

Динамика конверсии природного газа в режиме дросселирования при ВУФ-облучении

С.Б. Алексеев¹, Ю.В. Медведев², В.М. Орловский¹, В.А. Панарин¹,
Ю.И. Польшгалов², А.И. Суслов¹, В.Ф. Тарасенко^{1*}

¹Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

²ОАО «Востокгазпром», 634009, г. Томск, ул. Большая Подгорная, 73

Поступила в редакцию 27.03.2008 г.

Исследуется воздействие Хе₂-эксилампы ($\lambda = 172$ нм) на динамику конверсии природного газа, содержащего пары воды в режиме дросселирования. Получено увеличение выхода газового конденсата в 2–3 раза при облучении проточного природного газа жестким УФ-излучением. Отмечено, что в основе выделения конденсата из природного газа лежит эффект стимулированной конденсации под действием внешнего источника (УФ-излучения), генерирующего активные центры: возбужденные частицы, ионы и радикалы. В этом случае происходит неравновесная конденсация, активными центрами которой служили положительные и отрицательные ионы и обеспечивалась стимулированная конденсация пара при давлениях существенно ниже насыщенного. Проведены расчеты, показавшие, что энергозатраты на стимулированную конденсацию в десятки и сотни раз меньше затрат на образование одной активной частицы – возбужденной молекулы, радикала или иона. Приводятся результаты опытов по определению содержания воды в струе газа, и показано, что в случае облучения струи газа УФ-излучением концентрация воды в газе при дросселировании уменьшается ~в 1,5 раза. Таким образом при облучении промышленного газа в режиме дросселирования имеем увеличение выхода конденсата и одновременно уменьшение концентрации Н₂О.

Ключевые слова: Хе₂-эксилампы, конверсия природного газа, эффект стимулированной конденсации, неравновесная конденсация.

Введение

Процессы структурного изменения углеводородов под действием жесткого УФ-излучения важны для понимания экологических проблем атмосферной химии. Кроме того, процессы структурных изменений углеводородов играют значительную роль в современных технологиях переработки углеводородного сырья.

В рамках подготовки газа к транспортировке существуют технические задачи первичной переработки и подготовки добытой газовой смеси к возможно более эффективному выделению конденсата и транспорту газа по трубам. Любое, даже относительно малое, повышение эффективности в масштабах отрасли приводит к заметному экономическому эффекту, что делает решение задачи актуальным.

Необходимым условием увеличения выхода конденсата является создание условий для ретроградной конденсации, когда выпадение жидкой фазы в многокомпонентной газовой системе происходит вблизи ее критической точки при изотермическом снижении давления.

Необходимым условием снижения транспортных потерь и обеспечения надежности подачи к потребителю является стабилизация газовой фазы – комплекс технологических мероприятий, в который входит осушка газа. Точка росы по влаге – это температура газовой смеси, при которой газ становится насыщенным водяными парами при заданном значении давления. Дальнейшее, и даже малое, снижение температуры приводит к конденсации водяных паров. Для предотвращения этого вредного для транспорта газа явления, наиболее вероятного в уязвимых точках газопровода, необходимо понижать точку росы по влаге. При неизменности температуры и давления газа надо понижать содержание влаги в газе, что условно называется «сушить газ».

Выделение тяжелых углеводородных компонентов и очистка природного газа от воды на газоконденсатных месторождениях осуществляются с использованием низкотемпературных процессов, которые проводят в промышленных и заводских условиях [1, 2]. В настоящей статье рассматривается принципиально новое направление, основанное на проведении фотохимических процессов в струе газа с использованием мощных источников ультрафиолетового (УФ) излучения [3, 4]. Кроме того, исследуется воздействие Хе₂-эксилампы ($\lambda = 172$ нм) на динамику конверсии природного газа, содержащего пары воды в режиме дросселирования.

* Сергей Борисович Алексеев; Юрий Васильевич Медведев; Виктор Михайлович Орловский (orlovskii@loi.hcei.tsc.ru); Виктор Александрович Панарин; Юрий Иванович Польшгалов; Алексей Иннокентьевич Суслов; Виктор Федотович Тарасенко.

