

Осушка природного газа и фотолиз метанола в проточных фотореакторах на основе Xe_2 - и KrCl -эксиламп

Соснин Э.А., Ерофеев М.В.

**Институт сильноточной электроники СО РАН,
Томск, e-mail: badik@loi.hcei.tsc.ru**

План презентации

1. Введение

1.1. Что такое эксилампы?

1.2. Возможности эксиламп для фотохимии

1.3. Задачи, решавшиеся в рамках данной работы. Ключевая реакция

2. Решение задачи 1 о разложении метанола

2.1. Экспериментальная аппаратура и методики исследований

2.2. Результаты эксперимента

2.3. Механизмы разложения метанола

2.4. Выводы по задаче 1

3. Решение задачи 2 о конверсии водяного пара

3.1. Экспериментальная аппаратура и методики исследований

3.2. Обсуждение результатов

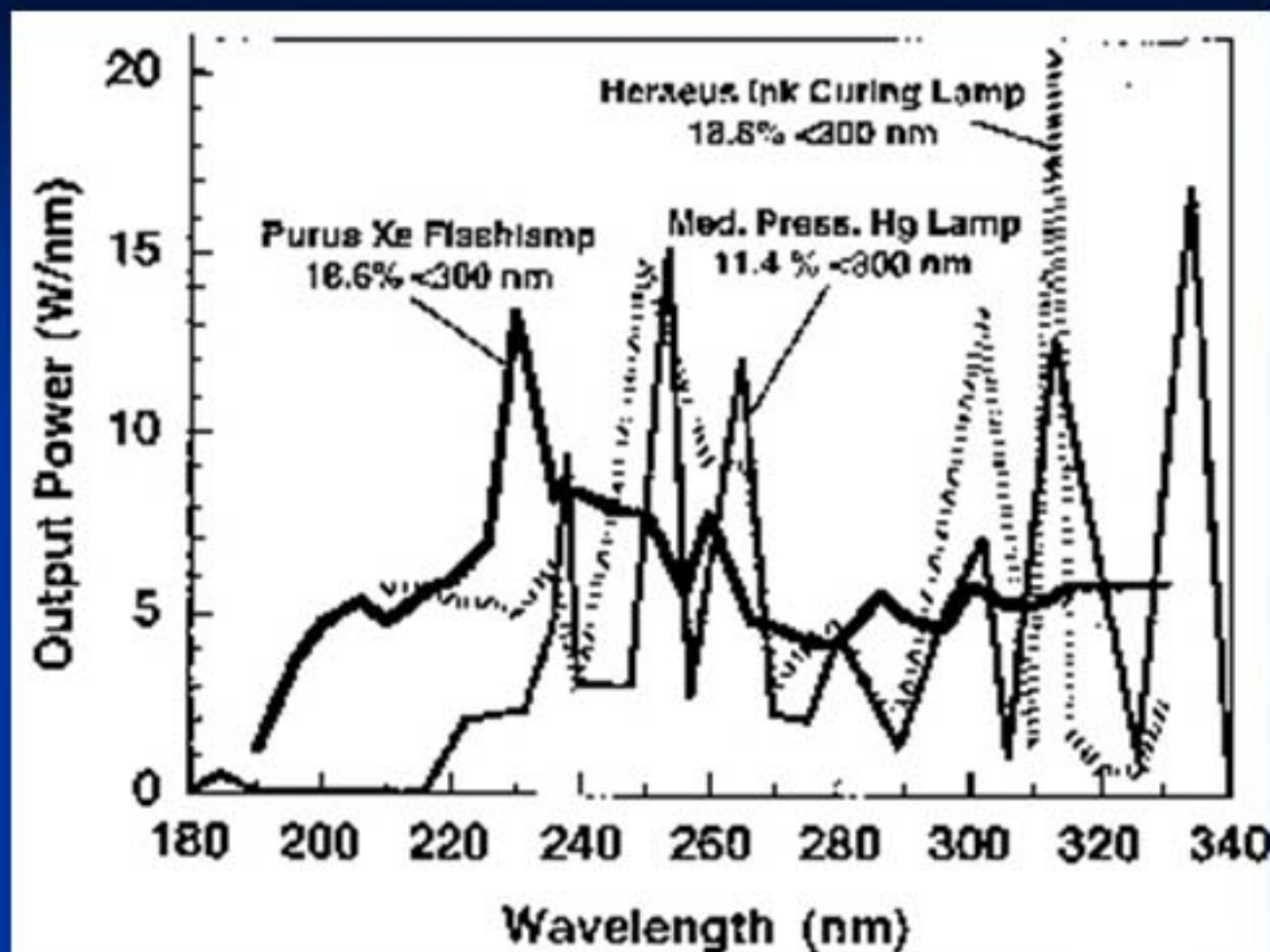
3.3. Расчетная схема удаления воды и конверсии углеводородов

