

Последствия механической обработки синтезированных гидратов природного газа

Л.П. Калачева, А.Ф. Федорова

Установлено, что гидраты природного газа подвергаются химическим превращениям, направления которых определяются составом и условиями механоактивации гидратов. Основное направление механохимических превращений газовых гидратов – удлинение углеродного скелета гидратообразователей становится возможным при переводе природного газа в гидратное состояние. Длина цепи углеводородных продуктов при механоактивации гидратообразователей зависит от состава гидратов. Основным компонентом газовой фазы, полученной при механоактивации гидратов природного газа, является водород.

Ключевые слова: природный газ, газовые гидраты, механическая активация, химические превращения углеводородов.

It is revealed for the first time that natural gas hydrates are subjected to chemical transformations which directions are determined by hydrates composition and mechanoactivation conditions. The main direction of mechanochemical transformations of gas hydrates which is lengthening of a carbon skeleton of hydroformers becomes possible if natural gas is converted into a hydrate. A chain length of the hydrocarbon products after hydroformers mechanoactivation depends on hydrate composition. The main component of the gas phase obtained at mechanoactivation of natural gas hydrates is hydrogen.

Key words: natural gas, gas hydrates, mechanical activation, chemical conversions of hydrocarbons.

Механохимия как наука известна уже давно. Оствальд еще в начале XX века отметил необходимость выделить в отдельную область исследования, рассматривающие влияние механической энергии на химические реакции. Сегодня механохимия – это область химии, изучающая химические и физико-химические изменения веществ во всех их агрегатных состояниях под влиянием механической энергии [1].

Первые экспериментальные исследования по механической активации природного газа и его компонентов были проведены в 90-х годах прошлого столетия М.Н. Орфановой и В.Н. Митскан (Ивано-Франковский ГУНФ, Украина), а в начале нынешнего столетия – группами исследователей под руководством профессоров О.И. Ломовского (ИХТТМ СО РАН) и А.К. Головки (ИХН СО РАН). Проведенные исследования последствий механической обработки природного газа, легких нефтяных фракций и индивидуальных углеводородов показали, что происходит в основном их деструкция до более низкомолекулярных гомологов и водорода. Было установлено, что химические реакции с участием углеводородов могут инициироваться образованием активных радикалов на поверх-

ности твердых тел, принимающих участие в механической обработке. Также было показано, что локальные температуры в области удара обрабатываемых твердых тел между собой и на стенках реактора могут существенно превышать температуру реакционной среды [2–5]. Протекание свободнорадикальных химических реакций газообразных углеводородов позволило предположить, что при совместной механической обработке природного газа и воды в форме гидратов возможны новые направления химических превращений. Известно, что при механическом воздействии на воду образуются химически активные частицы – возбужденные молекулы и ионы, радикалы и ион-радикалы. Основными молекулярными продуктами разложения воды являются водород, кислород и пероксид водорода, а радикальными продуктами – $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$. Изменения, происходящие с водой и содержащими воду системами при физико-химическом воздействии, определяются реакциями химически активных частиц друг с другом и другими растворенными веществами [6–9].

Таким образом, целью работы является исследование механохимических превращений углеводородных компонентов газовых гидратов в зависимости от их состава в условиях механического воздействия.

Механическую активацию гидратов осуществляли в центробежно-планетарной мельни-

КАЛАЧЕВА Людмила Петровна – к.х.н., с.н.с. ИПНГ СО РАН, lpko@mail.ru; ФЕДОРОВА Айталиа Федоровна – к.т.н., в.н.с. ИПНГ СО РАН, fitalina@mail.ru.

це АГО–2С (ИХТТМ СО РАН). Скорость вращения барабанов 1080 об./мин. Синтезированный гидрат загружали в барабаны реактора в количестве 40 г, соотношение масс загрузка/шары составляло ¼. Процесс механической обработки проводили в течение 60 и 300 с.

