ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2019, том 53, № 5, с. 396–399

ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 544.556.1

УДАЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ С ДОБАВКАМИ ЖИДКОГО УГЛЕВОДОРОДА

© 2019 г. А. Ю. Рябов[a], *, С. В. Кудряшов[a], А. Н. Очередько[a]

[a]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, 634055 Томск-55, Россия

*E-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 08.04.2019 г.
После доработки 29.04.2019 г.
Принята к публикации 08.05.2019 г.

Исследован процесс удаления сероводорода из метана с добавками *н*-алканов C_6–C_8 в барьерном разряде. Показано, что недостаток жидкого углеводорода в исходной смеси приводит к образованию высокомолекулярных полисульфидных соединений, избыток – тиолов и алкилсульфидов.

Ключевые слова: Сероводород, очистка, барьерный разряд, метан, жидкие алканы, органические полисульфиды, алкилсульфиды, тиолы

DOI: 10.1134/S0023119319050103

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время продолжается устойчивый рост мирового потребления углеводородных ресурсов [1]. Сероводород содержится в природном и попутном нефтяном газах, биогазе, отходящих газах нефтехимических производств, и для дальнейшего их использования, как правило, требуется предварительная очистка. В современной промышленности для решения этой задачи преимущественно используются абсорбционные методы и процесс Клауса [2–4], имеющие известные ограничения и недостатки, что объясняет значительно возросший в последнее десятилетие интерес исследователей к плазмохимическим методам конверсии сероводорода [5–11].

В работе [12] авторами показана принципиальная возможность эффективного удаления сероводорода из метана с образованием высокомолекулярных сераорганических соединений под действием барьерного разряда (**БР**). Анализ возможного механизма процесса показал, что образование полисульфидных органических соединений происходит на поверхности электродов реактора, а газофазные реакции преимущественно завершаются на стадии образования алкилсульфидов и элементной серы S_2. Ингибирование химических процессов на поверхности электродов реактора позволит управлять направлением реакции и составом конечных продуктов. Ранее авторами было показано, например, в работах [13, 14], что добавка жидких углеводородов в поток углеводородных газов предотвращает протекание химических реакций на поверхности электродов реактора в процессе их превращения в БР.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса удаления сероводорода из газожидкостной смеси метана и *н*-алканов C_6–C_8 в БР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на лабораторной установке, общий вид которой приведен в работе [12]. В установке использовался стеклянный реактор коаксиального типа с двумя диэлектрическими барьерами с зазором между ними 1 мм, объем разрядной зоны равнялся 8.2 см^3. Во всех экспериментах объемная скорость подачи смеси CH_4–H_2S и жидкого углеводорода составила 60 и 0.4 см^3/мин соответственно. Время контакта газовой смеси с разрядной зоной 12.5 с, температура стенок реактора 20°C, атмосферное давление.

Максимальная амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 12 кВ при частоте повторения 2 кГц и длительности 470 мкс. Активная мощность разряда (~8 Вт) рассчитана из вольт-кулоновской характеристики БР.

Анализ газообразных продуктов реакции выполнен с использованием газо-жидкостного хроматографа HP 6890, жидких продуктов с применением хромато-масс-спектрометра Thermo Scientific DFS.

Таблица 1. Состав газообразных продуктов реакции и конверсия сероводорода в зависимости от его начальной концентрации в смесях CH_4–H_2S и CH_4–H_2S–C_8H_{18}

Продукт/[H_2S], об. %	CH_4–H_2S [12]			CH_4–H_2S–C_8H_{18}		
	0.5	3	6	3	6	12
H_2	59.3	73.6	76.0	31.8	37.9	40.5
C_2H_4	5.1	4.7	4.1	9.2	10.2	10.2
C_2H_6	31.6	19.3	17.2	34.5	23.9	20.9
C_3H_8	4.0	2.4	2.7	11.6	11.4	10.3
C_{4+}	–	–	–	12.9	16.6	18.1
Конверсия, об. %	100	96.6	95.0	98.5	94.8	92.3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены составы газообразных продуктов и конверсия сероводорода для смесей CH_4–H_2S–C_8H_{18} и CH_4–H_2S [12] в схожих условиях.

Конверсия сероводорода при обработке смесей CH_4–H_2S в присутствии октана выше, чем без него. В газообразных продуктах значительно снижается содержание водорода, образуются алканы C_{4+}, не обнаруженные в продуктах обработки смесей CH_4–H_2S. Наблюдаемые эффекты, вероятно, связаны с протеканием реакций с участием интермедиатов, образовавшихся в результате деструкции молекул октана под действием БР. В целом при увеличении концентрации сероводорода в исходной смеси изменение содержания продуктов реакции в обоих случаях имеет сходный характер, что позволяет говорить об общих стадиях механизма протекания реакций в газовой фазе.

