

В.А. Кувшинов², В.М. Орловский¹, Е.А. Рождественский²,
А.И. Суслов¹, В.Ф. Тарасенко¹

Изменение состава природного газа под действием излучения Хе₂-эксилампы

¹ *Институт сильноточной электроники СО РАН,*

² *Институт химии нефти СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 14.02.2006 г.

Исследовалось воздействие излучения Хе₂-эксилампы ($\lambda = 172$ нм) на фазовые переходы в природном газе, содержащем пары воды в диапазоне температур от -30 до $+22$ °С при давлении газа 22,2 атм в реакторе объемом 5000 см³. Мощность излучения эксилампы составляла 4,4 Вт, время облучения — 1 мин. Определение состава газа до и после облучения эксилампой проводилось методами газовой и жидкостной хроматографии. Показано, что в результате облучения происходят уменьшение концентрации водяного пара (в 2 раза) и заметное увеличение содержания углеводородов (спиртов и димеров) с числом углеродных атомов больше 6. После облучения определялась температурная зависимость давления природного газа в интервале от -30 до $+22$ °С и проводилось ее сравнение с температурной зависимостью давления необлученного газа в том же диапазоне температур. В результате сравнения появляются два характерных участка зависимости, которые показывают, что продукты, образовавшиеся в реакторе, дают существенный рост давления газа (порядка 0,4 атм) в интервале $-30 \dots -15$ °С.

Введение

Исследование процессов структурного изменения углеводородов под воздействием жесткого УФ-излучения важно для понимания экологических проблем атмосферной химии. Кроме того, процессы окисления и структурные изменения углеводородов играют значительную роль в современных плазмохимических технологиях переработки углеводородного сырья.

Очистка природного газа от воды и выделение тяжелых углеводородных компонентов на газоконденсатных месторождениях осуществляются с использованием низкотемпературных процессов, которые проводят как в промысловых, так и в заводских условиях [1–3]. Температурный уровень процесса при выделении из газа углеводородов C₅₊ обычно находится в диапазоне $-20 \dots -30$ °С. В то же время практически весь этан, а также более 50–60% пропана и бутанов остаются (т.е., по сути дела, теряются) в подготовленном к дальнему транспорту товарном газе. Рассматриваемый процесс в энергетическом смысле несовершенен: для выделения небольшого количества (до нескольких процентов) тяжелых компонентов и долей процента паровой влаги проводят технологические операции со всем потоком газа. Кроме того, низкотемпературный процесс имеет громоздкое аппаратное оформление, что приводит к высоким капитальным затратам. Поэтому поиск новых технологий физического воздействия на целевые компоненты в природном газе газоконденсатных месторождений,

а также разработка физико-химических методов интенсификации традиционных низкотемпературных процессов являются актуальными задачами.

Известно несколько направлений интенсификации низкотемпературной технологии: акустическое воздействие и коронный разряд для интенсификации процесса конденсации из газовой фазы, газодинамическая сепарация газа для уменьшения громоздкости и повышения надежности технологии, особенно в промысловых условиях. В настоящей статье рассматривается принципиально новое направление, основанное на проведении фотохимических процессов в потоке газа с использованием мощных источников ультрафиолетового излучения.

В последние годы окисление органических микропримесей с помощью ультрафиолетового излучения приобретает все большее значение [4]. Перспективным представляется использование таких источников ультрафиолетового (УФ) и вакуумно-ультрафиолетового (ВУФ) излучения, как эксилампы [4, 5]. В зависимости от выбора рабочей молекулы и давления рабочей смеси эксилампы позволяют получать некогерентное узкополосное излучение, что открывает новые перспективы для очистки сточных вод, различных технологических вод от микропримесей органических веществ [4, 6, 7]. Важно отметить, что уже разработаны различные формы излучателей, позволяющие осуществлять проведение ультрафиолетового облучения в проточных фотореакторах, что делает рассматриваемый процесс технологичным.

В статье приведены результаты лабораторных исследований по облучению природного пластового

газа вакуумно-ультрафиолетовым излучением (длина волны $\lambda \sim 172$ нм).

1. Экспериментальная аппаратура и методики измерений

В более ранних исследованиях [8] были проведены эксперименты по облучению природного газа ультрафиолетовым излучением $\lambda \sim 172$ нм мощностью 2 Вт при атмосферном давлении и комнатной температуре. В таблице приведены состав природного газа Мыльджинского газоконденсатного месторождения Томской области, а также результаты экспериментов.