1. Экспериментальная аппаратура и методы диагностики количества и состава продуктов конверсии природного газа

В эксперименте использовались три фотореактора. Первый фотореактор [5] представлял собой кювету в виде трубы с внутренним диаметром 40 мм и рабочим объемом 510 см³, работал с Хе₂-эксилампой до 45 атм. Длина рабочей поверхности лампы составляла 24,5 см, плотность излучения на длине волны 172 нм – 15 мВт/см², суммарное излучение ~4 Вт.

Второй фотореактор состоял из кюветы в виде трубы с внутренним диаметром 100 мм и рабочим объемом 6330 см³, работал с пакетом из четырех идентичных эксиламп. Длина рабочей поверхности лампы составляла 100 см, плотность излучения на длине волны 172 нм – 20 мВт/см², суммарное излучение от 4 ламп составляло ~60 Вт.

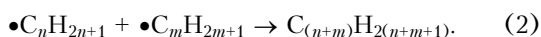
Третий фотореактор представлял собой устройство из четырех кювет, выполненных в виде трубы длиной 1300 мм с внутренним диаметром 46 мм, расположенных параллельно относительно друг друга, последовательно соединенных и работающих с четырьмя эксилампами. Длина рабочей поверхности лампы составляла 100 см, плотность излучения на длине волны 172 нм – 20 мВт/см², суммарное излучение эксилампы ~15 Вт.

В экспериментах использовались следующие методы диагностики количества и состава продуктов конверсии природного газа: газожидкостная хроматография продуктов реакции; измерение полного давления паров образовавшихся продуктов реакции; измерение объема жидкой фракции; измерение расхода газа.

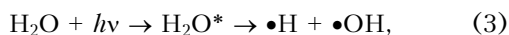
2. Изменение концентрации водяного пара в природном газе под воздействием УФ-излучения

В [3, 6] эксперименты по облучению природного газа ультрафиолетовым излучением $\lambda \sim 172$ нм показали, что основными процессами являются процессы образования сложных молекул углеводородов и конверсия водяного пара.

Механизм образования сложных углеводородов C₆₊ в реакциях с гидроксильными радикалами происходит по схеме

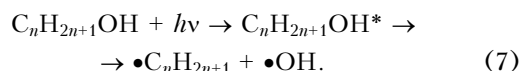
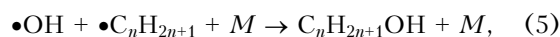


Фотолиз воды протекает с образованием высокорезактивных радикалов $\bullet OH$ и $\bullet H$:



которые в дальнейшем вступают в химические реакции с углеводородами.

Образовавшиеся радикалы затем рекомбинируют друг с другом или с гидроксильными радикалами. Поэтому дальнейшее развитие процесса осуществляется по следующей схеме:



Таким образом, в природном газе с парами воды происходит синтез димеров и спиртов.

Эксперименты по динамике изменения концентрации паров воды в природном газе под действием УФ-излучения с длиной волны 172 нм проводились на первом и втором фотореакторах при давлениях рабочего газа 17,1 и 45 атм соответственно.

Динамика изменения концентрации паров воды в зависимости от времени облучения для первого и второго фотореакторов приведена на рис. 1 и 2.

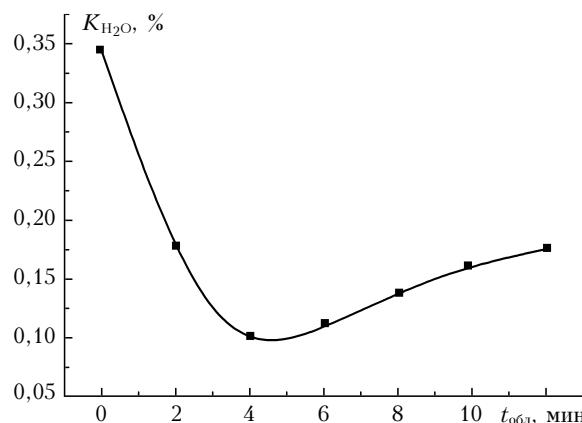


Рис. 1. Изменение концентрации паров воды в природном газе от времени облучения. Давление в фотореакторе 17,1 атм