В работе [12] нами показано, что превращение смеси CH_4–H_2S под действием БР приводит к образованию различных полисульфидных органических соединений на поверхности электродов реактора. Добавка октана в исходную смесь ингибирует протекание реакций на поверхности электродов, что влияет на состав жидких продуктов (табл. 2). Продукты реакции представлены в основном насыщенными углеводородами C_6–C_{18} преимущественно изомерного строения и сераорганическими соединениями.

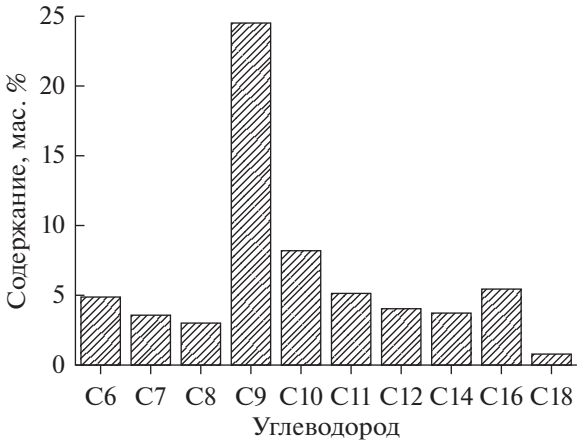

Рис. 1. Распределение содержания углеводородов в продуктах реакции в зависимости от количества атомов углерода в молекуле. Исходная смесь CH_4–H_2S–C_8H_{18} , [H_2S] = 3 об. %.

Увеличение начальной концентрации сероводорода с 3 до 12 об. % приводит к росту содержания сераорганических соединений в составе продуктов реакции с ~37 до 64 мас. %.

В составе жидких углеводородов значительная доля приходится на нонаны ~25 мас. %. Распределение содержания углеводородов в продуктах реакции в зависимости от количества атомов углерода в молекуле приведено на рис. 1, причем вид распределения слабо зависит от начальной концентрации сероводорода в исходной смеси.

Ранее в работе [14], посвященной изучению превращения газообразных алканов в присутствии воды в БР, выдвинуто предположение о том, что образование углеводородов C_{3+} преимущественно связано с реакцией встраивания CH_2 радикала в C–C-связь молекулы углеводорода. В данных условиях нонаны, вероятно, образуются по похожему механизму:

$$CH_4 + e \rightarrow CH_2 + H_2 + e, \quad (1)$$

$$C_8H_{18} + CH_2 \rightarrow C_9H_{20}, \quad (2)$$

где e – электроны БР.

В составе сераорганических соединений идентифицированы октилтиол и различные сульфиды – преимущественно метилоктилсульфид. Содержание в продуктах дисульфидов и соединений с количеством атомов S в молекуле >2 не превышает 8.5 и 1.5 мас. % соответственно.

Содержание октилтиола в продуктах реакции практически прямо пропорционально начальной концентрации сероводорода в смеси и достигает 27.3 мас. % при [H_2S] = 12 об. %. В этом случае, ок-

Таблица 2. Групповой состав жидких продуктов превращения смеси CH_4–H_2S–C_8H_{18} и индивидуальный состав сераорганических соединений в зависимости начальной концентрации сероводорода в смеси

[H_2S], об. %	3	6	12
Углеводороды, мас. %	63.2	51.1	36.1
Сераорганические соединения, мас. %	36.8	48.9	63.9
Тиолы	8.61	17.54	27.31
Октилтиол	8.61	17.54	27.31
Сульфиды	21.81	24.92	26.84
Дипропилсульфид	0.11	0.09	2.57
Пропилбутилсульфид	0.71	1.42	0.89
Метилоктилсульфид	12.44	14.86	16.56
Дипентилсульфид	4.00	4.21	3.31
Пропилоктилсульфид	1.90	1.53	0.89
Бутилоктилсульфид	1.16	1.33	1.33
Диоктилсульфид	1.48	1.48	1.30
Дисульфиды	6.38	5.81	8.42
Метилэтилдисульфид	0.00	0.00	0.20
Метилпропилдисульфид	0.45	0.46	1.20
Этилпропилдисульфид	0.00	0.00	1.19
Этилбутилдисульфид	0.28	0.00	0.38
Метилгексилдисульфид	0.11	0.18	0.34
Бутилизопентилдисульфид	3.07	3.79	4.19
Дипентилдисульфид	1.84	1.19	0.89
Диоктилдисульфид	0.63	0.19	0.04
Соединения с содержанием атомов S > 2	0.00	0.63	1.33

тилтиол и метилоктилсульфид составляют ~85% от образовавшихся сераорганических соединений. С учетом результатов, полученных в работе [12], упрощенный механизм образования этих соединений можно представить в виде следующего набора реакций:

$$H_2S + e \rightarrow SH + H + e, \quad (3)$$

$$RH + e \rightarrow R + H \text{ или } R' + R'' + e, \quad (4)$$

где R это CH_3 и C_8H_{17} радикалы; R' + R'' – продукты фрагментации молекул метана и октана.

$$2SH \rightarrow S + H_2S, \quad (5)$$

$$2S \rightarrow S_2, \quad (6)$$

$$R + S/S_2 \rightarrow RS/RSS + R \rightarrow RSR/RSSR, \quad (7)$$

$$R + SH \rightarrow RSH. \quad (8)$$

Необходимо отметить, что метилмеркаптан не обнаружен среди продуктов реакции, хотя при удалении сероводорода из метана [12] он образуется в незначительных количествах ~0.5 об. %. По-видимому, добавка октана в исходную смесь подавляет образование метилмеркаптана, как и в случае с молекулярным водородом (табл. 1).