Компонентный состав природного газа, мол. %

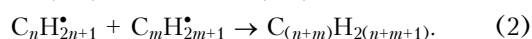
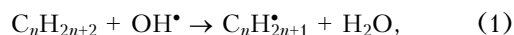
Компонент	До облучения	После облучения, Хе ₂ -эксиллампа, $\lambda \sim 172$ нм
Метан	92,38	92,52
Диоксид углерода	0,39	0,39
Этан	3,48	3,48
Вода	0,25	0,14
Пропан	2,10	2,04
<i>i</i> -Бутан	0,57	0,55
<i>n</i> -Бутан	0,52	0,52
<i>i</i> -Пентан	0,16	0,16
<i>n</i> -Пентан	0,11	0,11
C ₆₊	0,04	0,09

Примечание. Относительное изменение концентрации метана меньше погрешности хроматографа.

Как видно из компонентного состава исходного природного газа, содержание метана составляет 92,38%, углеводородов C₂ и выше – 6,98%, воды – 0,25%.

Из таблицы видно, что самые большие относительные изменения претерпевают соединения C₆₊ и H₂O, причем содержание C₆₊ увеличивается примерно в 2 раза. Концентрация паров воды уменьшается с 0,25 до 0,14 мол.% (в 1,5 раза). По абсолютному значению концентрации самое большое изменение претерпевает концентрация водяного пара ($\Delta[C_{6+}] = 0,05\%$, $\Delta[H_2O] = 0,1\%$).

Таким образом, существенными процессами при облучении ультрафиолетовым излучением являются процессы образования сложных молекул углеводородов и конверсия водяного пара. Механизм образования сложных углеводородов C₆₊ в реакциях с гидроксильными радикалами в барьерном разряде был рассмотрен ранее в [9]:



Механизм удаления воды под действием УФ-излучения из природного газа, в состав которого входит большой набор органических и неорганических газообразных компонентов, требует специального рассмотрения. Для этого было проведено численное моделирование сложной многокомпонентной смеси углеводородов C₁–C₆ с примесями углекислого газа и паров воды, находящейся под действи-

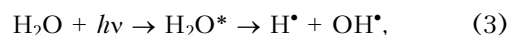
ем УФ-излучения. Начальные концентрации этих компонентов задавались в соответствии с данными таблицы.

2. Численное моделирование

Нами проводилось численное моделирование процессов конверсии углеводородов C₁–C₆ в реакторах на основе Хе₂-эксиллампы. Модель реактора включала расчет скорости образования радикалов H[•], C_nH_{2n+1}[•] и OH[•] под действием ультрафиолетового излучения, а также констант скорости элементарных процессов с участием свободных радикалов. Для расчета газофазной кинетики химических превращений компонентов природного газа была использована кинетическая схема, которая включала порядка 200 реакций.

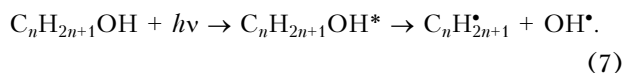
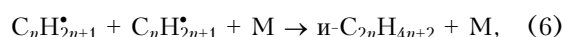
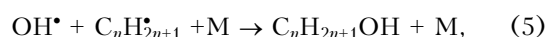
Кроме решения прямой кинетической задачи, в модели была предусмотрена возможность решения задачи анализа механизма сложной химической реакции, состоящей в выделении наиболее существенных элементарных стадий и построении иерархии процессов по заданным критериям.

Проведено численное моделирование кинетики газофазных процессов в газе, состав которого приведен в таблице, при облучении Хе₂-эксиллампой. Согласно проведенным расчетам схема процессов, приводящих к удалению молекул воды из смеси, в этом случае выглядит следующим образом. Под действием ультрафиолетового излучения в природном газе, содержащем пары воды, в основном происходит фотолиз воды с образованием высокорективных радикалов OH[•] и H[•]:



которые в дальнейшем вступают в химические реакции с углеводородами. Реакция (3) эффективно протекает при облучении излучением с длинами волн $\lambda < 190$ нм, поэтому Хе₂-эксиллампа на димерах ксенона идеально подходит для фотолиза.

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. В данной системе реакция (4) наиболее эффективно протекает с углеводородами C₃₊. Константы скорости этой реакции с C₃₊ на 2–3 порядка выше, чем константы скорости аналогичных процессов взаимодействия радикалов OH[•] с молекулами метана или этана. Поэтому, несмотря на невысокие концентрации соединений C₃–C₆ в составе природного газа, они являются основными предшественниками радика-

лов $C_n \cdot H_{2n+1}$. На следующей стадии образовавшиеся радикалы димеризуются или рекомбинируют с OH^\bullet . В результате синтезируются сложные молекулы C_{6+} изомерного строения и продукты неполного окисления углеводородов (спирты, альдегиды). На рис. 1 приведены результаты экспериментальных измерений и численного моделирования концентраций компонентов природного газа после облучения He_2 -эксилампой.