3.4. Выводы по задаче 2

4. Благодарности

5. Заключение

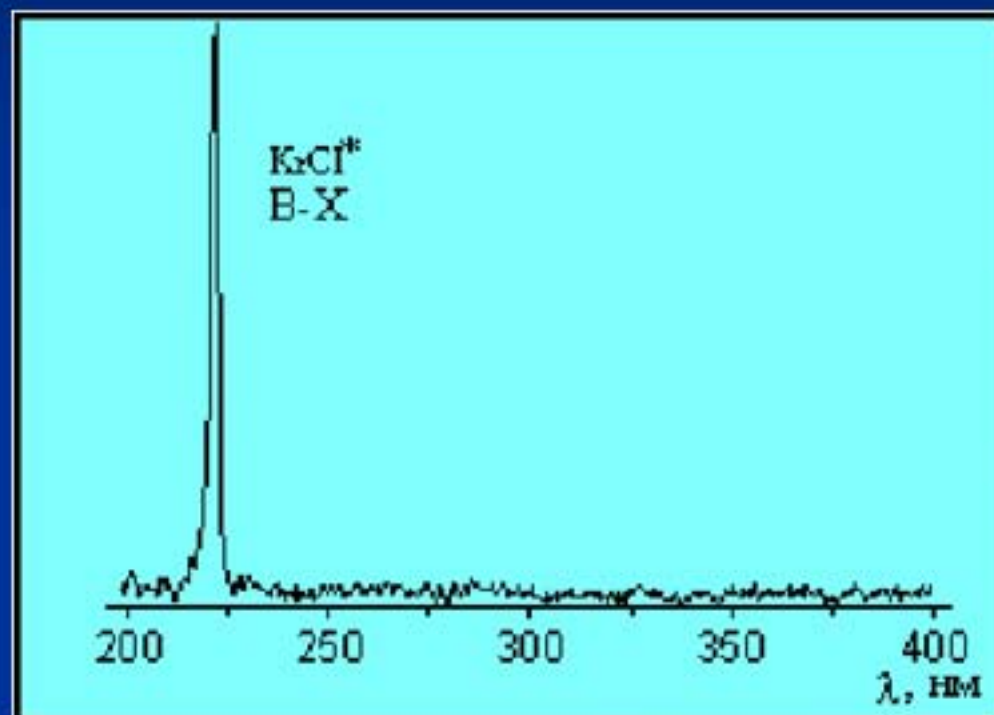
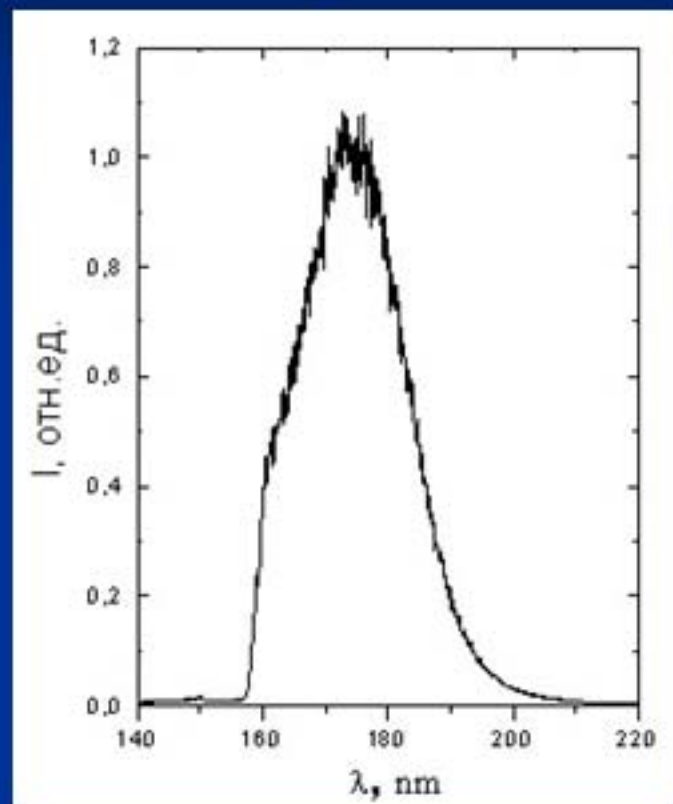
Что такое эксилампа?



- ✓ **Эксилампы являются подклассом разрядных ламп, излучающих за счет распада эксимерных и эксиплексных молекул**

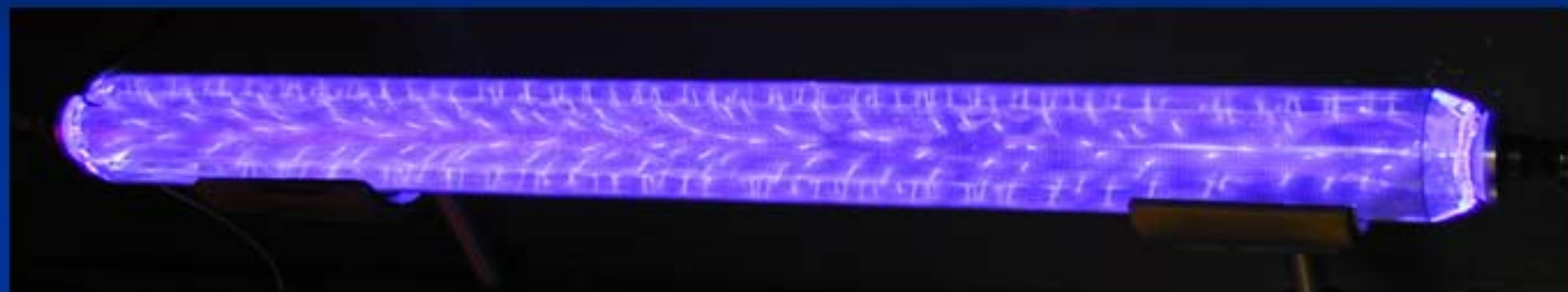
Спектры

эксиламп, использованных в настоящей работе



- ✓ Слева дан спектр эксилампы на димерах ксенона Xe_2^* , а справа спектр KrCl-эксилампы

Внешний вид KrCl(вверху) и Xe₂ (внизу) эксиламп в рабочем режиме

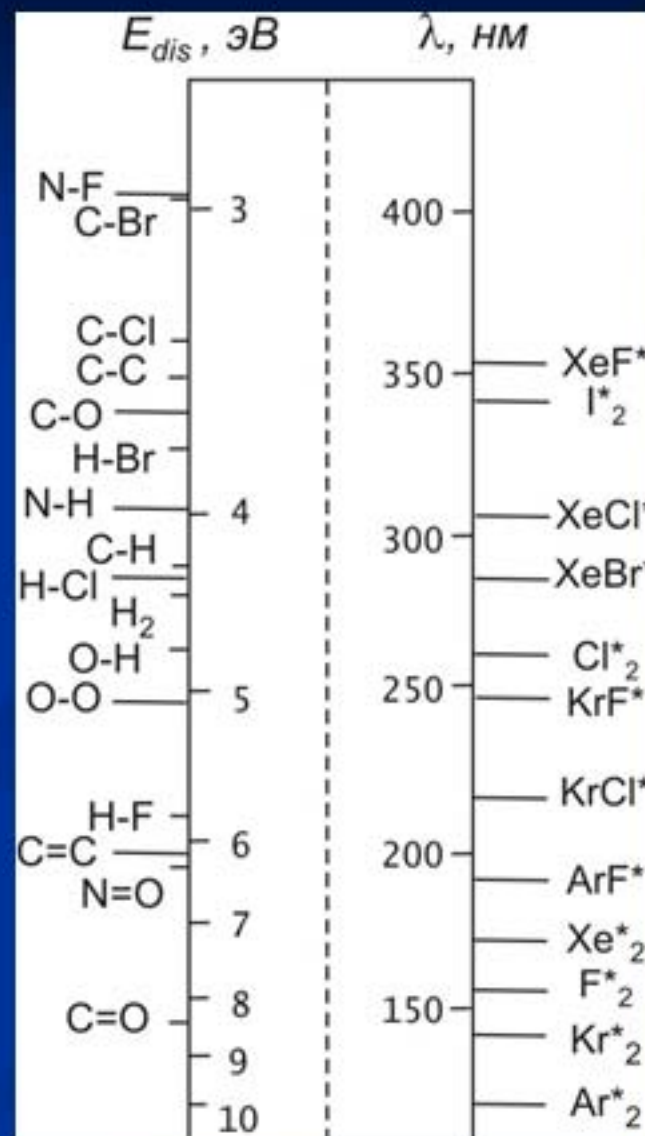


Применения эксиламп в фотохимических исследованиях

Достоинствами эксиламп с точки зрения их применения являются:

- большая энергия фотона (3.5–10 эВ),
- относительно узкая полоса излучения (до нескольких нм),
- удельная мощность излучения, достаточная для исследовательских целей (до нескольких десятков мВт/см²),
- возможность масштабирования размеров излучателя.

Кроме того, благодаря относительно слабому разогреву колбы эксиламп (что получило в литературе название – *cold lighting*) эксилампы позволяют осуществлять различные фотохимические реакции, избирательно возбуждая химические связи, что делает эксилампы перспективным источником излучения для целого ряда технологий.



Задачи, решавшиеся в рамках данной работы

Задача 1: Уменьшение концентрации метанола в водных растворах

Задача 2: Удаление воды из природного газа на промыслах

Ключевая реакция:

Под действием коротковолнового излучения на длине волны 172 нм источников вода подвергается гомолизу, образуя атомы водорода и гидроксил радикалы:



с высоким квантовым выходом 0.42. Благодаря этому, растворенная в воде токсичная органика может быть минерализована.

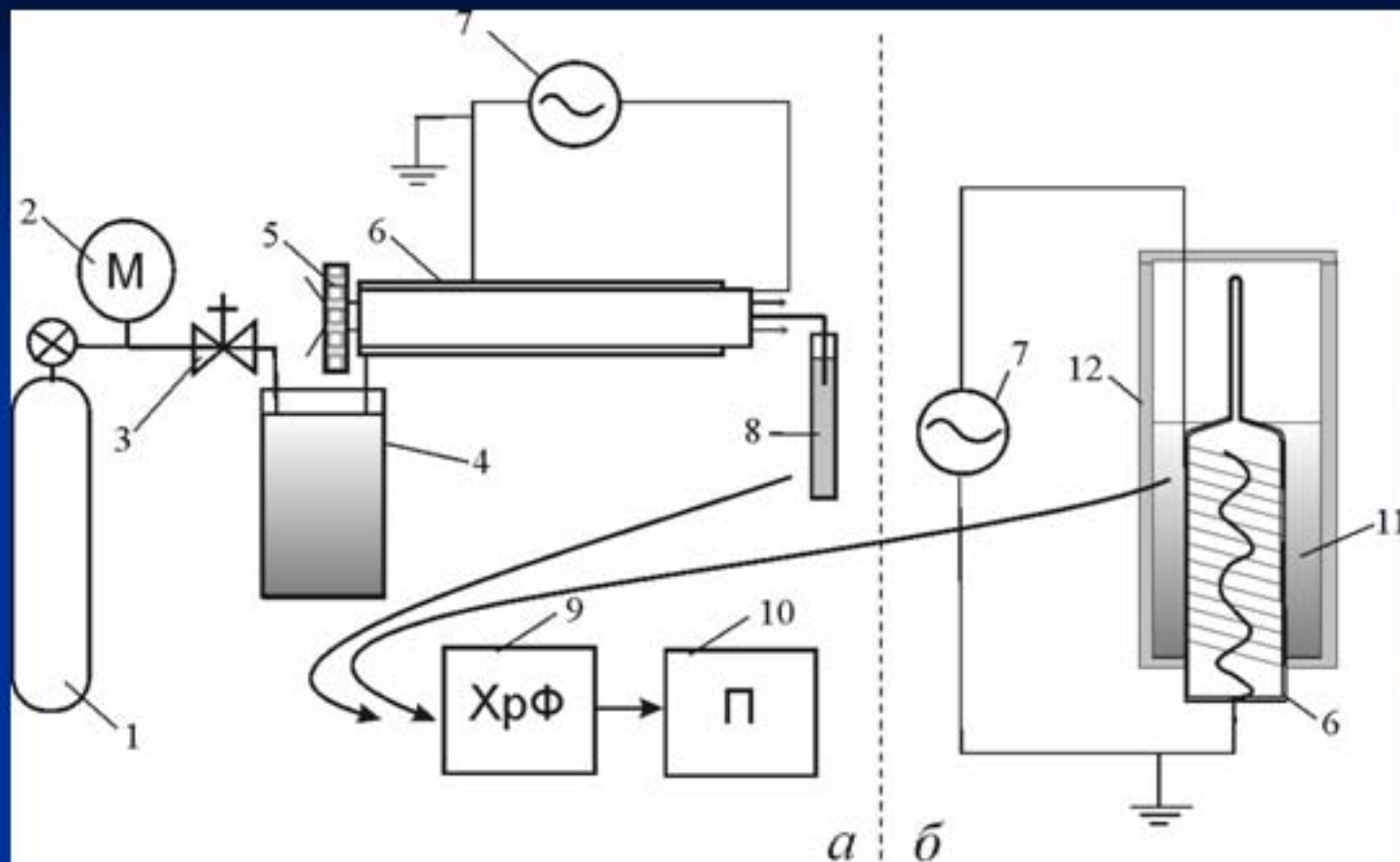
Задача 1: Удаление метанола из водных растворов

Метанол по-прежнему широко используется в нефтехимической и газовой промышленности. Известно, что при попадании в воду метанол снижает содержание в ней O_2 (вследствие окисления метанола).

Концентрация выше 4 мг/дм³ влияет на санитарный режим водоемов. При содержании 200 мг/дм³ наблюдается торможение биологической очистки сточных вод. Поэтому существующие в настоящее время биологические методы очистки не позволяют сразу перерабатывать и утилизировать технологические и сточные воды с таким повышенным содержанием метанола.

Перед нами стояла задача разложения метанола при высоких концентрациях. Наш анализ выявил, что для её решения можно использовать эксилампы.

Экспериментальная аппаратура и методики измерений

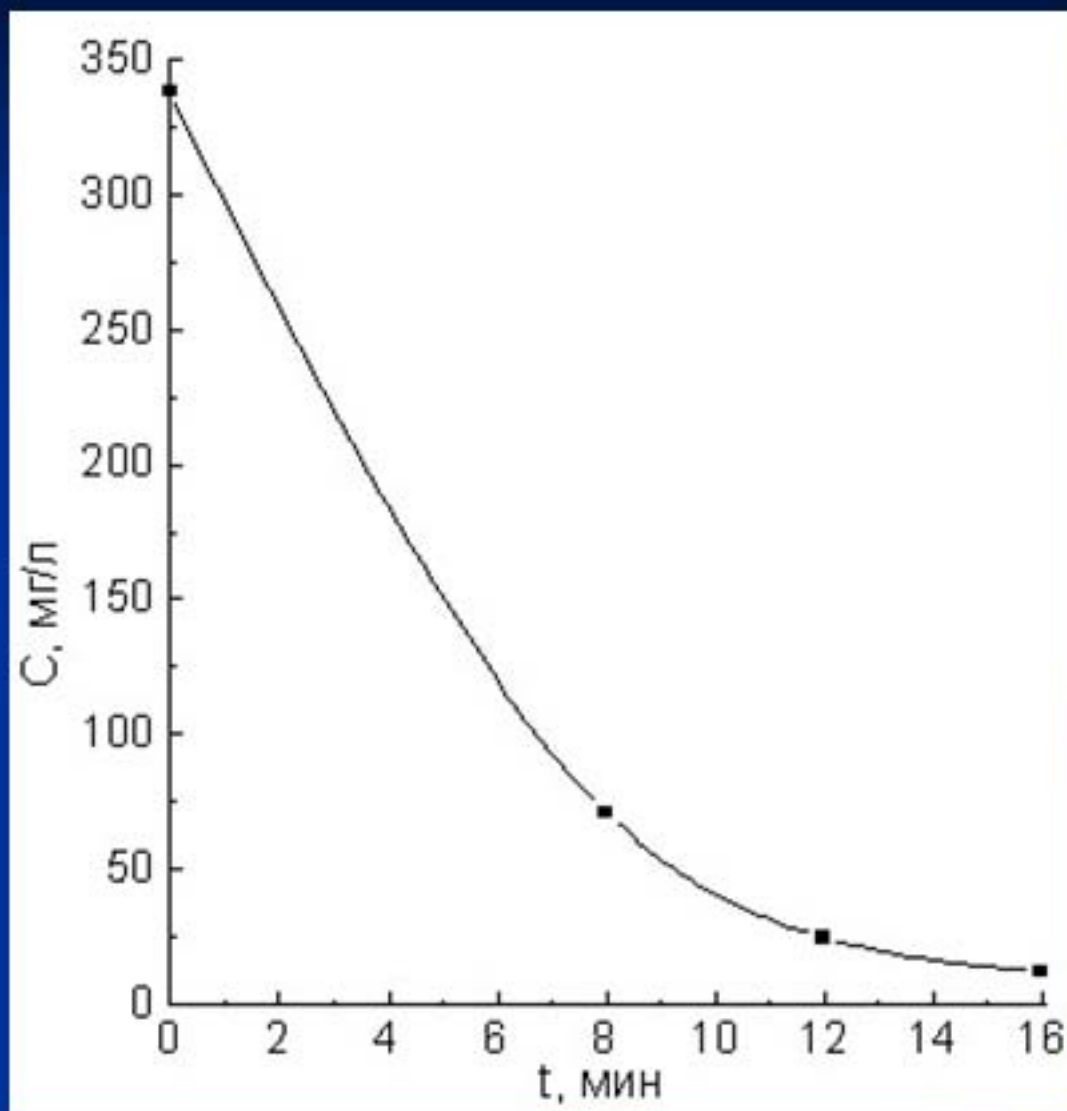


Конструкция фотореакторов на основе KrCl^- (а) и Xe_2 -эксиламп (б) барьерного разряда. 1 – баллон с гелием; 2 – манометр; 3 – вентиль; 4 – реактор; 5 – вентилятор; 6 – эксилампа; 7 – источник питания; 8 – пробосборник; 9 – хроматограф; 10 – самописец; 11 – метанол; 12 – цилиндрический реакционный сосуд.

Материалы и оборудование

- Растворы метанола различной концентрации (10-350 мг/л), а также технологический раствор, содержащий метанол и формальдегид производства «ФиКС» ОАО «ТНХЗ».
 - Двух барьерная коаксиальная KrCl-эксилампа (длина 60 см, диаметр внутренней трубки 40 мм, коэффициентом пропускания кварцевой оболочки в области 222 нм не менее 80 %, средняя излучаемая мощность лампы не менее 60 Вт.
 - Пробосборник.
 - Состав исходного и конечного водно-метанольного раствора и после ультрафиолетового облучения проводили газохроматографическим методом на хроматографе «Цвет-500» с пламенно-ионизационным детектором на кварцевой колонке (длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм), наполненной сорбентом Рокораг Т. Погрешность определения концентрации метанола газохроматографическим методом составляла ± 2.5 %.
 - Хе2-эксилампа, средняя мощность излучения на длине волны 172 нм не менее 2 Вт (что соответствует светимости ~ 20 мВт/см²)
 - Герметичный цилиндрический реакционный сосуд 13 диаметром 80 мм, в котором помещалась Хе2-эксилампа.
 - В ходе облучения раствор барботировался азотом.
- Каждый эксперимент повторялся не менее 2 раз.

Результаты эксперимента (облучение KrCl-эксилампой)



Облучение метанольных растворов KrCl-эксилампой не дало уменьшения концентрации метанола. Поэтому далее в растворы добавляли 0.01 % раствор азотной кислоты при массовом соотношении $V[\text{CH}_3\text{OH}] / V[\text{HNO}_3] = 10 / 1$.

За 16 мин облучения концентрация метанола в растворе снижается на порядок (с 338 мг/л до 14.6 мг/л). При этом концентрация азотной кислоты уменьшилась в 4 раза.

Результаты эксперимента (облучение Хе2-эксилампой)

Время облучения/ Концентрация	t = 0 мин	t = 12 мин	t = 16 мин
C [CH ₃ OH] мг/л	35	3.43	2.6
C [CH ₃ OH] мг/л	175	58.4	39.2

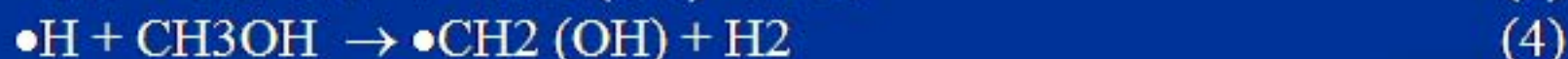
При 16 минутном облучении технологических растворов, содержащих метанол, Хе2-эксилампой ($\lambda \sim 172$ нм) концентрация метанола снизилась с 35 мг/л и 175 мг/л до 2.6 мг/л и 39.2 мг/л, соответственно (табл. вверху).

Механизмы реакций

1) **Первичные реакции:** фотолиз воды и азотной кислоты с образованием высокореактивных радикалов $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$, $\text{NO}_2\bullet$ и $\bullet\text{NO}$:



2) **Вторичные реакции** с метанолом с образованием конечных продуктов CO_2 , H_2O и NH_3 .



3) **Конечные продукты** взаимодействия муравьиной кислоты с радикалами $\bullet\text{OH}$ являются углекислый газ CO_2 и вода.

Выводы по задаче 1

1. Показано, что под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны $\lambda \sim 172$ нм (Xe₂-эксилампа) на водно-метанольный раствор в присутствии азотной кислоты (массовое соотношение метанол/азотная кислота = 10/1) концентрация метанола в водно-метанольных растворах уменьшается в 13 раз.
2. Впервые показана возможность использования излучения с длиной волны $\lambda \sim 222$ нм (KrCl-эксилампа) что снижало концентрацию метанола в водном растворе 23 раза.
3. Основными продуктами окисления метанола являются углекислый газ и вода.

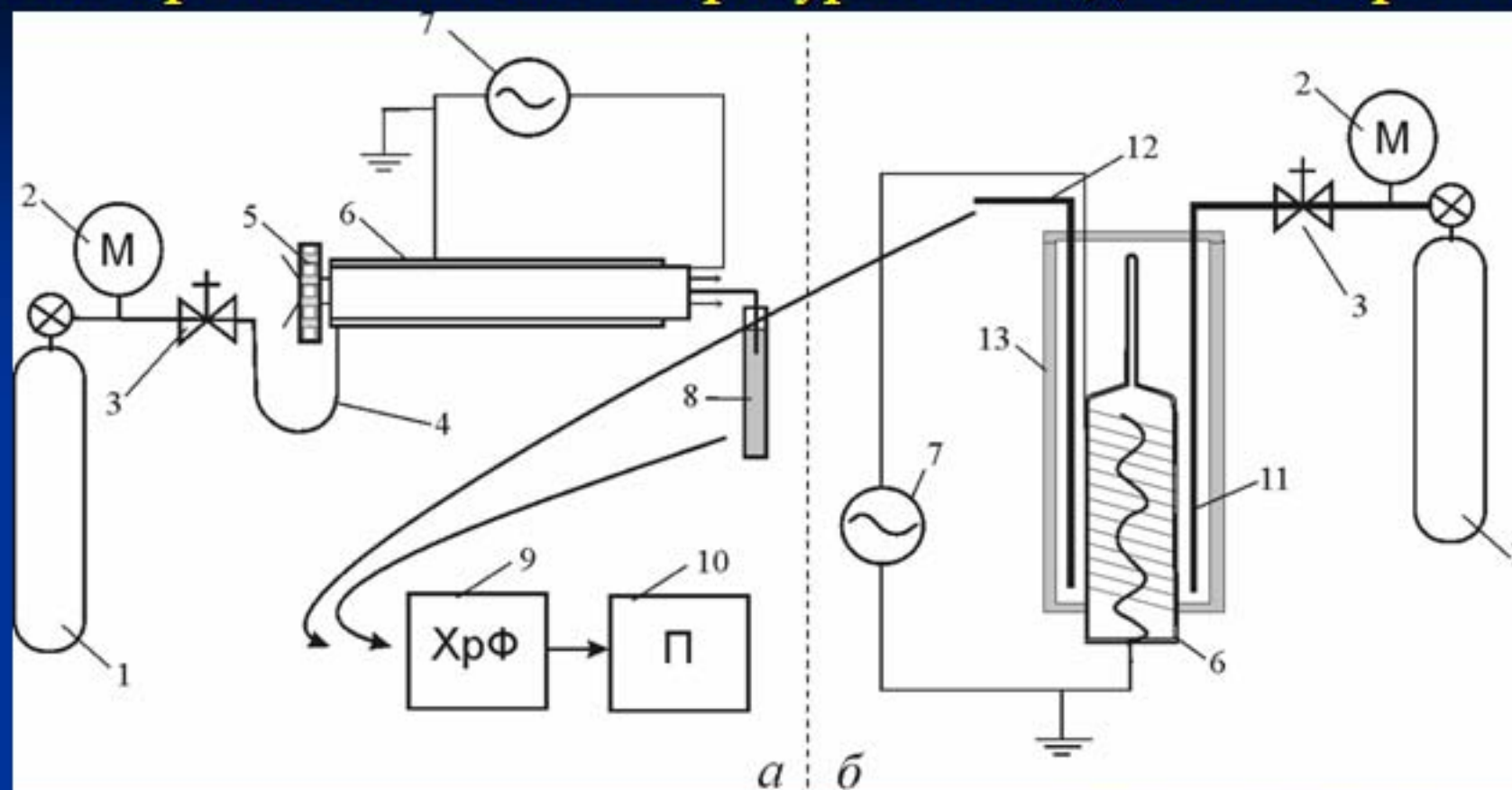
Задача 2: Удаление воды из природного газа на промыслах

Очистка природного газа от воды и выделение тяжелых углеводородных компонентов на газоконденсатных месторождениях России осуществляются с использованием низкотемпературных процессов, которые проводят как в промышленных, так и в заводских условиях. Данные процессы:

- в энергетическом смысле несовершенны;
- имеют 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 представляет актуальную задачу.

Экспериментальная аппаратура и методики измерений



Конструкция проточных фотореакторов на основе $KrCl$ - и He_2 -эксиламп барьерного разряда. 1-баллон с природным газом, 2-манометр, 3-вентиль, 4-кварцевая трубка, 5-вентилятор, 6-эксилампа, 7-источник питания, 8-пробосборник, 9-хроматограф, 10-самописец, 11, 12-трубка напуска, 13-цилиндрический сосуд.

Материалы и оборудование

Для исследования был взят природный газ Мыльджинского газоконденсатного месторождения Томской области, предоставленный ОАО «Томскгазпром». Газ под давлением в 5-7 МПа редуцировался через редуктор высокого давления, вентиль тонкой регулировки до атмосферного давления и попадал в зону облучения KrCl-или Xe2-эксилампы.

Компонентный состав исходного и полученного природного газа после ультрафиолетового облучения проводили газохроматографическим методом на хроматографе «Цвет-500» с детектором по теплопроводности на колонке (длина 3м, внутренний диаметр 3 мм), наполненной сорбентом Poropak Q. Погрешность определения компонентов природного газа газохроматографическим методом составляла $\pm 2,5 \%$.

Линейная скорость потока природного газа через фотореакторы во всех экспериментах была одинакова и составляла 0,33 л/мин, каждый эксперимент повторялся не менее 2 раз.

Компонентный состав природного газа, мол. %

Компоненты	До облучения	После облучения	
		He ₂ - эксилампа, $\lambda \sim 172$ нм	KrCl - эксилампа, $\lambda \sim 222$ нм
Метан	92,38	92,52	91,97
Диоксид углерода	0,39	0,39	0,41
Этан	3,48	3,48	3,65
Вода	0,25	0,14	0,20
Пропан	2,10	2,04	2,21
и-Бутан	0,57	0,55	0,59
н-Бутан	0,52	0,52	0,58
и-Пентан	0,16	0,16	0,20
н-Пентан	0,11	0,11	0,13
C ₆₊	0,04	0,09	0,07

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

Обсуждение результатов

1. Самые большие относительные изменения претерпевают компоненты C_6+ и H_2O . Особенно это заметно при использовании излучения He_2 -эксилампы. Содержание C_6+ в этом случае увеличивается примерно в два раза. Концентрация паров воды уменьшается с 0,25 до 0,14 мол. % (в 1,8 раза). По абсолютному значению концентрации самое большое изменение претерпевает концентрация водяного пара $\Delta[H_2O] = 0,11\%$ ($\Delta[C_6+] = 0,05\%$).

2. Механизм утяжеления углеводородов - димеризация углеводородов. Механизм хорошо изучен в плазмохимических реакторах с барьерным разрядом. Он происходит в реакциях с гидроксильными радикалами:



3. Механизм удаления воды. Удаление воды под действием УФ-излучения из природного газа, в состав которого входит большой набор органических и неорганических газообразных компонент ранее не изучался. Чтобы определить его было проведено численное моделирование сложной многокомпонентной смеси углеводородов $C_1 - C_6$ с примесями углекислого газа и паров воды, находящейся под действием He_2 -эксилампы.

Схема процесса удаления воды, согласно расчетам

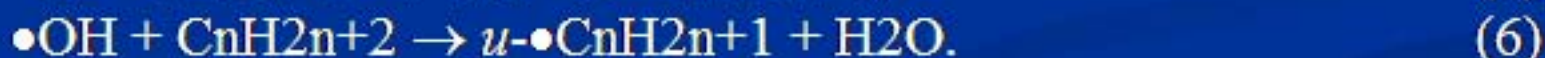
1. Фотолиз воды:



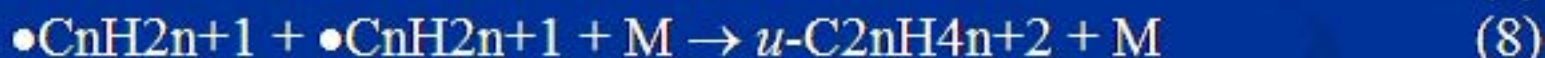
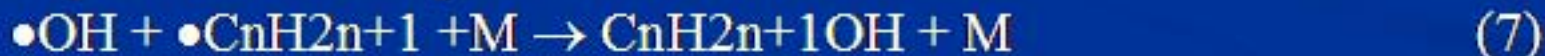
2. Конверсия образовавшихся гидроксильные радикалов в перекись водорода и H_2O :



3. Взаимодействие кислородного радикалов с органическими соединениями $\text{C}_3\text{—C}_6$ с образованием органорадикалов:



4. Рекомбинация углеводородных радикалов друг с другом или с гидроксильными радикалами:



В результате происходит синтез димеров и спиртов.

Выводы по задаче 2

1. Показано, что под действием ультрафиолетового излучения на природный газ концентрация C_{6+} возрастает в два раза. Показано, что под действием ультрафиолетового излучения Хе2-эксилампы на природный газ концентрация водяных паров в природном газе уменьшается в 1,8 раза, а при использовании KrCl-эксилампы – в 1,25 раза.
2. Полученные предварительные результаты показывают, что воздействие мощного ультрафиолетового излучения в указанном выше диапазоне длин волн на газ газоконденсатных месторождений приводит к увеличению содержания в газе тяжелых компонентов за счет направленных фотохимических процессов димеризации, прежде всего пропана и бутанов.

Выводы по задаче 2 (продолжение)

3. Более сложные фотохимические процессы реализуются из-за наличия в газе паров воды. Согласно проведенным расчетам, основными процессами, которые приводят к уменьшению содержания воды в газе из природного газа, являются реакции фотодиссоциации H_2O с последующим окислением соединений C_3-C_6 . Основными продуктами окисления алканов являются спирты и альдегиды.
4. Процесс фотооблучения природного газа в ультрафиолетовом диапазоне может быть интегрирован в процесс низкотемпературной сепарации газа для увеличения выхода тяжелых углеводородов, а для тощих газов использован как ступень предварительной осушки газа.

Благодарности

- ✓ Авторы выражают признательность коллективу лаборатории деструктивных методов переработки сырья ООО «Томскнефтехим» за техническую поддержку и сотруднику лаборатории теоретической физики Института сильноточной электроники А.И. Суслову за теоретические расчеты.
- ✓ Работа выполнена при поддержке ОАО «Томскгазпром», договор №2387/2003.

Заключение

1. Испытаны два реактора для разложения растворов органических веществ на основе коротковолновых эксиламп.
2. Впервые показано, что при воздействии на природный газ излучением с длиной волны ~ 172 нм концентрация водяных паров уменьшилась в 1.7 раза, а при использовании излучения с длиной волны ~ 222 нм в 1.3 раза.
3. Предложены схемы процессов удалению воды из природного газа. Найденный эффект может быть использован для предотвращения процессов образования кристаллогидратов при транспортировке нефти и газа по трубопроводам.
4. Продемонстрирован действие коротковолнового излучения на метанола в водном растворе с азотной кислотой. Ранее, в для разрушения метанола использовались только Хе2-эксилампы. Показано, что использование длины волны 222 нм также позволяет разрушать метанол.
5. Полученные данные могут быть использованы для конструирования промышленного фотохимического реактора для разрушения метанола в жидкой и газовой фазе.