Представляло интерес исследовать влияние добавок жидких алканов с меньшей, чем у октана, молекулярной массой на конверсию сероводорода и состав продуктов обработки смесей CH_4–H_2S-алкан. Результаты экспериментов с добавками гексана и гептана приведены в табл. 3.

Групповой состав продуктов реакции слабо зависит от молекулярной массы жидкого углеводорода. В ряду гексан–октан наблюдается незначительное снижение содержания сераорганических соединений в продуктах реакции. Качественный состав продуктов реакции также близок. Например, в случае добавки гексана в смесь метана и сероводорода, в составе образующихся жидких углеводородов значительная доля приходится на гептаны, а среди сераорганических соединений преобладают гексилтиол и метилгексилсульфид. Более существенное влияние добавка жид-

Таблица 3. Конверсия сероводорода и групповой состав продуктов реакции превращении смеси CH_4–H_2S в зависимости от добавки жидкого алкана, $[H_2S]$ = 3 об. %

Содержание, мас. %	Гексан	Гептан	Октан
Углеводороды	58.2	61.8	63.2
Сераорганические соединения	41.8	38.2	36.8
Конверсия H_2S, об.%	92.1	95.8	98.5

кого углеводорода оказывает на конверсию сероводорода, снижая ее до ~92 мас. % в случае гексана.

По-видимому, это связано со снижением скорости электронно-молекулярных реакций разложения сероводорода из-за понижения средней энергии электронов БР, вызванной ростом концентрации паров жидкого углеводорода в газовой смеси с уменьшением его молекулярной массы. Проведенные расчеты косвенно подтверждают это предположение: средняя энергия электронов находится в диапазоне 3.5–4 эВ для гексана и октана соответственно. Расчеты выполнены по аналогии с работой [12], интегральные сечения рассеяния электронов молекулами *н*-гексана и *н*-октана взяты из [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан одностадийный способ очистки газожидкостных смесей алканов C_1–C_8 от сероводорода с использованием барьерного разряда. Способ не требует применения катализаторов и химических реагентов, процесс протекает при атмосферном давлении и комнатной температуре, перспективен для подготовки природного и попутного нефтяных газов для дальнейшей переработки и применения в альтернативной энергетике.

Найден способ управления плазмохимическим процессом с образованием ценных полупродуктов нефтехимического синтеза. Недостаток жидкого углеводорода в исходной смеси приводит к образованию высокомолекулярных полисульфидных соединений, избыток – преимущественно к тиолам и алкилсульфидам.

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы. Проект V.44.3.1 “Создание научных основ переработки каустобиолитов и регулирования физико-химических свойств углеводородсодержащих коллоидных систем в условиях экстремального воздействия физических факторов (низкотемпературная плазма, механохимия и акустические методы)” № ГР АААА-А17-117030310198-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. BP Statistical Review of World Energy. June 2018. URL: https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/downloads.html (дата обращения 02.04.2019)
2. *Zaman J., Chakma A.* // Fuel Process. Technol. 1995. V. 41. № 2. P. 159.
3. *Pandey R.A., Malhotra S.* // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 1999. V. 29. № 3. P. 229.
4. *Yildirim Ö., Kiss A.A., Hüser N., Leßmann K., Kenig E.Y.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 213. P. 371.
5. *Fridman A.* Plasma Chemistry. New York: Cambridge University Press. 2008. 978 p.
6. *Gutsol K., Nunnally T., Rabinovich A., Fridman A., Starikovskiy A., Gutsol A., Kemoun A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 2. P. 1335.
7. *Huang L., Xia L., Dong W., Hou H.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 228. P. 1066.
8. *Reddy E.L., Biju V.M., Subrahmanyam C.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V.37. № 3. P. 2204.
9. *Sekine Y., Yamadera J., Matsukata M., Kikuchi E.* // Chem. Eng. Sci. 2010. V. 65. № 1. P. 487.
10. *Gutsol K., Robinson R., Rabinovich A., Gutsol A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 1. P. 68.
11. *Unseld M., Szepansk C., Lindermeir A., Maus-Friedrichs W., Dahle S.* // Chem. Eng. Technol. 2017. V. 40. № 2. P. 1.
12. *Кудряшов С.В., Очередько А.Н., Рябов А.Ю., Кривцова К.Б., Щеголева Г.С.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 6. С. 491.
13. *Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2011. V. 31. P. 649.
14. *Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очередько А.Н.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 2. С. 150.
15. *Sueoka O., Makochekanwa C., Tanino H., Kimura M.* // Physical Review A. 2005. V.72. № 4. P. 042705.