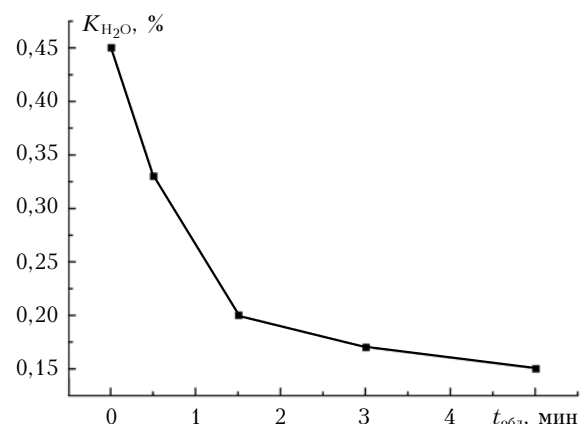


Рис. 2. Изменение концентрации паров воды в природном газе от времени облучения. Давление в фотореакторе 45 атм

Из рис. 1 видно, что концентрация паров воды уменьшается в 2 раза за 2 мин. При увеличении

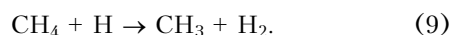
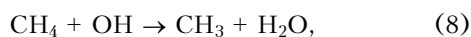
давления в газовой кювете и суммарной плотности излучения ~ в 2,5 раза время двукратного уменьшения концентрации паров воды составило 1,2 мин (рис. 2).

Анализ состава стабильных продуктов пластового газа при давлении 17,1 атм, полученных после облучения углеводородов, проводился хроматографическим методом. Состав пластового газа до и после (цифры в скобках) облучения: метан — 92,34 (92,52); диоксид углерода — 0,39 (0,39); этан — 3,48 (3,48); вода — 0,27 (0,13); пропан — 2,1 (2,04); *i*-бутан — 0,57 (0,55); *n*-бутан — 0,52 (0,52); *i*-пентан — 0,16 (0,16); *n*-пентан — 0,11 (0,11); C_6 — 0,04 (0,1). Анализ показал, что при облучении ультрафиолетовым излучением наиболее существенными являются процессы образования сложных молекул углеводородов и конверсия водяного пара.

3. Расчет и оценка энергетической эффективности фотолиза метана, облученного УФ-излучением

Поглощение УФ-излучения метаном на длине волны $\lambda = 172$ нм пренебрежимо мало по сравнению с поглощением излучения парами воды. Поэтому в отсутствие паров воды или других поглощающих примесей никакой конверсии метана не происходит вообще. С примесью H_2O инициирование процесса разложения CH_4 происходит в процессе фотолиза воды.

Концентрации продуктов, образующихся в результате облучения смеси CH_4-H_2O ультрафиолетовой He_2 -эксилампой, определялись методом численного моделирования кинетики процессов разложения метана и паров воды. В модели кинетики учитывалось более 100 процессов окисления CH_4 . Как показали расчеты, состав образующихся продуктов существенно зависит от температуры газа. Для конверсии паров воды наиболее оптимальна область низких температур (293 К — минимальное значение, выбранное в расчетах), а основными продуктами конверсии метана являются этан, метанол и водород. Метильные радикалы, необходимые для образования этих соединений, появляются в результате реакций:



Несмотря на большое многообразие процессов, учитываемых в модели, остальные реакции дают ничтожный вклад в процесс конверсии метана. Реакция



дает вклад порядка 90% в процесс конверсии метана и почти 100% в процесс конверсии воды при температуре реактора 293 К.

Согласно расчетам на получение одной молекулы CH_3OH в худшем случае затрачивается примерно 2 фотона излучения ультрафиолетовой He_2 -эксилампы, или порядка 14 эВ энергии излучения (в лучшем случае — 7 эВ). Если принять КПД эксилампы равным 50%, то эквивалентные затраты элек-

троэнергии составят около 15–30 кВт·ч на 1 кг метанола, что существенно превышает затраты на его производство. В пересчете на 1 кг воды, удаляемой в процессе синтеза метанола в фотореакторе, затраты составят до 60 кВт·ч на 1 кг воды, поэтому прямой процесс удаления воды из газа крайне нерентабелен. Если же этот процесс использовать в комбинации со стандартными системами регенерации метанола, применяемыми на промыслах, то затраты на процесс удаления воды могут быть снижены более чем на порядок и в соответствующее число раз уменьшены габариты реактора.

Оценим эффективности процессов разложения воды при статическом облучении в первом фотореакторе при давлении природного газа 17,1 атм, полученные в экспериментах. Природный газ облучался He_2 -эксилампой (длина волны 172 нм, плотность излучения 15 мВт/см^2 , излучающая поверхность 192 см^2). Концентрация H_2O в природном газе за 3 мин изменилась от 0,28 до 0,14%, что составляет для первого реактора объемом $510 \text{ см}^3 - 21,4 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$. Энергия излучения за это время составила 522 Дж, или $145 \cdot 10^{-6} \text{ кВт} \cdot \text{ч}$. Тогда затраты энергии на разложение воды составляют $145 \cdot 10^{-6} \text{ кВт} \cdot \text{ч} / 21,4 \cdot 10^{-6} \text{ кг} = 6,8 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$. Это достаточно хорошо согласуется с результатами расчета, приведенными выше.

4. Исследование конверсии природного газа в режиме дросселирования при ВУФ-облучении

Испытания для проходного фотореактора при получении конденсата из пластового газа в режиме дросселирования на промысле проходили на первом и третьем фотореакторах. Исходное давление газа в опытах составляло 40–45 атм.

На рис. 3 представлены результаты для первой серии испытаний на первом фотореакторе. Выход конденсата при облучаемом газе в диапазоне расхода газа A от 10 до $30 \text{ м}^3/\text{ч}$ был выше, чем при необлучаемом газе. Максимальный выход конденсата в данной серии опытов составил 95 см^3 с 1 м^3 при скорости расхода газа $\sim 10 \text{ м}^3/\text{ч}$ (кривая 2). Выход конденсата без облучения газа составил при этом 46 см^3 с 1 м^3 (кривая 1). Для второй серии испытаний, при расходе газа $7 \text{ м}^3/\text{ч}$, максимальный выход конденсата для данных условий опыта составил при облученном газе 88 см^3 с 1 м^3 . Выход конденсата без облучения газа для второй серии испытаний составил 44 см^3 с 1 м^3 .

Испытания на третьем фотореакторе при расходе газа $27 \text{ м}^3/\text{ч}$ показали увеличение конденсата при облучении УФ-излучением в 10 раз.

Оценим энергетическую эффективность выхода конденсата. В опытах с первым реактором для скорости расхода сырого газа $11,3 \text{ м}^3/\text{ч}$, времени работы 5 мин количество наработанного конденсата равнялось 0,0623 кг и мощность источника питания — 250 Вт. Кроме того, был определен расход энергии, который составил $0,334 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ на 1 кг конденсата.

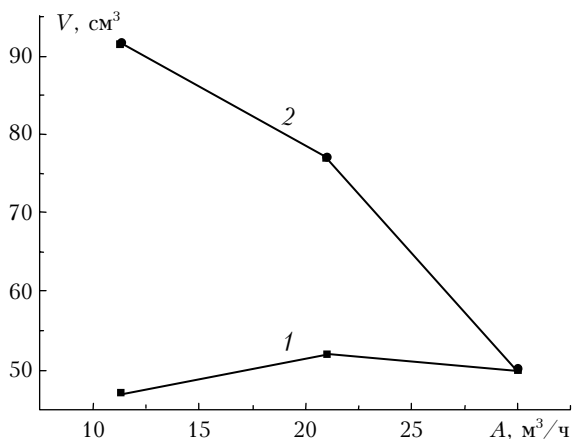


Рис. 3. Зависимость выхода газового конденсата от скорости расхода газа

Анализ хроматограмм газового конденсата, полученного в режиме дросселирования для необлученного и облученного природного газа, показал, что при облучении, когда наблюдается увеличение выхода конденсата, возрастает концентрация углеводородов C_4 , C_5 , C_6 и уменьшается концентрация углеводородов C_7 (рис. 4).