В результате механической обработки гидрата природного газа были получены три фазы продуктов: газообразная (Г), жидкая (Ж) и твердая (Т). Твердую фазу от жидкой отделяли фильтрованием. Жидкую фазу методом экстракции разделяли на органическую и водную.

Компонентный состав природного газа и полученные газообразные продукты при механоактивации гидратов анализировали методом газодсорбционной хроматографии по ГОСТ 23781–87 на программно-аналитическом комплексе «Кристалл 2000М». Состав жидких органических продуктов исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на системе, состоящей из газового хроматографа Agilent 6890, оснащенного интерфейсом с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N.

Для идентификации продуктов механохимического синтеза использовалась база данных спектральных характеристик и других физико-химических свойств ([http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/-National Institute of Advanced Industrial Science and Technology \(AIST\), Japan](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/-National%20Institute%20of%20Advanced%20Industrial%20Science%20and%20Technology%20(AIST),%20Japan)).

Мессбауэровские исследования на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных ускорений с источником γ -квантов ^{57}Co в матрице Сг проводили при комнатной температуре. Восстановление функций распределения сверхтонких магнитных полей (СТМП) $P(H)$ из спектров осуществлялось с использованием обобщенного регулярного алгоритма решения некорректно поставленных задач [10].

Оже-спектры получены на спектрометре JAMP-10S при ускоряющем напряжении 10 кВ, токе 10^{-7} А, диаметре электронного зонда 300 нм при давлении в камере спектрометра 10^{-7} Па. Травление образцов проводили ионами Ag с энергией 3 кВ, скорость травления $\sim 0,3$ нм/мин. Анализ спектров проводили в соответствии с [11].

Механической активации были подвергнуты гидраты разного состава: $M_1 \cdot 6,8H_2O$, $M_2 \cdot 6,9H_2O$, которые отличались разной продолжительностью синтеза. Время активации в планетарной мельнице составило 60 и 300 с.

Исследование газообразных продуктов, полученных в результате 300 с механоактивации гидратов природного газа разного состава, показало, что при таких условиях обработки гидратов образуется водород (табл. 1). При увеличении продолжительности синтеза гидратов в 4 раза

концентрация водорода в продуктах их разложения возрастает практически в 2 раза.

После механоактивации гидратов разного состава наблюдается заметное уменьшение концентрации метана, а также снижение концентрации этана и пропана (табл. 1). Если изобутан полностью разлагается при механоактивации гидратов, то концентрация н-бутана после механоактивации гидрата, синтезированного в течение 20 сут, увеличивается. Также в газовой фазе после механоактивации гидрата, синтезированного 20 сут, образуются изо- и н-пентаны, которые не участвуют в образовании гидратов.

Впервые в результате механической обработки гидратов природного газа в жидкой органической фазе обнаружены новые УВ с длиной цепи большей, чем у УВ-гидратообразователей.

Так, исследованием состава органической фазы, полученной в результате МА гидратов, синтезированных в течение 5 сут, установлено образование 1,2-диметилциклопентана и н-гептана как при 60 с, так и 300 с механической обработки (рис. 1). По соотношению их концентрации можно предположить, что н-гептан является продуктом гидрирования 1,2-диметилциклопентана.

При временах превращения более 60 с концентрации 1,2-диметилциклопентана и н-гептана не изменяются. Таким образом, в процессе МА быстро достигаются стационарный состав и концентрации получаемых органических продуктов.

Механическая активация гидратов состава $M_2 \cdot 6,9H_2O$, в отличие от гидратов состава $M_1 \cdot 6,8H_2O$, приводит к образованию углеводородов с большим количеством атомов углерода в цепи. В составе органических продуктов МА

Таблица 1

Компонентный состав природного газа и газовой фазы, полученной при образовании гидратов и их механоактивации в течение 300 с

