

## ПОСЛЕДСТВИЯ СОВМЕСТНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ЦЕОЛИТОВ КЛИНОПТИЛОЛИТ-ГЕЙЛАНДИТОВОГО РЯДА

Калачева Л.П., Корякина В.В., Федорова А.Ф.

*Институт проблем нефти и газа СО РАН*

*email: kvladilina@yandex.ru*

*Исследован процесс механохимической активации в мельнице планетарного типа АГО-2С гидратов природного газа в присутствии природных цеолитов клиноптилолит-гейландитового ряда. Установлено, что механоактивация гидратов природного газа в присутствии цеолитов приводит к образованию углеводородов нормального строения с удлиненной цепью C13-14. Вероятно, процесс олигомеризации углеводородов, содержащихся в гидрате природного газа, при механоактивации происходит вследствие деалюминации цеолита – процесса, протекающего при высоких температурах и наличии паров воды.*

*Ключевые слова: механоактивация, гидраты природного газа, клиноптилолит, гейландит*

### Введение

Сегодня достаточно остро стоит проблема рационального использования попутного нефтяного газа. Ежегодно в России, даже по официальным данным, сжигается не менее 20 % этого ценнейшего углеводородного сырья, а химической переработке подвергается всего 5 - 7 % [1]. Основная причина сложности переработки природного газа в ценные химические продукты заключается в высокой прочности связей С-Н в его основном компоненте – метане. Поэтому для повышения эффективности переработки природного газа необходимо уменьшить энергию активации разрыва этих связей в молекуле.

Газовые гидраты – молекулярные кристаллы, относящиеся к классу нестехиометрических соединений и характеризующиеся общей формулой  $M \cdot nH_2O$ , где  $M$  означает включенную молекулу гидратообразователя,  $n$  – переменная величина, зависящая от типа гидратообразователя, давления и температуры [2]. При взаимодействии молекул гостей с решеткой хозяина происходит не только изменение структуры решетки хозяина, но и изменение структуры молекул-гостей. Решетка хозяина может влиять на расстояния между атомами молекулы-гостя. Именно факт появления напряжений в молекуле-гостя при образовании клатрат-

ного соединения может играть определяющую роль в изменении направлений химических превращений углеводородов-гидратообразователей при механической обработке газовых гидратов в отличие от процессов механоактивации природного газа, в ходе которого происходят преимущественно процессы деструкции его компонентов [3, 4].

С целью регулирования качественного и количественного состава получаемых продуктов используют катализаторы; в частности цеолиты, как вещества с двойственной кислотно-основной природой, могут применяться в широком ряде окислительно-восстановительных процессов, в том числе и в переработке нефти и газа. Например, процесс «Циклар» – технология переработки сжиженного природного газа в ароматические продукты утвердил возможность эффективного использования высококремнистых цеолитных катализаторов в процессах нефтехимического синтеза [5]. Помимо синтетических цеолитов в качестве катализатора можно использовать высококремнистые природные цеолиты, в частности клиноптитолит-гейландитового ряда, доступность и дешевизна которых, в сочетании с высокой каталитической активностью, являются положительными факторами выбора.

Целью работы является исследование направлений механохимических превращений гидратов природного газа в присутствии добавки высококремнистого природного цеолита.

### **Объекты и методы исследования**

Объектом исследований являлся газовый гидрат, который был получен в статических условиях из дистиллированной воды и природного газа Иреляхского ГНМ РС (Я). Синтез гидратов осуществляли в камерах высокого давления в течение 20 суток при температуре 278 К и давлении 2,0 МПа.

В качестве добавки использовали цеолитизированную породу карьера №1 месторождения Хонгуруу Кемпендяйского района Енисейско-Виллюйской среднепалеозойской провинции. Среднее содержание цеолита в породе установлено методом ПЦЛ (портативная цеолитовая лаборатория) [6]. Минералогический состав породы исследован с помощью рентгеновского микродифрактометра D8 DIS-

COVER (Bruker AXS). Химический состав цеолитсодержащих туфов определен с помощью квантометра СРМ-18 .

Совместную механохимическую активацию гидратов природного газа и цеолитов осуществляли на центробежно-планетарной мельнице АГО-2С в течение 300 с. Мелющими телами служили стальные шары диаметром 8 мм. Масса загружаемого гидрата – 40 г, масса цеолитной добавки – 2 г, соотношение масс «загрузка-шары» равнялось 1:4. Центробежный фактор мельницы составлял 65 g.

При механоактивации гидратов природного газа с добавкой цеолита были получены три фазы продуктов: газовая (Г), жидкая (Ж) и твердая (Т).

Жидкие продукты механоактивации исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на системе, включающей газовый хроматограф Agilent 6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N (Agilent Tech., Inc.). Идентификацию соединений осуществляли сравнением полученных индивидуальных масс-спектров с эталонными спектрами библиотеки системы.