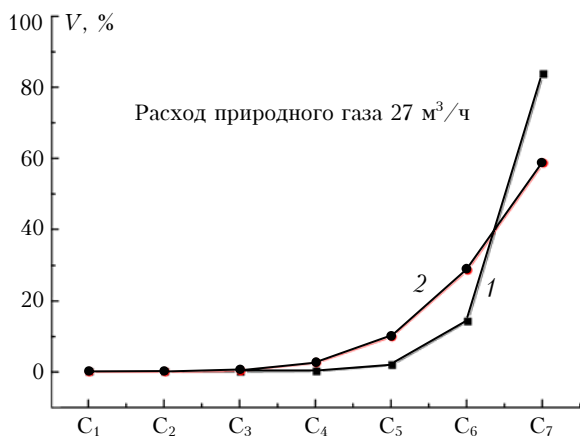


Рис. 4. Состав природного газа до (1) и после (2) облучения. Давление на входе фотореактора 45 атм

Опыты по осушке природного газа проводились на малом реакторе в лабораторных условиях. Промысловый сырой газ из баллона давлением 42 атм редуктором через диафрагму подавался в реактор, где облучался излучением с длиной волны 172 нм от эксилампы. Длина лампы 27 см, диаметр 2,2 см и плотность излучения ~ 7 мВт/см². Перепад давления осуществлялся выходным вентилем и изменялся в процессе 5-минутного дросселирования от 35 до 16 атм. Концентрация воды в газе измерялась хроматографическим методом путем отбора проб в процессе дросселирования.

Динамика изменения концентрации воды представлена на рис. 5.

Концентрация воды в газе при дросселировании уменьшается $\sim 1,5$ раза. Следует отметить, что концентрация воды сырого газа была несколько ниже промышленной. Обычно она составляет 0,25–0,35%

и уменьшения ее следует ожидать в режиме дросселирования \sim в 2,5–3 раза.

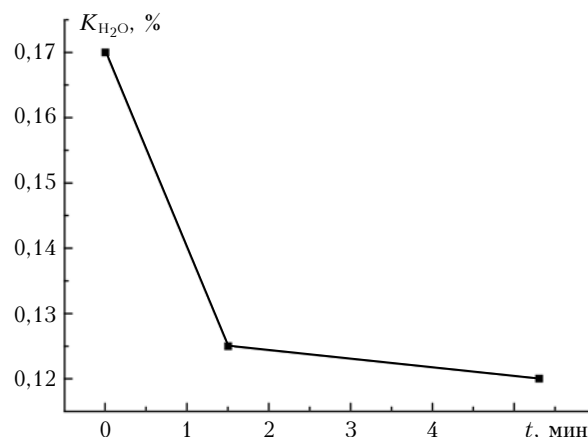
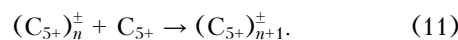


Рис. 5. Динамика изменения концентрации воды в струе газа от времени

Таким образом, при облучении промышленного газа в режиме дросселирования имеем увеличение выхода конденсата и одновременно уменьшение концентрации H_2O .

В наших опытах имеет место ретроградная конденсация – выпадение жидкой фазы в многокомпонентной газовой системе вблизи ее критической точки при изотермическом снижении давления и УФ-облучении.

В основе технологии выделения конденсата из природного газа лежит эффект стимулированной конденсации под действием внешнего источника (в нашем случае УФ-излучение), генерирующего активные центры: возбужденные частицы, ионы и радикалы. При этом происходит так называемая неравновесная конденсация. Процесс возникновения аэрозоля в этом случае существенно отличается от обычной кинетики образования капель из насыщенного пара при его охлаждении. В последнем случае рост капель происходит путем обычной конденсации молекул при охлаждении газа (например, при дросселировании). При внешнем инициировании источниками ионов и радикалов рост зародышей происходит при низком давлении углеводородного пара благодаря интенсивным процессам образования кластеров, имеющих очень высокую скорость:



Здесь C_{5+} – тяжелые углеводороды, присутствующие в природном газе в виде пара; $(C_{5+})_n^{\pm}$ – ионный кластер. Когда количество частиц в кластере достигает определенного предела (обычно порядка нескольких десятков молекул), скорость процесса (11) замедляется из-за экранировки заряда. Дальнейший рост капель происходит путем коагуляции кластеров с образованием капель. Таким образом, обеспечивается стимулированная конденсация пара при давлениях существенно ниже насыщенного. Очевидны существенные отличия этого процесса от обычной конденсации: необходим внешний источник, создающий активные центры.

Отметим очень важную с точки зрения технологических применений деталь: процесс (1) является цепным и на каждую образовавшуюся частицу приходится десятки и сотни молекул зародыша. Таким образом, энергозатраты на стимулированную конденсацию в десятки и сотни раз меньше затрат на образование одной активной частицы – возбужденной молекулы, радикала или иона. Альтернативным методом стимулирования процессов конденсации углеводородов C_{5+} является применение ультрафиолетовых источников излучения.