Компонент	Содержание, % об.				
	Продолжительность синтеза, сут				
	в природном газе	5		20	
		в гидрате	после МА	в гидрате	после МА
CH_4	86,1	85,9	53,4	77,0	5,08
C_2H_6	3,45	5,49	2,67	10,5	8,68
C_3H_8	1,1	4,05	2,34	4,81	3,55
изо- C_4H_{10}	0,069	0,41	0	0,59	0
н- C_4H_{10}	0,18	0,36	0	0,64	1,01
изо- C_5H_{12}	0,074	0	0	0	0,02
н- C_5H_{12}	0,082	0	0	0	0,019
O_2	0,25	0,21	0	0,11	0
CO_2	0,01	0,074	0,06	0,028	0,042
N_2	8,37	3,39	3,4	6,42	6,4
H_2	0,16	0	38,1	0	75,2
He	0,055	0	0	0	0

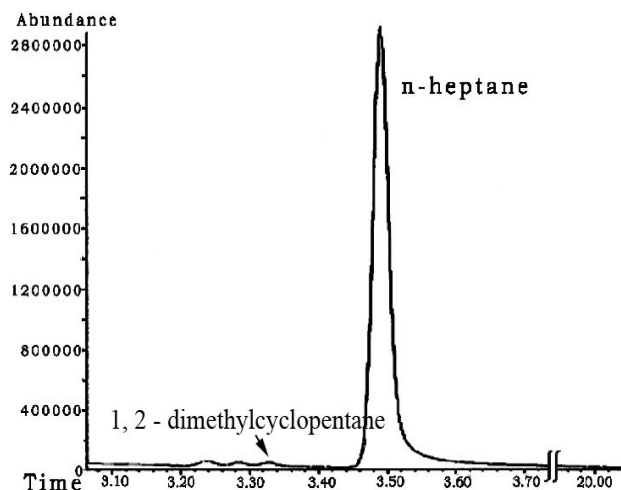


Рис.1. Масс-хроматограмма жидких органических продуктов, полученных после механоактивации гидрата состава $M_1 \cdot 6,9H_2O$

гидрата природного газа, синтезированного более продолжительное время, после активирования в течение 60 с обнаружены: циклогексан, 1-метил-3-пропилбензол и 1-бутилбензол (рис. 2, а).

Показано, что при увеличении продолжительности механохимического воздействия на гидрат состава $M_2 \cdot 6,9H_2O$ концентрация циклогексана уменьшается до начального содержания в экстрагенте – ундекане, а концентрации 1-метил-3-пропилбензола и 1-бутилбензола возрастают (рис. 2, б).

Уменьшение концентрации низших алканов и значительное образование водорода можно было бы объяснить деструкцией углеводородов, однако, мессбауэровские исследования показали отсутствие углерода и карбида железа в твердой фазе (табл. 2). Следовательно, низшие алканы, а главное метан, не подвергаясь деструкции до углерода и водорода, участвуют в химических превращениях при механическом воздействии на газовые гидраты.

В табл.2 приведены мессбауэровские характеристики всех составляющих спектра. Проведенными исследованиями установлено, что в твердой фазе, полученной в результате механоактивации, содержатся оксид FeO или FeOOH, оксид Fe_3O_4 , α -Fe и сплав Fe-Cr. Образование кислородсодержащих соединений железа и выделение водорода при механоактивации гидратов природного газа могут происходить за счет непосредственного взаимодействия тонкодисперсного железа, образующегося вследствие износа материала мелющих тел и стенок барабана, с водой, согласно уравнениям [12–13]:

