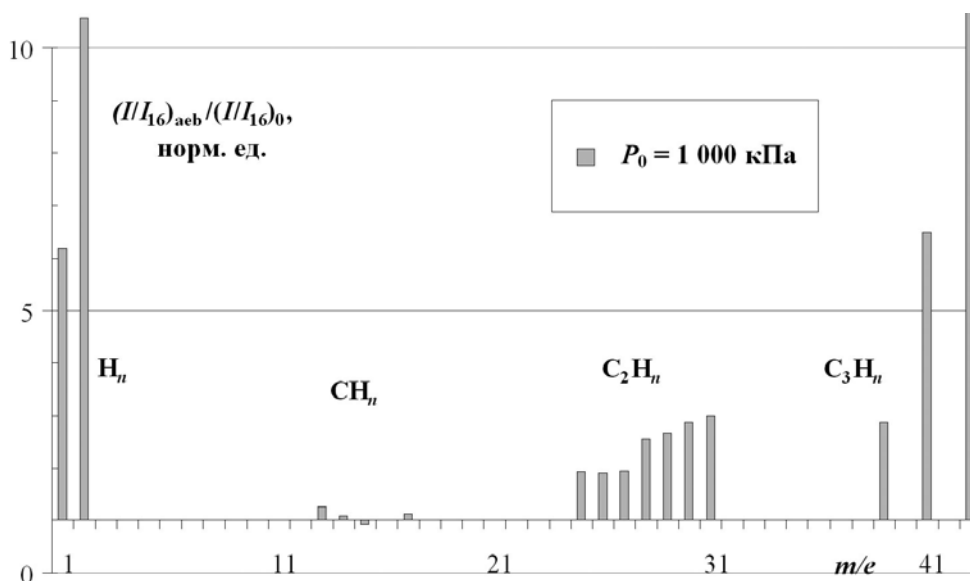


Рис. 4. Влияние активирующих электронов на относительную интенсивность пиков

На рис. 4 видно, что влияние активации потока электронами практически не влияет на относительную интенсивность пиков CH_n , однако приводит к значительному изменению на других массах. Увеличение доли свободного водорода (H , H_2), а также относительной доли комплексов C_2H_n , C_3H_n , возможно, является следствием перестройки слабосвязанных Ван-дер-Ваальсовых связей в химические в больших углеводородных комплексах.

Анализ приведенных экспериментальных данных показывает следующее:

- на начальном этапе конденсации активация струи природного газа электронами пучка стимулирует кластеризацию при меньших давлениях торможения;

- одновременно, по-видимому, происходит разогрев газового потока, что приводит к падению плотности газа в приосевой области;

- при больших давлениях торможения, в условиях развитой конденсации активация приводит к возрастанию доли тяжелых частиц.

Таким образом, при больших давлениях, т. е. на стадии развитой конденсации, количество тяжелых частиц растет. Можно высказать предположение, что наблюдаемый при высоких давлениях торможения эффект обусловлен в том числе синтезом тяжелых частиц из метана при активации потока пучком электронов.

Список литературы

1. Huang Jian, Suib S. L. Dimerization of Methane through Microwave Plasmas // *J. Phys. Chem.*, 1993. Vol. 97. P. 9403–9407.
2. Eliasson B., Kogelschatz U., Killer E. et al. Hydrogenation of Carbon Dioxide and Oxidation of Methane in an Electrical Discharge // *Proc. 11th World Hydrogen Energy Conference*, Stuttgart, Germany, 1996. P. 2449–2459.
3. Fincke J. R., Anderson R. P., Hyde T. A. et al. Plasma Pyrolysis of Methane to Hydrogen and Carbon Black // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002. Vol. 41. P. 1425–1435.
4. Kozlov K. V., Michel P., Wagner H.-E. Synthesis of Organic Compounds from CH_4 – CO_2 – Mixtures in Barrier Discharges with Different Dielectric Materials // *14th Int. Symp. on Plasma Chemistry*. 1999. Vol. 4. P. 1849–1854.
5. Kazuhisa Murata, Yoji Ushijima et al. Способ получения водорода // Патент JP 2767390 от 18.06.1998.
6. Eliasson Baldur, Zhang Kui, Kogelschatz Ulrich et al. Синтез углеводородного топлива с использованием электрического разряда // Патент EP № 1038855 от 27.09.2000.
7. Медведев Ю. В., Ремнев Г. Е., Сметанин В. И. и др. Способ конверсии легких углеводородов в более тяжелые // Патент РФ № 2149884 от 01.06.1999.
8. Сироткина Е. Е., Кудряшев С. В., Рябов А. Ю. Способ получения углеводородов

изомерного строения // Патент РФ № 2123992 от 27.12.1998.

9. Czernichowski P., Czernichowski A. Конверсия углеводородов при использовании скользящих электрических дуг в присутствии паров воды и /или углекислого газа // Патент FR 2758317 от 17.07.1998.

10. Шарафутдинов Р. Г., Карстен В. М., Полисан А. А. и др. Способ проведения гомогенных и гетерогенных реакций с использованием плазмы // Патент РФ №. 2200058 от 10.03.2003.

11. Sharafutdinov R. G., Karsten V. M., Khmel S. Ya. et al. Epitaxial Silicon Films Deposited at High Rates by Gas-Jet Electron Beam Plasma CVD // Surface and Coatings Technology. 2003. Vol. 174–175. P. 1178–1181.

12. Шарафутдинов Р. Г., Зарвин А. Е., Мадирбаев В. Ж. и др. Получение водорода из метана в электронно-пучковой плазме // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, вып. 15, С. 23–28.

13. Винокуров В. А., Шарафутдинов Р. Г., Тычков Ю. И. Плазмохимическая перера-

ботка природного газа // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 3. С. 25–26.

14. Зарвин А. Е., Мадирбаев В. Ж., Коробейщиков Н. Г. и др. Влияние малых добавок метана и моносилана на кластерообразование в импульсных сверхзвуковых потоках аргона // ЖТФ. 2005. Т. 75. вып. 11. С. 52–58.

15. Мадирбаев В. Ж., Зарвин А. Е. Ионно-кластерное возбуждение уровней атомарного аргона в смесях с молекулярными газами // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика, 2007. Т. 2, вып. 1, С. 36–43.

16. Зарвин А. Е., Коробейщиков Н. Г., Мадирбаев В. Ж. и др. Метод исследования кластерообразования в импульсной свободной струе // ПТЭ, 2005. № 6. С. 125–133.

17. Зарвин А. Е., Коробейщиков Н. Г., Мадирбаев В. Ж. и др. Универсальный малогабаритный вакуумный комплекс для газокINETических исследований // ПТЭ. 2000. № 5. С. 64–70.

Материал поступил в редколлегию 10.12.2007

V. Zh. Madirbaev, A. E. Zarvin, N. G. Korobejshikov
Effect of the Condensation on the Composition of Natural Gas Pulsed
Supersonic Jets Activated by an Electron Beam

The results of research of processes proceeding in supersonic jets of light hydrocarbons, activated by an electron beam are presented. It is shown, that activation by electrons at the initial stage of condensation suppressed condensation. The conditions of the developed condensation mode leads to increasing of a part of heavy corpuscles in activated stream and not only owing to stimulation of condensation but because of formation of heavy hydrocarbonic molecules.

Keywords: conversion of methane, GTL-production engineering, clusters, a supersonic jet, plasmachemical reactions, gas phase reactions, an electron beam, a gas discharge.