ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/395

УДАЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ИЗ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ CO₂ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очерedyко А.Н.
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

В связи с необходимостью развития способов очистки кислых углеводородных газов от сероводорода при их подготовке к переработке или транспортировке наблюдается значительный интерес к плазмохимическим методам конверсии сероводорода. Обнадеживающие результаты получены с использованием СВЧ-разрядов, а также других видов электрических разрядов, например, тлеющего разряда низкого давления, скользящего дугового разряда [1–9]. Однако, как и в процессе Клауса – традиционном методе очистки газов от сероводорода, эти методы требуют предварительного выделения сероводорода из потока углеводородного сырья. Зачастую это экономически нецелесообразно или ограничено техническими возможностями. Применение этих методов для прямой очистки углеводородных газов от сероводорода приведет к нежелательной глубокой деструкции углеводородов. Использование коронного и барьерного разрядов (БР) обеспечивает менее жесткие условия протекания процесса. [4–9]. Однако, этих данных недостаточно для оценки практической перспективности прямой очистки углеводородных газов от сероводорода с использованием БР.

В связи с этим в данной работе представлены результаты исследования процесса удаления сероводорода из метана в присутствии углекислого газа в плазме БР.

Анализ газообразных продуктов реакции выполнен на газовом хроматографе HP 6890, оборудованном детектором по теплопроводности с использованием набивной колонки (длина 3 м, диаметр 3 мм, сорбент – Порapak QS), в изотермическом режиме. Температура колонки для случая с метаном – 70 °С, в случае ПБС 120 °С, газ-носитель – гелий. Водород проанализирован с использованием набивной колонки (длина 1 м, диаметр 3 мм, сорбент – молекулярное сито с диаметром пор 5 Å). Температура колонки – 40 °С, газ-носитель – аргон).

Идентификация газообразных продуктов выполнена путем сравнения времён удерживания индивидуальных веществ. Количественный анализ газообразных продуктов в послереакционной газовой смеси проведён с использованием метода нормировки с учетом поправочных коэффициентов чувствительности детектора к компонентам анализируемой смеси.

Образующийся на электродах реактора депозит изучен методами элементного анализа (CHNS анализатор Vario EL Cube), ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр Nicolet 5700 FT-IR), хромато-масс-спектрометрии (хромато-масс-спектрометр Thermo Scientific DFS).

Удаление сероводорода (3 % об.) из исходной смеси с метаном и CO₂ в БР сопровождается более высокой конверсией сероводорода, чем из смеси только с метаном, и достигает величины 97 % об. В составе газообразных продуктов обнаружены углеводороды C₂ – C₄, водород, монооксид углерода. Оксидов серы и меркаптанов не обнаружено. С ростом концентрации CO₂ в исходной газовой смеси наблюдается рост концентрации CO в продуктах реакции, что свидетельствует об интенсивном окислении метана и косвенно подтверждается снижением суммарной концентрации углеводородов C₂₊ и водорода.

В процессе удаления сероводорода из метана в присутствии CO₂ в БР на стенках реактора образуется депозит, в составе которого содержится 26 % мол. углерода, 58 % мол. водорода и 16 % мол. серы. Депозит характеризуется высоким содержанием водорода, что позволяет отнести его к мягким полимерам из аморфного гидрогенизированного углерода (a-S:H), обладающими низкой плотностью [10]. ИК-спектр депозита содержит полосы поглощения, характерные для гидроксильной, сульфокислотной, сульфоксидной, сульфонной групп.

Полученный при удалении сероводорода из метана в присутствии CO₂ в БР депозит растворяется в ацетоне, бензоле, n-гексане. В результате хромато-масс-спектрометрического

анализа полученных растворов было установлено, депозит содержит циклические и линейные полисульфидные соединения строения, а также сульфоны различного строения.

На основании литературных данных и проведённых расчётов [12] предложен механизм процесса. Инициирование химических превращений в БР происходит при воздействии электронов разряда на молекулы метана, сероводорода и углекислого газа исходной смеси. Образовавшиеся на стадии разрядного инициирования реакции возбуждённые молекулы метана и сероводорода диссоциируют в основном до метильного и гидросульфидного радикалов, соответственно, которые участвуют в дальнейших превращениях с образованием конечных стабильных полисульфидных соединений. Наличие в исходной смеси молекул CO_2 способствует появлению окислительного канала в механизме процесса удаления сероводорода из метана, что сопровождается образованием сульфонов различного строения.

Полученные данные будут полезны при разработке плазмохимического метода очистки метана, природного и попутного нефтяного газов, а также биогаза от сероводорода, и в качестве способа подготовки углеводородного сырья для его последующего использования.

Литература

1. Fridman A. Plasma chemistry. New York: Cambridge University Press. 2008. 978 p.
2. Nunnally T. Dissociation of H_2S in non-equilibrium gliding arc 'tornado' discharge // International journal of hydrogen energy. 2009. V. 34. № 18. P. 7618–7625.
3. Gutsol K. Plasma assisted dissociation of hydrogen sulfide // International journal of hydrogen energy. 2012. V. 37. № 2. P. 1335–1347.
4. Dalaine V. A gliding discharge applied to H_2S destruction // Journal of applied physics. – 1998. V. 83. № 5. P. 2435–2441.
5. Abolentsev V.A. Study of plasmochemical oxidation process energized by pulsed barrier discharge with water counter flow // International symposium on plasma chemistry ISPC–11. Loughborough. UK, August 22 – August 27 1993. P. 621–626.
6. Huang L. Energy efficiency in hydrogen sulfide removal by non-thermal plasma photolysis technique at atmospheric pressure // Chemical engineering journal. 2013. V. 228. P. 1066–1073.
7. John S. Energy efficiency of hydrogen sulfide decomposition in a pulsed corona discharge reactor // Chemical engineering science. 2009. V. 64. № 23. P. 4826–4834.
8. Jarrige J. Decomposition of gaseous sulfide compounds in air by pulsed corona discharge // Plasma chemistry and plasma processing. 2007. V. 27. № 3. P. 241–255.
9. Sekine Y. Simultaneous dry reforming and desulfurization of biomethane with non-equilibrium electric discharge at ambient temperature // Chemical engineering science. 2010. V. 65. № 1. P. 487–491.
10. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials science and engineering: R: Reports. 2002. V. 37. P. 129–281.
11. Al Mahmud A.H. An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology // Critical reviews in solid state and materials sciences. 2015. V. 40. P. 90–118.
12. Hagelaar G.J.M. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models // Plasma sources science and technology. 2005. V. 14. № 4. P. 722–733.