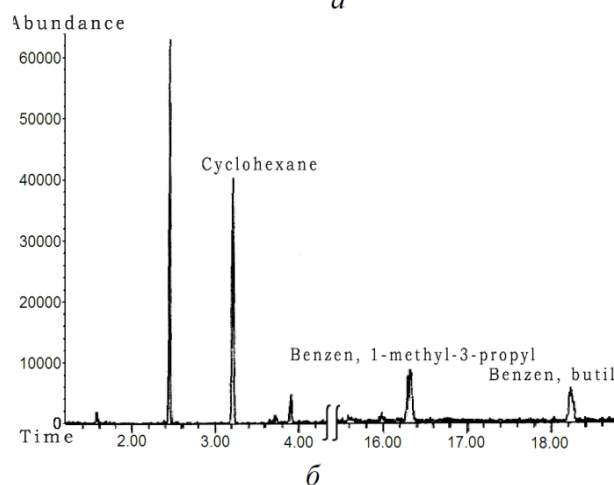
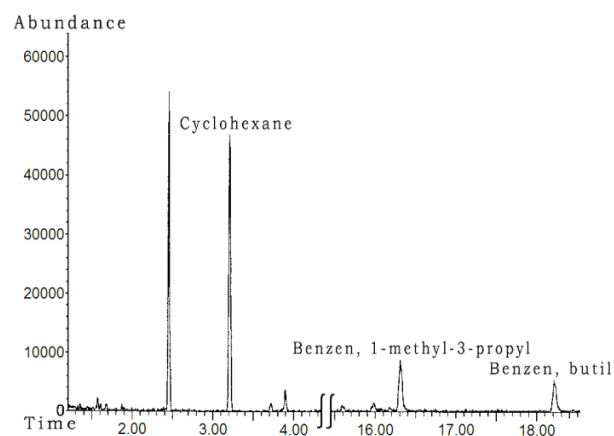
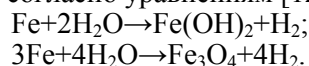


Рис.2. Масс-хроматограммы органических продуктов, полученных после 60 с (а) и 300 с (б) механической активации гидрата состава $M_2 \cdot 6,9H_2O$

Таблица 2

Характеристики мессбауэровских спектров твердой фазы, полученной при МА гидрата состава $M_2 \cdot 6,9H_2O$

Составляющие спектра	H, кЭ	Фаза	Количество атомов железа в фазе, %
Секстет	323	α -Fe+твердый раствор	64
Синглет	19	Fe-Cr	13
Дублет	0–70	Fe-O или FeOOH	14
Секстет	450–550	Fe_3O_4	9

Количество легирующих элементов соответствует составу стали, из которой изготовлены барабаны реактора и мелющие тела (рис. 3), а также отсутствие в твердой фазе углерода и карбида железа свидетельствует о возможном дополнительном образовании водорода при МА гидратов природного газа за счет дегидрирования УВ-гидратообразователей до соответствующих алкенов:

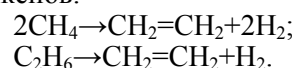


Таблица 3

**Состав продуктов механоактивации гидратов
природного газа в зависимости от условий их синтеза
и механической активации**

Продолжи- тельность синтеза гидратов и их состав	Условия механи- ческой актива- ции	Состав продуктов механической активации гидратов природного газа				
		Фазы				
		газо- вая	жидкая		твердая	
Вре- мя, сут	Со- став гид- ратов		органи- ческая	водная		
5	$M_1 \cdot 6,8H_2O$	60	-			
		300	38,1% мол. H_2	C_7H_{14} $n-C_7H_{16}$	-	FeO , $FeO(OH)$ Fe_3O_4
20	$M_2 \cdot 6,9H_2O$	60	-	цикло- C_6H_{12} $C_{10}H_{14}$ $C_{10}H_{14}$	$R-COOH$ $R-OH$	FeO , $FeO(OH)$ Fe_3O_4
		300	75,2% мол. H_2	$C_{10}H_{14}$ $C_{10}H_{14}$	$R-O-O-R$	

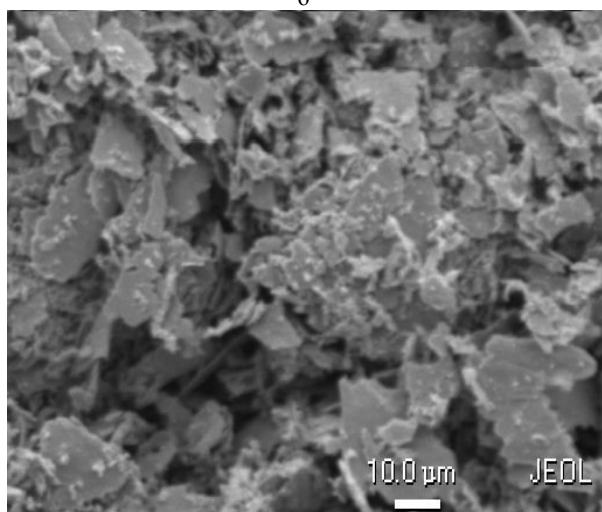
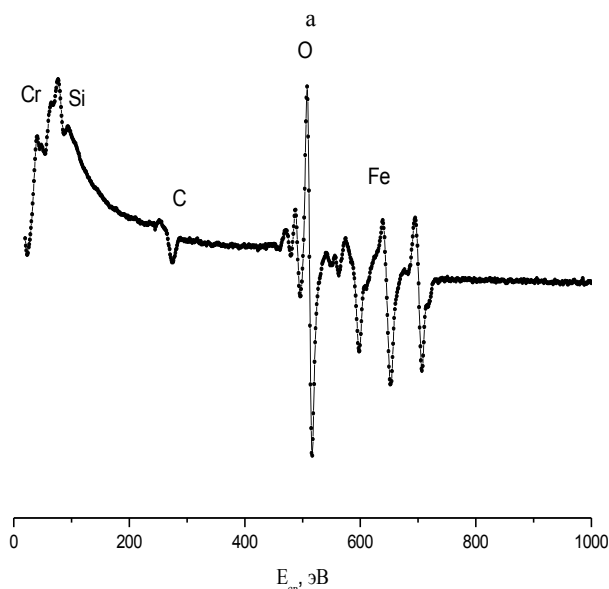


Рис.3. Оже-спектры (а) и изображение твердой фазы (б), полученной при МА гидрата состава $M_2 \cdot 6,9H_2O$ в течение 300 с

Соответственно, в водной фазе обнаружены кислородсодержащие органические соединения: низшие одноосновные карбоновые кислоты и одноатомные спирты.

Следовательно, при МА гидратов природного газа водород образуется за счет механохимических превращений как молекул воды, образующих клатратный каркас гидрата, так и УВ-гидратообразователей.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что природный газ в гидратном состоянии при интенсивном механическом воздействии претерпевает химические превращения, способствующие протеканию процессов удлинения углеродного скелета газообразных углеводородов. Основным фактором,

определяющим длину цепи полученных при механоактивации углеводородов, является состав гидратов (табл. 3). Чем больше содержание УВ C_2-C_4 в клатратной фазе, тем больше атомов углерода в получаемых органических продуктах: механоактивация гидрата $M_1 \cdot 6,8H_2O$ приводит к образованию циклического и n -алканов состава C_7 ; а гидрата $M_2 \cdot 6,9H_2O$ – к образованию аренов состава C_{10} . Установлено, что основным компонентом газовой фазы, полученной при механоактивации гидратов природного газа, является водород. 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. Катализаторами механохимических превращений углеводородов могут выступать ферромагнитные частицы, извлеченные с металлической поверхности мелющих тел и стенок барабана, что частично согласуется с данными работы [14].

Таким образом, впервые установлено, что гидраты природного газа подвергаются механохимическим превращениям, направления которых определяются составом и условиями механоактивации гидратов. Основное направление механохимических превращений газовых гидратов – удлинение углеродного скелета гидратообразователей становится возможным при переводе природного газа в гидратное состояние.

Литература

1. Хайнике Г. Трибохимия / Пер. с англ. М.Г. Гольдфельда. – М.: Мир, 1987. – 582 с.

2. 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.
3. Головкин А.К. Механически активированные химические превращения пропан-бутановой смеси / А.К. Головкин, О.И. Ломовский, О.Е. Гамолин // Мат-лы V Междунар. конф. «Химия нефти и газа». – Томск, 2003. – С.404–406.
4. Gamolin O.E. Mechanically activated chemical conversion of gaseous hydrocarbons / O.E. Gamolin, A.K. Golovko, O.I. Lomovsky, V.F. Kamyranov // Eurasian Chem. Tech. Journal. – 2003. – №5. – P.131–139.
5. 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.
6. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия, 1986. – 286 с.
7. Домрачев Г.А. Механохимически активированное разложение воды в жидкой фазе / Г.А. Домрачев, Ю.Л. Родыгин, Д.А. Селивановский // Докл. РАН. – 1993. – Т. 329, №2. – С. 186–188.
8. Молчанов В.И. Разложение воды продуктами тонкого измельчения минеральных веществ / В.И. Молчанов, Д.К. Архипенко // Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. – Новосибирск: Наука, 1966. – С. 86–104.
9. Кнэпп Р. Кавитация / Р. Кнэпп, Дж. Дейлл, Ф. Хеммит. – М.: Мир, 1974. – 688 с.
10. Nemtsova O.M. The method of extraction of subspectra with appreciably different values of hyperfine interaction parameters from Mossbauer spectra // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 2006. – В. 224. – P.501–507.
11. Карлсон Т.А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия / Пер. с англ. – Л.: Машиностроение, 1981. – 431 с.
12. Молчанов В.И. Разложение воды продуктами тонкого измельчения минеральных веществ / В.И. Молчанов, Д.К. Архипенко // Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. – Новосибирск: Наука, 1966. – С. 86–104.
13. Ломаева С.Ф. Механоактивация железа в присутствии воды / С.Ф. Ломаева, А.Н. Маратканова, О.М. Немцова и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – № 2. – С. 103–109.
14. Чесноков Н.В. Синтез и свойства катализаторов, содержащих высокодисперсные частицы металлов VIII группы на оксидных и углеродных подложках: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Красноярск, 2006. – 38 с.

Поступила в редакцию 04.06.2013

УДК 561.26:551.72(571.56)

Биологическая интерпретация микрофоссилий *Karakattanella* Kolosov из нижнего кембрия Северного Тянь-Шаня

Л.С. Софронеева

Предпринимается обоснование морфологических сходств и различий между микрофоссилиями рода Karakattanella Kolosov, 1983 и некоторыми современными микроорганизмами в целях выяснения принадлежности первых тем или иным крупным таксонам органического мира. Микрофоссилии Karakattanella Kolosov впервые были выявлены (в шлифах) в красноцветных яшмах нижнего кембрия каракаттинской свиты Северного Тянь-Шаня. В этом горизонте наряду с Karakattanella radiata встречаются широко распространенные в кембрии Renalcis Vologdin, Epiphyton Bornemann и др. Также обнаружены водоросли, ранее описанные в нижнем кембрии Сибири: Shanganella tuvaica Vologdin, Sh.seralachia Kolosov, Timudophyton nucamentum Vologdin и Girvanella sibirica Maslov. В результате исследований можно предположить, что по наличию неветвящихся простых однорядных нитей, а также по радиальному расположению нитей в колонии микрофоссилии рода Karakattanella сравнимы с рецентными видами семейства Rivulariaceae, нитчатыми формами красных водорослей класса Florideophyceae, а также лучистого строения конидиями водных псевдогрибов класса оомицеты.

Ключевые слова: нижний кембрий, микрофоссилии, водоросли, морфология, сравнительный анализ.

Morphological similarities and differences between Karakattanella Kolosov, 1983, microfossils and some modern microorganisms are considered in order to identify whether the first ones belong to major taxa of the organic world. Karakattanella Kolosov microfossils were firstly identified (in thin sections) in red jaspers of the Lower Cambrian of the Karakattinskaya Series of the Northern Tien Shan. This horizon records Renalcis Vologdin, Epiphyton Bornemann etc., widespread in Cambrian, along with Karakattanella radiata. Also algae are found, previously had been described in the Lower Cambrian of the Siberia: Shanganella tuvaica Vologdin, Sh.seralachia Kolosov, Timudophyton nucamentum Vologdin and Girvanella sibirica Maslov. The

СОФРОНЕЕВА Лена Семеновна – инженер-исследователь ИГАБМ СО РАН, sofroneeva_l@mail.ru.