

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПРОЦЕССЕ АДСОРБЦИОННОЙ ОСУШКИ СИЛИКАГЕЛЯМИ

УДК 661.183.7

И.Г. Ткаченко, ООО «Газпром трансгаз Краснодар» (Краснодар, РФ)

С.Г. Шапля, ООО «Газпром трансгаз Краснодар»

А.А. Шатохин, ООО «Газпром трансгаз Краснодар»

В.Г. Гераськин, ИТЦ ООО «Газпром трансгаз Краснодар» (Краснодар, РФ)

О.В. Малахова, ИТЦ ООО «Газпром трансгаз Краснодар»

И.С. Завалинская, ИТЦ ООО «Газпром трансгаз Краснодар»

Посредством анализа технической информации по балансу установки осушки газа КС «Краснодарская» и составу полученных продуктов выявлено, что в ходе адсорбционной осушки природного газа на слое силикагеля создаются условия, способствующие каталитическому превращению газообразных компонентов с образованием жидких продуктов. Предложены механизм и основные направления протекающих на слое адсорбента химических превращений углеводородов. Полученные результаты могут использоваться при постановке задачи более глубокого изучения проблемы и разработки вероятностной модели образования компонентов конденсата.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ПРИРОДНЫЙ ГАЗ, ТРАНСПОРТИРОВКА, АДСОРБЦИОННАЯ ОСУШКА, СИЛИКАГЕЛЬ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ.

В природном газе помимо метана содержатся более тяжелые углеводороды (C_{2+}), пары воды и метанола. Иногда присутствуют инертные газы – азот (N_2) и диоксид углерода (CO_2). При подаче природного газа без предварительной осушки в газотранспортной системе могут образовываться жидкости.

При транспортировке газа для бесперебойной работы газопроводов необходимо устранить возможность любой конденсации

жидкостей в процессе нормальной работы, а также при переходных режимах, т. е. при выходе на рабочий режим. Для этого газ осушают. Качественные показатели газов, подаваемых в магистральные газопроводы, определяются в соответствии с техническими условиями [1]. Для достижения качественных показателей применяют адсорбционные методы извлечения влаги из природных газов.

В 2002 г. была сдана в эксплуатацию установка подготов-

ки газа к транспорту (УПГТ) на компрессорной станции (КС) «Краснодарская» ООО «Газпром трансгаз Краснодар» экспортного газопровода «Голубой поток». На УПГТ КС «Краснодарская» была реализована комбинированная загрузка адсорбента: силикагель защитного слоя – 10 мас. % и силикагель основного слоя – 90 мас. %. Адсорберы работают по циклам «адсорбция – регенерация – охлаждение» (280 мин: 70 мин: 70 мин). Технологические параметры стадий: адсорбция – температура 20 °С, давление 6,0 МПа; регенерация – температура 280 °С, давление 5,8–6,2 МПа, охлаждение – до 20 °С [2].

Ввиду необходимости нагрева силикагеля на стадии его регенерации в ходе технологического процесса могут создаваться условия, когда адсорбент (силикагель) работает как катализатор, способствуя химическим превращениям находящихся в его слое углеводородов. Кроме



Tkachenko I.G., Gazprom Transgas Krasnodar, LLC (Krasnodar, RF)

Shablya S.G., Gazprom Transgas Krasnodar, LLC

Shatochin A.A., Gazprom Transgas Krasnodar, LLC

Geraskin V.G., Gazprom Transgas Krasnodar, LLC, Engineering and Technical Centre (Krasnodar, RF)

Malakhova O.V., Gazprom Transgas Krasnodar, LLC, Engineering and Technical Centre

Zavalinskaya I.S., Gazprom Transgas Krasnodar, LLC, Engineering and Technical Centre

Chemical transformations of natural gas in gas dehydration unit on the silica gel

By analyzing of technical information on the balance of gas dehydration unit of CS (compressor station) Krasnodarskaya and composition of the obtained products, revealed that during the absorption of natural gas dehydration on the silica gel layer, the created conditions promote the catalytic conversion of gaseous components with formation of liquid products. The mechanism and the main directions of proceeding hydrocarbons chemical transformations on the adsorbent layer are offered. The obtained results can be used for estimation of quantity and composition of the hydrocarbon condensate, formed during the absorption dehydration of natural gas.

KEY WORDS: NATURAL GAS, TRANSPORT, ADSORPTION DEHYDRATION, SILICA GEL, CHEMICAL TRANSFORMATION OF HYDROCARBONS.

того, стадия регенерации осуществляется влажным газом, содержащим C_{2+} , что способствует образованию дополнительного количества жидкого продукта – углеводородного конденсата, по свойствам и составу близкого к прямогонной бензиновой фракции. Задачей настоящего исследования является определение возможности протекания химических превращений углеводородного газа в процессе его осушки на слое адсорбента. Для этого был проведен хроматографический анализ состава влажного газа на входе УПГТ и полученного углеводородного конденсата. Анализ состава газа проводился на ГХК «Хроматэк-Кристалл 5000.1» по ГОСТ 31371.7-2008. Анализ конденсата проводился на газожидкостном хроматографическом комплексе «Хроматэк Кристалл 5000.2» по ГОСТ Р 52714-2007.

В табл. 1 приведен усредненный углеводородный состав газа на входе УПГТ КС «Краснодарская».

Как видно из представленных в табл. 1 данных, в составе влажно-

го газа содержатся компоненты до C_{10} , количество которых пропорционально снижается при увеличении длины углеродной цепи. Подлежащие идентификации количества соединений представлены алканами нормального и изомерного строения.

Согласно особенностям работы установок адсорбционной осушки [3] тяжелые углеводороды на УПГТ поглощаются силикагелем и снижают его динамическую адсорбционную емкость по воде вследствие отработки части его поверхности. Первоначально в слое сорбируются как вода, так и углеводороды. Затем углеводороды вытесняются водой и сорбируются в последующих слоях силикагеля, т. е. происходит вытеснительная десорбция, которая вызывает в дальнейшем проскок части углеводородов с осушенным газом. Однако наиболее тяжелые углеводороды C_{9+} , особенно ароматические, водой не вытесняются. К концу стадии адсорбции в порах силикагеля накапливается достаточно большое количество жидких углеводо-

родных компонентов, которые на стадии адсорбции если и подвержены химическим превращениям за счет высокого давления в аппарате, то лишь в очень небольшой степени.

Как уже отмечалось выше, стадия регенерации силикагеля осуществляется при повышенной температуре (около 280 °С). В этих условиях силикагель может проявлять некоторый уровень каталитической активности и способствует превращению парафиновых углеводородов в нафтеновые и ароматические. Кроме того, для регенерации используется не осушенный, а влажный природный газ со входа в УПГТ.

Проведенные исследования [4] показали наличие на поверхности отработанного силикагеля тяжелых углеводородов, которые не содержатся в составе природного газа. Это также свидетельствует о протекании химических превращений углеводородов в условиях осушки.

Кислотный характер силикагеля приводит к гипотезе об ионном ме-

Таблица 1. Углеводородный состав газа на входе УПГТ КС «Краснодарская», % масс.

Компонент	Метан	Этан	Пропан	<i>i</i> -бутан	<i>n</i> -бутан	<i>i</i> -пентан	<i>n</i> -пентан	Гексаны	Гептаны	Октаны	Нонаны	Деканы	Итого
Количество, % масс	97,5	0,88	0,14	0,015	0,025	0,0175	0,0177	0,025	0,014	0,012	0,0081	0,0058	98,6601

Таблица 2. Углеводородный состав конденсата УПГТ КС «Краснодарская», % масс.

Группа	Н-алканы	Изоалканы	Арены	Нафтены	Олефины	Итого
C ₂	0,084	–	–	–	–	0,084
C ₃	0,479	–	–	–	–	0,479
C ₄	1,011	0,508	–	–	0,009	1,527
C ₅	1,994	1,766	–	0,252	0,027	4,038
C ₆	4,642	4,730	2,781	6,748	0,024	18,926
C ₇	7,644	12,126	3,332	24,567	0	47,669
C ₈	1,583	4,279	1,497	6,483	0,546	14,388
C ₉	0,390	1,524	0,633	0,734	0,227	3,507
C ₁₀	0,172	1,281	0,752	0,242	0,170	2,617
C ₁₁	0,118	0,465	0,861	0,018	0	1,463
C ₁₂	0,135	0,421	0,182	0,028	0	0,766
C ₁₃	0,003	0	0	0	0	0,003
Неидентифицированные соединения						4,534
Итого	18,255	27,101	10,037	39,071	1,003	100,000

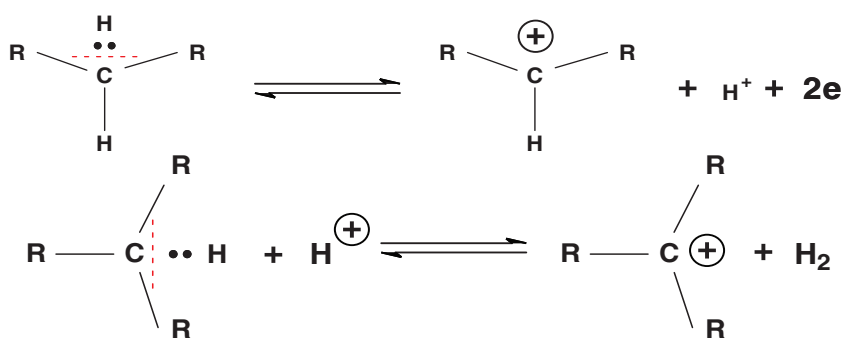
ханизме превращений углеводородов через стадию образования карбокатионов. Эта гипотеза была выдвинута американскими учеными Хансфэрдом, Гринсфельдером и Томасом [5]. Карбокатион – это положительно заряженный углеводородный ион, который можно рассматривать как продукт отщепления от молекулы алкана протона и пары электронов.

Как видно из этой схемы, при образовании карбокатиона из молекулы алкана необходимо гетеролитическое расщепление связи C–H, которое может проходить под действием протонного кислотного центра силикагеля.

Карбокатионы могут быть первичными, вторичными и третичными. Третичные карбокатионы более устойчивы, чем вторичные

и первичные, так как положительный заряд на третичном атоме углерода частично скомпенсирован смещением электронов от трех алкильных групп.

Образование карбокатиона из олефинов на поверхности силикагеля происходит при взаимодействии протона с π-электронами двойной связи. Для инициирования данного процесса достаточно даже следовых количеств олефинов. При этом последовательно протекает ряд химических превращений через стадии зарождения цепи, ее развития и обрыва. В составе углеводородного конденсата УПГТ КС «Краснодарская», как видно из табл. 2, содержится примерно 1 % олефинов, что объясняет использование данного механиз-



Направления превращений углеводородов на слое силикагеля в условиях осушки природного газа на примере н-гексана

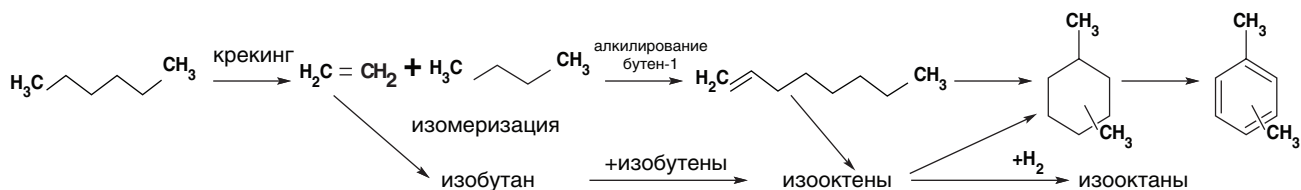
ма для объяснения химических превращений углеводородов на силикагеле в рассматриваемых условиях.

В табл. 2 представлены данные по углеводородному составу конденсата УПГТ КС «Краснодарская» с различной длиной углеводородной цепи.

Анализ состава углеводородного конденсата, полученного в процессе осушки влажного газа на УПГТ КС «Краснодарская», показывает появление в нем, в отличие от исходного газа, широкого ряда соединений, принадлежащих к различным группам углеводородов. Так, согласно данным табл. 2, количество алканов нормального строения составило около 18,25 %, изоалканов – 27,1 %, аренов – 10,04 %, нафтенов – 39,07 %, олефинов – 1,01 %. Как видно, в составе газового бензина преобладают нафтены и изоалканы, в минимальном количестве представлены олефины. По сравнению с данными по составу газа на входе УПГТ КС «Краснодарская», представленными в табл. 1, количество изоалканов в конденсате после адсорбционной осушки заметно увеличилось, появились нафтены, арены и олефины. Подавляющее большинство компонентов конденсата состоит из цепочек с количеством атомов углерода от шести до восьми, с преобладанием гептановых.

Детальный углеводородный анализ структурно-группового состава компонентов газового бензина показывает наличие компонентов, не содержащихся первоначально в составе влажного газа. Вероятные направления превращений углеводородов на слое силикагеля в исследуемых условиях осушки природного газа на УПГТ КС «Краснодарская» представлена на примере н-гексана.

Из приведенной схемы видно, что гексан крекируется с последующим алкилированием, дегидроциклизацией и дегидрированием до ароматических



углеводородов, изомеризуется на кислотных центрах катализатора с образованием промежуточных и конечных продуктов. Показанный путь превращений лишь частично отражает все многообразие продуктов, образующихся в ходе адсорбционной осушки природного газа на силикагеле.

Таким образом, на основе данных хроматографического состава газа на входе в УПГТ КС «Краснодарская» и полученного

газового бензина выявлено, что в ходе технологического процесса адсорбционной осушки природного газа на слое силикагеля протекают не только физические процессы, но и химические превращения. На стадии адсорбции за счет высокого давления процесса и на стадии регенерации за счет повышенной температуры создаются условия, способствующие каталитическому превращению газообразных компонентов

на слое силикагеля с образованием дополнительного количества жидких продуктов. Превращения протекают по классическому механизму, через стадию образования карбокатиона. При этом представители различных групп углеводородов претерпевают следующие превращения:

- алканы – изомеризацию, дегидроциклизацию и ароматизацию;
- олефины – олигомеризацию, изомеризацию, перераспределение водорода и циклизацию;
- нафтены – дегидрирование и расщепление по связям С–С;
- арены – деалкилирование, расщепление алкил-бензолов по связям С–С.

Полученные результаты указывают на протекание в ходе адсорбционной осушки природного газа на силикагеле химических превращений его компонентов и свидетельствуют о необходимости проведения более глубоких научных исследований процессов, протекающих при регенерации силикагелей. ■



ЛИТЕРАТУРА

1. СТО Газпром 089-2010. Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия.
2. Артемова И.И., Кандауров С.Ю., Бачалов И.С. и др. Деактивация силикагелей при осушке и очистке природного газа на УПГТ КС Краснодарская // Газовая промышленность. – 2010. – №12. – С. 70–73.
3. Ремизов В.В. Особенности работы установок адсорбционной осушки газа на месторождениях Крайнего Севера / В.В. Ремизов, В.Ф. Зайнуллин, