КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 172 НМ

Сергей Б. Алексеев, Виктор М. Орловский, Виктор А. Панарин, Алексей И. Суслов, Виктор Ф. Тарасенко (ИСЭ СО РАН)

В работе приведены результаты исследований по облучению природного пластового газа ультрафиолетовым излучением (длина волны λ~172 нм) в проточном фотореакторе (режим дросселирования).

Конверсия углеводородов и изменение концентрации водяного пара в природном газе под воздействием УФ излучения.

- Фотолиз воды протекает с образованием высокореактивных радикалов ·OH и ·H:
- $$H_2O + h\nu \rightarrow H_2O^* \rightarrow H\bullet + \bullet OH \quad (3)$$
- 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:
- $$\bullet OH + C_nH_{2n+2} \rightarrow è - \bullet C_nH_{2n+1} + H_2O \quad (4)$$
- $$\bullet OH + \bullet C_nH_{2n+1} + M \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + M \quad (5)$$
- $$\bullet C_nH_{2n+1} + \bullet C_nH_{2n+1} + M \rightarrow è - C_{2n}H_{4n+2} + M \quad (6)$$
- $$C_nH_{2n+1}OH + h\nu \rightarrow C_nH_{2n+1}OH^* \rightarrow C_nH_{2n+1}\bullet + \bullet OH \quad (7)$$
- **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 показали, что спад концентрации воды от времени проходит в два этапа – резкий спад и медленный выход на стабильный уровень. При этом зависимость быстрого спада от интенсивности не носило линейного характера, так увеличение интенсивности УФ излучения в четыре раза приводило к уменьшению времени резкого спада в два раза.

Численное моделирование показало, что 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 радикалов **·CnH2n+1**. На следующей стадии образовавшиеся радикалы димеризуются или рекомбинируют с **·OH**. **В результате синтезируются сложные молекулы C6+ изомерного строения и продукты неполного окисления углеводородов (спирты, альдегиды).** Результаты экспериментальных измерений и численного моделирования концентраций компонент природного газа после облучения Xe2-эксилампой имеют корреляцию в пределах 10 – 15 %.

Поглощение излучения с длинной волны 172 нм в природном газе.

- Исследования поглощения излучения на длине волны 172 нм в сыром газе проводились на малом реакторе. Изменение интенсивности излучения при изменении давления сырого природного газа в зазоре 33 мм фиксировалось после кварцевого окна марки КУ-2 фотоприёмником (UV POVER METER, MODEL C8026, HAMAMATSU) и приведено на Рис. 1. Кривая приведена к зазору 8 мм. Видно, что при этой геометрии мы можем рассчитывать на достаточно эффективное взаимодействие излучения с природным газом при давлениях до 80 атмосфер. **Эти опыты позволили определить геометрию испытательного стенда (фотореактор КУ-01).**

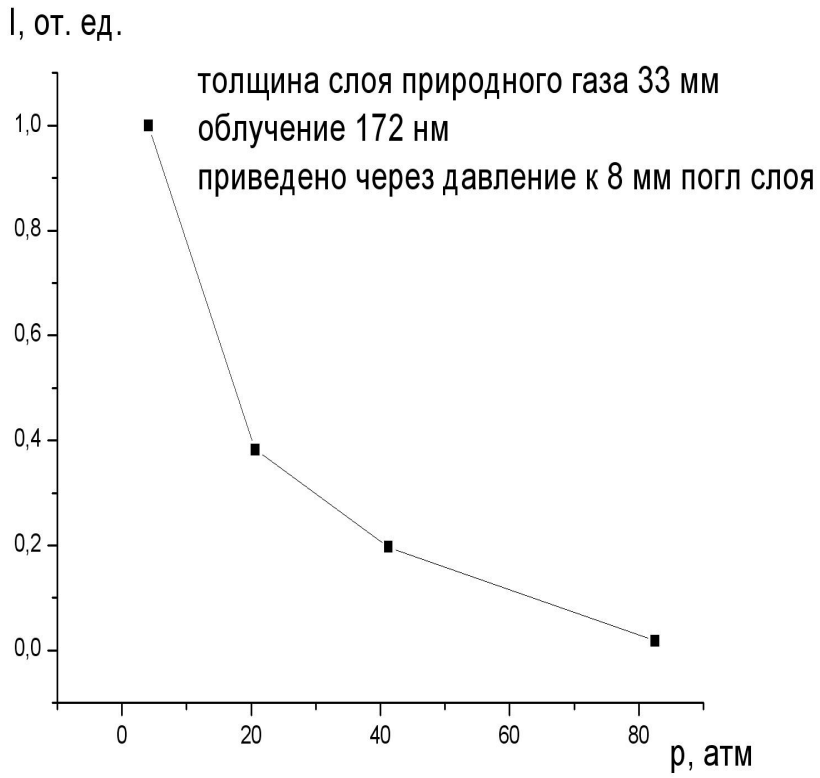

Рис. 1. Изменение интенсивности излучения от давления природного газа

Испытательный стенд и методики измерений.

- В испытательном стенде использовался проходной фотореактор КУ - 01 давлением 8 МП природного газа. В фотореакторе использовалась эксилампа с длинной волны 172 нм и суммарной мощностью 5-15 Вт.
- Испытания проходили на Мыльджинском газовом месторождении. Испытательный стенд представлен на рисунке 2

Рис. 2. Фотореактор КУ – 01

В стенде использовались вентили газовой магистрали, регулировки количества расхода газа, отбора газа и отбора конденсата. Стенд был конструктивно оборудован датчиками давления, температуры. В стенде имелись узлы фильтра очистки, сопла, сбора конденсата и рециркуляции газа, дозировки газа, отбора газа для измерения влажности, измерителя расхода газа. Схема испытаний позволяла контролировать в процессе опытов температуру и давление на входе, выходе и непосредственно в фотореакторе. Схема предусматривала возможность отбор проб для газовой хромотографии и отбор конденсата от узла сбора конденсата и рециркуляции газа через балластный сосуд в процессе работы фотореактора.В качестве измерительного средства для контроля содержания воды при испытании фотореактора использовался проточный Гигрометр “Зима”
Все данные с датчиков заводятся в блок контроля и выводятся на компьютер.

. Результаты испытаний и их интерпритация

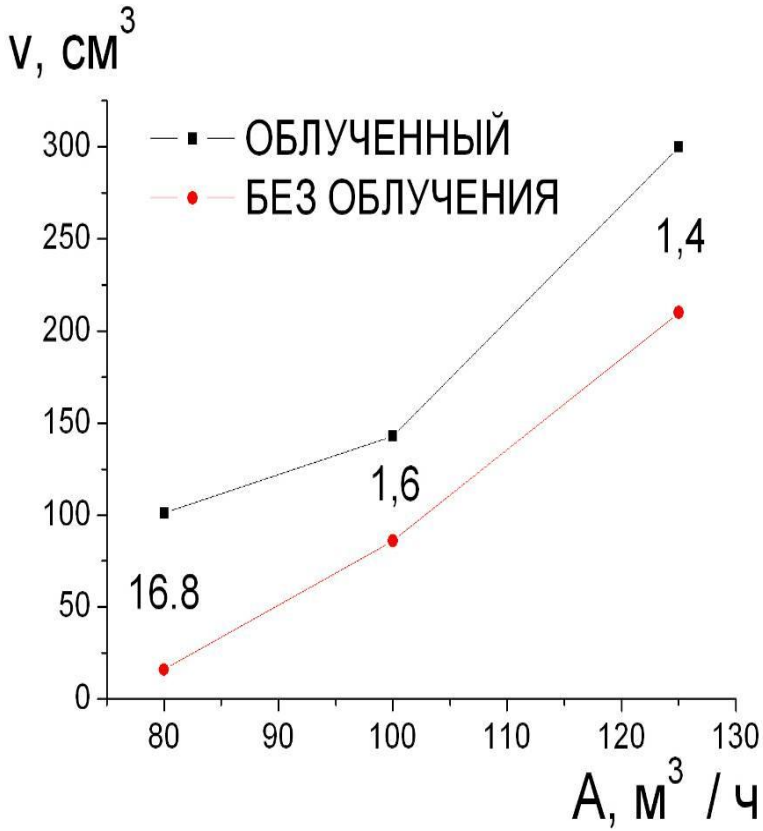

Рис.3.

- На рис. 2 приведены зависимости выхода конденсата от скорости расхода газа для **одноканального сопла (**площадь 50 мм2**)**, расположенного перед фильтром очистки.

  Из рисунка видно, что в исследуемом диапазоне расхода газа при дросселировании в случае облучения струи природного газа наблюдается увеличение выхода конденсата. Изменение точки росы в процессе опыта составило **12^{0}С**.Для опытов с расходом газа 100 и 125 м3 / ч это изменение составило **9^{0}С и 6^{0}С** соответственно. Наибольшее изменение точки росы соответствует наибольшему изменению отношения объёма выхода конденсата Максимальный выход конденсата в этих опытах составил **30см3** в минуту.

Рис. 3. Зависимость концентрации воды от времени облучения

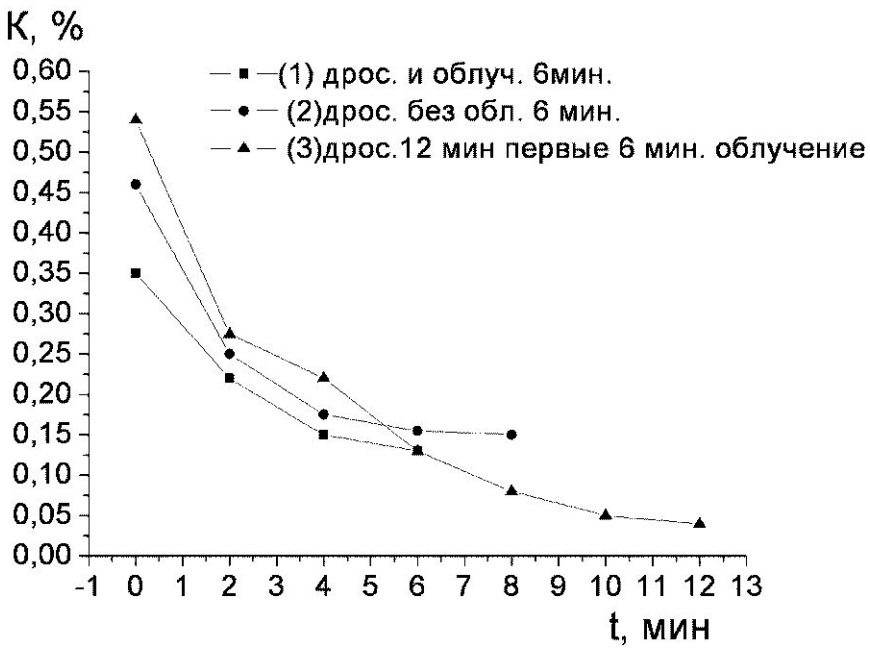

Рис. 3. Зависимость концентрации воды от времени облучения

- Следует отметить, что в этом опыте с 4-х канальным соплом мы смогли достигнуть минимальных концентраций паров воды и получить максимальный, как и в случае с одноканальным соплом выход конденсата 30 см3 в минуту. Возможно такая цикличная обработка газовой струи может стать основой технологии обработки газа.

Рис. 3. Зависимость выхода конденсата от времени работы при расходе газа 105 м3•час (кривая 1) и 125 м3•час (кривые 2 и 3) для одноканального сопла.

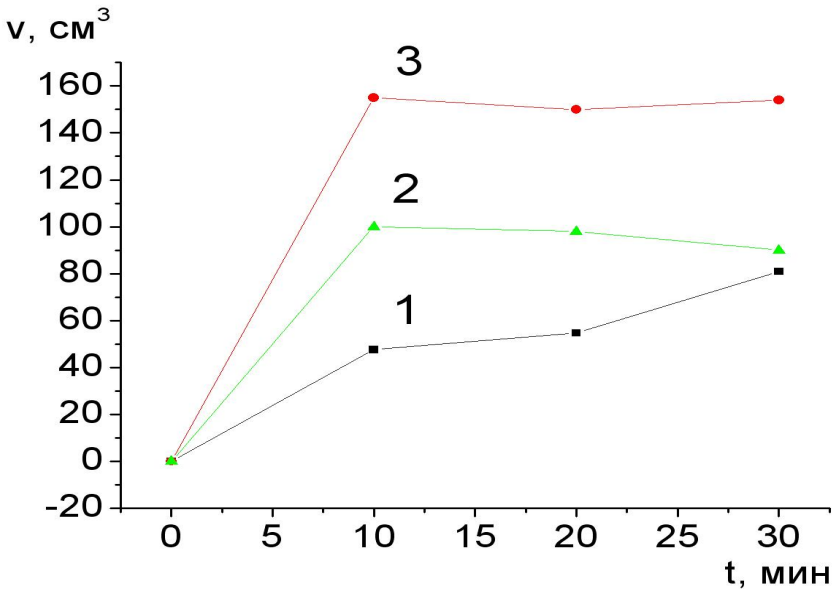

Рис. 3. Зависимость выхода конденсата от времени работы при расходе газа 105 м3•час (кривая 1) и 125 м3•час (кривые 2 и 3) для одноканального сопла.

- В этих тридцати минутных опытах отбор конденсата производился через каждые 10 минут. В опытах при расходе газа 105 м3•час (кривая 1) первые 20 минут фотореактор работал в режиме облучения и последние 10 минут без облучения. В этих опытах наблюдается увеличение выхода конденсата на последнем этапе. Возможно имеет место эффект цикличной обработки газовой струи отмеченный ранее в работе [9].
- Анализ хромотограмм для этой кривой отмечает увеличения выхода компонент С7 и выше.
- В опытах 30 минутных испытаний при расходе газа 125 м3•час без облучения (кривая 2) и с УФ облучением (кривая 3) имеет место достаточно равномерный выход конденсата в процессе измерений и увеличение выхода конденсата в 1,6 раза. Этот результат согласуется с опытами работы [9] при шестиминутном облучении струи природного газа.

В экспериментах с **четырехканальным соплом (**площадь 8см2 4-е сопла), расположенным за фильтром, следует отметить опыты по наблюдению осушки природного газа при УФ облучении. Опыты проводились при расходе газа 100 м3•час и 40 минутном облучении дважды при отключении УФ источника через 20 минут. Эти два идентичных 40 минутных опыта дают разброс изменения выхода конденсата не хуже 5%. Во втором опыте контролировалось изменение концентрации воды, которая изменялась в процессе опыта от 218 мг/м3 до 140 мг/м3. После 20 минутного облучения концентрация воды составляла 182 мг/м3. Точка росы изменялась при этом на 8 0С. При расходе газа 104 м3•час проводился часовой опыт с облучением струи природного газа с отбором конденсата каждые 10 минут который показал, что разброс выхода конденсата был не хуже 10 %.

С **кольцевым соплом** (площадь 120×0,4 = 48 мм2) в раздельных 60 минутных опытах с облучением и без облучения струи газа с расходом 100 м3•час имеем увеличение выхода конденсата с УФ облучением в 2,8 раза. Изменение концентрации влаги в пересчете на атмосферу составило в этом случае от 260 мг/м3 до 170 мг/м3. Точка росы изменялась при этом на 7 ^{0}С.

Наилучшие результаты по осушке смогли получить с **вихревым соплом** (конструктивно это кольцевое сопло со спиральными направляющими для струи газа) в этом случае мы получили при расходе газа 100 м3•час увеличение выхода конденсата с УФ облучением в 3 раза. Изменение концентрации влаги в пересчете на атмосферу составило в этом случае от **260 мг/м3 до 100 мг/м3. Точка росы изменялась при этом на 9 ^{0}С.**

В основе технологии выделения конденсата из природного газа, в нашем случае, лежит эффект стимулированной конденсации под действием ультрафиолетового облучения, генерирующего активные центры: возбужденные частицы, ионы и радикалы. При этом происходит так называемая неравновесная конденсация. При внешнем инициировании источниками ионов и радикалов рост зародышей происходит при низком давлении углеводородного пара благодаря интенсивным процессам образования кластеров, имеющих очень высокую скорость. Процесс 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. Под действием квантов излучения, как и было показано в расчетах, происходит фотолиз молекулы воды с образованием высокореактивных гидроксильных радикалов и их последующее соединение со сложными молекулами углеводородов. Осушка газа, таким образом, сопровождается самоутилизацией воды, повышением содержания сложных молекул и синтезом продуктов

5. Заключение

Показано, что воздействие мощного УФ излучения с длинной волны 172 нм на природный газ с парами воды приводит к увеличению содержания тяжелых компонентов за счет направленных фотохимических процессов димеризации пропана и бутана.

Увеличение выхода конденсата в 3 раза при расходе газа 100 м3 час и в 1,6 раз при расходе газа 125 м3 час. Изменение концентрации влаги составило, в пересчете на атмосферу, в этом случае от 260 мг на м3 до100 мг на м3 . Точка росы изменилась при этом на 9 ^{0}С

Показано, что два идентичных 40-ка минутных опыта дают разброс изменения выхода конденсата не хуже 5%, а часовой опыт с отбором газа каждые 10 минут показывает изменение выхода не хуже 10%.