Компонентные составы гидратообразующих компонентов и газообразных продуктов механоактивации были исследованы методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографическом программно-аналитическом комплексе «Кристалл 2000М».

ИК-спектры твердых продуктов исследовали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Paragon-1000» (Perkin Elmer) методом таблетирования анализируемого образца с бромидом калия.

### **Результаты исследования и их обсуждение**

Направление и глубина процессов превращений углеводородов на цеолитных катализаторах во многом зависят от их кислотно-основных свойств. Соотношение кислотных и основных центров, а значит и активность цеолитов, характеризуется величиной  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поэтому нами были проведены исследования химического и фазового состава исходных цеолитсодержащих пород, а также структурных изменений, происходящих в процессе их механоактивации.

Исследования цеолитизированных туфов (табл. 1) показали, что порода представляет собой смесь цеолитов клиноптилолит-гейландитового ряда с не-

большой примесью (до 9 мас. %) кварцевого песка. Соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в среднем составляет 5,6.

Таблица 1  
Характеристики цеолитизированных туфов карьера №1 (канавка №891)

Характеристика	Величина
Зернистость	1,3/0,7 мм
Среднее содержание цеолита	91-97 мас.%
Фазовый состав	Клиноптилолит – Гейландит – Кварц
Средний химический состав (мас. %)	$\text{SiO}_2 - 67,8$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12,1$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,87$ , $\text{MgO} - 0,90$ , $\text{CaO} - 1,06$ , $\text{Na}_2\text{O} - 3,45$ , $\text{K}_2\text{O} - 0,95$ , $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,22$

Для изучения изменения структуры цеолита при совместной механообработке с гидратами природного газа были проведены ИК-исследования последствий механической активации цеолитов в различных условиях. В табл. 2 представлены результаты отнесения характеристичных полос поглощения цеолитов: неактивированного и активированных в воде, в воздухе и с гидратами природного газа.

Таблица 2  
ИК-полосы поглощения клиноптилолит-гейландитовых цеолитов неактивированного и подвергшихся механоактивации (в присутствии воздуха, воды и гидратов природного газа)

Образец	Колебания $\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4$		Колебания $\text{Al}(\text{Si})-\text{O}$	
	Асимметричные валентные	Симметричные валентные	Колебания сдвоенных колец	Деформационные колебания тетраэдров
Неактивированный	1068	780	602	465
Активированный в воздушной среде	1070	788	-	466
Активированный в водной среде	1064	780	604	456
Активированный с гидратами природного газа	1070	783	604	456

Видно, что в результате механоактивации цеолита в воздушной среде исчезает полоса поглощения сдвоенных колец кристаллической структуры. То есть, механическая обработка в воздушной среде приводит к аморфизации цеолита и разрушению его кристаллической структуры. Однако в присутствии жидких сред цеолит сохраняет свою кристаллическую структуру, а значит и свою активность. Причем, на ИК-спектрах цеолитов, активированных как в водной среде, так и в присутствии гидратов природного газа, наблюдается смещение полосы поглощения сдвоенных колец в длинноволновую область. Это характеризует увеличение соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Видимо, это связано с процессом деалюминации цеолита, который происходит в присутствии паров воды при высоких температурах – условиях, которые весьма вероятно реализуются в процессе механоактивации.

Проведенными исследованиями органической фазы, установлено, что при механоактивации гидрата природного газа в присутствии добавок цеолита образуются предельные углеводороды нормального строения: н-тридекан и н-тетрадекан (рис. 1).

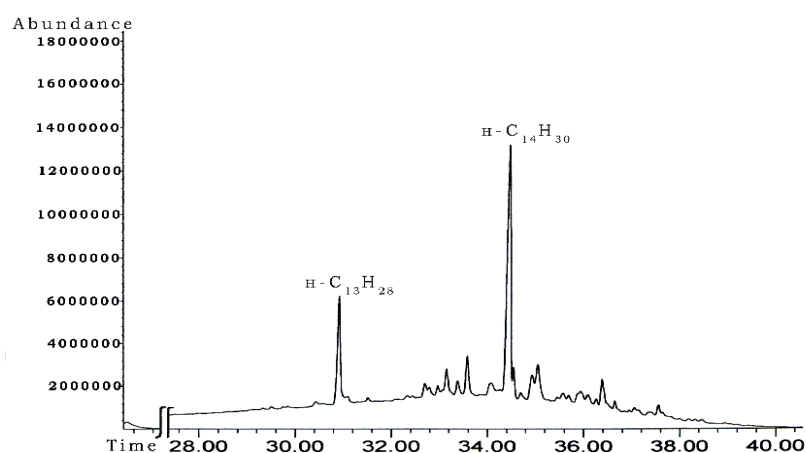


Рисунок 1. Масс-хроматограмма жидких органических продуктов МА гидратов в присутствии цеолита.

Анализ компонентного состава полученной газовой фазы показал, что в результате механоактивации гидратов ПГ в присутствии цеолита образуется водород, содержание метана уменьшается, а остальных углеводородов – увеличивает-ся (таблица 3).

Таблица 3

Компонентные составы газа-гидратообразователя и газовой фазы после механоактивации гидратов природного газа в присутствии цеолита

Компонент	Содержание, мол. %		
	В гидрате ( $C_{\text{гидрат}}$ )	В газовой фазе после МА ( $C_{\text{газ.фаза}}$ )	Степень превращения, $\alpha^*$ , %
H <sub>2</sub>	-	16,1 ± 0,1	-
CH <sub>4</sub>	77,0 ± 0,1	57,2 ± 0,1	-0,25
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10,5 ± 0,1	11,7 ± 0,1	0,11
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4,81 ± 0,02	7,16 ± 0,02	0,48
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,59 ± 0,01	0,64 ± 0,01	0,08
CO <sub>2</sub>	0,028 ± 0,005	0,80 ± 0,01	27,57
N <sub>2</sub>	6,42 ± 0,02	6,24 ± 0,02	0,03

\* – степень превращения рассчитана по формуле:  $\alpha = \frac{C_{\text{газ.фаза}} - C_{\text{гидрат}}}{C_{\text{гидрат}}} * 100$

Водород в ходе механической активации гидратов может образовываться как при механодеструкции молекул воды [7], так и при дегидрировании алканов-гидратообразователей. Отличительной особенностью является факт инициирования химических превращений стабильной молекулы метана – его содержание после механоактивации уменьшается практически на 26 %, а также образование углекислого газа, концентрация которого увеличивается в 27 раз.

Возможно, на начальной стадии механообработки углеводороды-гидратообразователи подвергаются дегидрированию до алкенов. Далее под влиянием цеолитного катализатора происходит процесс олигомеризации олефинов с их последующим гидрированием до предельных углеводородов (рис. 2).

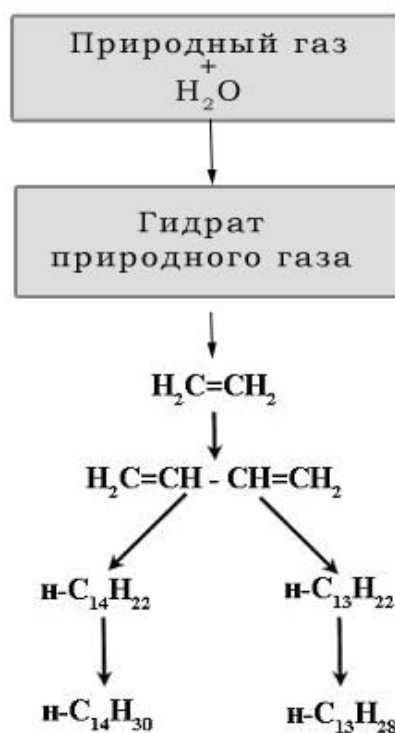


Рисунок 2. Вероятные химические превращения природного газа при механообработке в присутствии цеолита

#### 4. Заключение

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что основным направлением механохимических превращений углеводородов-гидратообразователей в присутствии цеолитов клиноптилолит-гейландитового ряда является процесс олигомеризации, который приводит к удлинению углеводородной цепи с образованием n-алканов состава  $C_{13}$ - $C_{14}$ . В качестве катализатора механохимических превращений гидратов выступают бренstedовские кислотные центры, образующиеся при частичной деалюминации клиноптилолита-гейландита.

### Литература

1. Арутюнов В.С., Лapidус А.Л. Роль газохимии в мировой энергетике // Вестник РАН. 2005, Т. 75, №8. С. 683-693.
2. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
3. Gamolin O.E. The transformation of natural Gas Structure Under the Influence of Mechanical Energy // The Genesis of Petroleum and Gas. М.: Geos, 2003. P. 74.
4. Orfanova M.N., Mitskan V.N. Mechanoactivation of Natural Gas // First Intern. Conf. On Mechanochemistry. Book of Abstracts. – Koshice, Slovakia, 1993. P. 34.
5. Байбурский В., Яковлев Б. Инновационные направления в нефтехимии // The Chemical Journal / Химический журнал, 2008. №5. С. 34-39.
6. Белицкий И.А., Доброт И.В., Валуева И.В. и др. Опыт экспрессного определения содержания цеолитов в горных породах с использованием портативных цеолитных лабораторий ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2. Методическое руководство. Новосибирск, 1979. 80 с.
7. Калачева Л.П., Корякина В.В., Федорова А.Ф. Получение водорода механоактивацией конденсированных фаз воды // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2009. URL: [http://www.ogbus.ru/authors/Kalacheva/Kalacheva\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Kalacheva/Kalacheva_1.pdf) (дата обращения 19.04.2010). 6 с.