Предварительные испытания УФ-реактора на промысле убедительно показали, что в этом случае отсутствует обычное в таких случаях осмоление стенок как самого реактора, так и трубопровода, выход конденсата увеличивается приблизительно на порядок, а разряд надежно изолирован от потока природного газа толстыми кварцевыми стенками, выдерживающими рабочее давление в трубопроводе.

Отсутствие процессов осмоления в трубопроводе объясняется протеканием интенсивного процесса (1). Поскольку радикал OH является наиболее активной частицей в процессах окисления органических соединений, образование смолистых пленок исключается. В реакциях окисления углеводородов с участием радикала OH образуются спирты, альдегиды и кетоны, которые способствуют стабилизации аэрозоля и тем самым повышают выход конденсата.

Заключение

1. Показано, что под действием ультрафиолетового излучения длиной волны $\lambda \sim 172$ нм (Xe-эксциламп) на природный газ давлением 40–45 атм концентрация водяных паров в природном газе уменьшается в 2–2,5 раза.

2. При облучении промышленного газа в режиме дросселирования имеем увеличение выхода конденсата и одновременно уменьшение концентрации H_2O при энергозатратах на стимулированную конденсацию на порядок меньше затрат при образовании одной активной частицы – возбужденной молекулы, радикала или иона.

1. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технологии обработки газа и конденсата. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. 596 с.
2. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. 677 с.
3. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Середа Н.И., Польшгалов Ю.И., Ерофеев В.И., Коровин С.Д., Ерофеев М.В., Соснин Э.А., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф., Истомин В.А. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе // Наука и техника в газовой промышленности. 2004. № 3–4. С. 83–87.
4. Алмедов А.Ю., Ерофеев В.И., Ерофеев М.В., Истомин В.А., Коровин С.Д., Медведев Ю.В., Орловский В.М., Польшгалов Ю.И., Сергеев О.А., Соснин Э.А., Степанов В.П., Тарасенко В.Ф. Способ осушки природного газа. Проточный реактор для осушки природного газа / Патент RU 2 284 850 С1. Приоритет 09.03.2005. Рег. № заявки 2005106634/15 от 9.03.2005. Оpubл. 10.10.2006. Бюл. № 28.
5. Алексеев С.Б., Кувшинов В.А.Б Лисенко А.А., Ломасев М.И., Орловский В.М., Панарин В.А., Рождественский Е.А., Скакун В.С., Тарасенко В.Ф. Фотореактор на основе Xe₂-эксциламп // Приборы и техн. эксперим. 2006. № 1. С. 142–144.
6. Кувшинов В.А., Орловский В.М., Рождественский Е.А., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф. Изменение состава природного газа под действием излучения Xe₂-эксциламп // Оптика атмосф. и океана. 2006. Т. 19. № 9. С. 815–818.

S.B. Alekseev, Yu.V. Medvedev, V.M. Orlovskii, V.A. Panarin, Yu.I. Polygalov, A.I. Suslov, V.F. Tarasenko. Dynamics of rock gas conversion in regime of throttling under VUV-irradiation.

Effect of irradiation by a Xe₂-excilamp ($\lambda = 172$ nm) on conversion dynamics of rock gas containing water vapour in a regime of throttling is studied. Gain in yield of a gas condensate by a factor of 2–3 is achieved under the action on the flowing rock gas by the VUV radiation. It is pointed, that excretion of the condensate from rock gas is based on the effect of stimulated condensation under the action by the VUV photons, which forms active centers (excited particles, ions and radicals). In this case non-equilibrium condensation occurs around active centers such as positive and negative ions and stimulated condensation is provided at the vapor pressure essentially below saturated one. Calculations made showed, that energy consumption on the stimulated condensation is one-two orders of magnitude less than the energy spent for formation of one reactive species, namely, excited molecule, radical or ion. Measurements of water contents in the gas stream made demonstrated that irradiation of the gas by VUV radiation reduced concentration of water by a factor of ~1.5. Thus, irradiation of the gas in the throttling regime allows to improve the condensate yield and decrease concentration of H₂O.