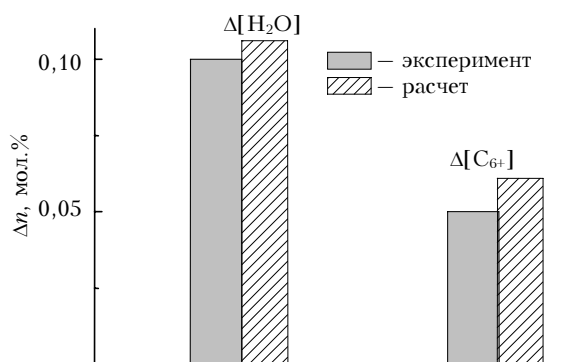


Рис. 1. Изменение концентраций компонентов природного газа после облучения He_2 -эксилампой (экспериментальные измерения и численный расчет)

3. Изменение концентрации водяного пара в природном газе

Природный газ атмосферного давления облучали УФ-излучением с насыщенным водяным паром. Эксперименты проводились в газовой кювете, выполненной из кварцевой трубы (внутренний диаметр 60 мм), закрытой с двух сторон стальными фланцами. Кварцевая трубка He_2 -эксилампы диаметром 35 мм размещалась внутри кюветы, вдоль оси трубы. После откачки газовой кюветы ее заполняли природным газом с насыщенными парами воды.

Результаты измерения концентрации водяного пара, полученные методами газовой хроматографии, показаны на рис. 2.

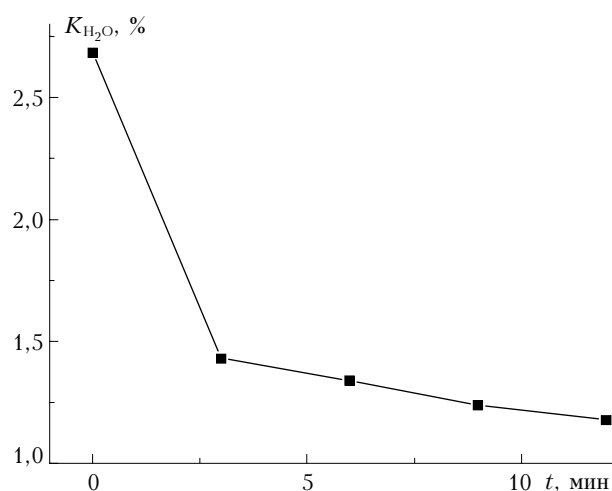


Рис. 2. Концентрация водяного пара в газе в зависимости от времени облучения

После 3-минутного облучения процентное содержание воды уменьшилось почти в 2 раза (47%), последующие облучения по 6, 9 и 12 мин дали соответственно изменение 6,3; 7,5 и 4,8 %.

4. Изменение давления в зависимости от температуры газа

Под действием УФ-излучения происходит изменение состава природного газа, которое оказывает существенное влияние на его термодинамические параметры. Для экспериментального исследования этого эффекта был разработан реактор, работающий с He_2 -эксилампой до 45 атм. Длина рабочей поверхности лампы составляла 24,5 см, плотность излучения на длине волны 172 нм — 26 мВт/см², суммарное излучение 4,4 Вт. Реактор заполнялся природным газом до 22,2 атм ($T = +22^\circ C$) и охлаждался с помощью жидкого азота до температуры $-30^\circ C$. При этом содержание паров воды в газе соответствовало данным таблицы. Динамика охлаждения для необлученного и облученного природного газа (время облучения 1 мин) приведена на рис. 3.

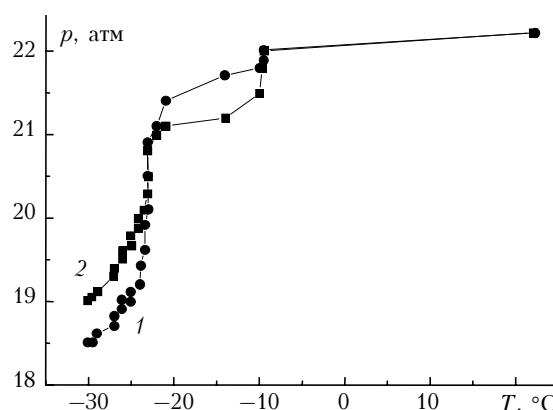


Рис. 3. Зависимости давления газа в реакторе от температуры до (1) и после (2) облучения He_2 -эксилампой

Полученные зависимости давления в реакторе от температуры показывают, что для облученных компонентов природного газа наблюдается понижение давления и затем, по мере дальнейшего понижения температур, происходит увеличение давления по сравнению с давлением необлученных компонентов. При $-30^\circ C$ избыточное давление облученного газа составляет порядка 0,4 атм. В результате имеются два характерных участка температурной зависимости давления $p(T)$ в интервалах температур от -20 до $-10^\circ C$ и от -30 до $-20^\circ C$. Хотя количественный анализ фазовых переходов в многокомпонентной смеси углеводородов с парами воды является сложной расчетной задачей, возможна следующая качественная интерпретация наблюдаемого эффекта. Результаты моделирования показывают, что под действием излучения происходит синтез димеров и спиртов. Образовавшиеся сложные молекулы углеводородов переходят в жидкую фазу и приводят к понижению давления

в результате эффективного растворения газовой компоненты в интервале от -20 до -10 °С. При дальнейшем понижении температуры начинается конденсация водяного пара, и растворимость газовой компоненты в жидких продуктах падает вследствие появления водно-спиртовой фракции в конденсате [9]. Давление газа в этих условиях должно быть выше. Это изменение давления и было зафиксировано в опыте.

Выводы

1. Показано, что под действием ультрафиолетового излучения с $\lambda \sim 172$ нм (Xe₂-эксилампа) на природный газ концентрация водяных паров в природном газе уменьшается более чем 2 раза.

2. Полученные результаты показывают, что воздействие мощного ультрафиолетового излучения в указанном выше диапазоне длин волн на природный газ с парами воды приводит к увеличению содержания тяжелых компонентов за счет направленных фотохимических процессов димеризации пропана и бутана.

3. Выявлена зависимость изменения давления от температуры для облученных и необлученных компонентов природного газа при давлении 22,2 атм, и предложена интерпретация наблюдаемого эффекта повышения давления газа при -30 °С.

1. Грещенко А.И., Истомин В.А., Кульков А.Н., Сулейманов Р.С. Сбор и промысловая подготовка газа

на северных месторождениях России. М.: ОАО «Издво «Недра»», 1999. 473 с.

2. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технологии обработки газа и конденсата. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. 596 с.

3. 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.

4. Ломаев М.И., Скакун В.С., Соснин А.Э., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В., Ерофеев М.И. Эксцил лампы – эффективные источники спонтанного УФ- и ВУФ-излучения // Успехи физ. наук. 2003. Т. 173. № 2. С. 201–217.

5. Hu W.-P., Rossi I., Corchado J.C., Truhlar D.G. Molecular modeling of combustion kinetics. The abstraction of primary and secondary hydrogens by hydroxyl radical // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 6911–6921.

6. Ломаев М.И., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В. Мощная и эффективная КгСl-эксиллампа барьерного разряда // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 1. С. 74–80.

7. Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Сулов А.И. Цепной механизм инициирования реакций окисления углеводородов в низкотемпературной плазме // Прикл. мех. и техн. физ. 1998. Т. 24. Вып. 19. С. 40–43.

8. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Середа Н.И. и др. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе // Наука и техника в газовой промышленности. 2004. № 3–4. С. 83–87.

9. Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. 508 с.

V.A. Kuvshinov, V.M. Orlovskii, E.A. Rozhdestvenskii, A.I. Suslov, V.F. Tarasenko. Variation of natural gas composition under the action of Xe₂-excilamp radiation.

In present paper the action of Xe₂-excilamp radiation ($\lambda = 172$ nm) on the phase transitions in the natural gas containing water vapors was studied in the temperature range from -30 to $+22$ °С at a gas pressure of 22,2 bar in the reactor with an active volume of 5000 cm³. Xe₂-excilamp radiation power was of 4,4 W, and irradiation time of 1 min. Determination of the gas mix composition before and after irradiation was performed using gas- and liquid chromatography technique. It has been shown, that after the gas treatment there occurs approximately double decrease in water vapour concentration and a remarkable increase in concentrations of hydrocarbons with the number of carbon atoms greater, than six (alcohols and dimers). After irradiation, the temperature dependence of the gas pressure was measured within the range from -30 to $+22$ °С and thus obtained temperature dependence was compared then with that dependence for unexposed natural gas within the same temperature range. The comparison shows two characteristic parts for both curves, which show that the products formed in the reactor result in sufficient growth of the gas pressure (about 0,4 bar) in the temperature range from -30 to -15 °С.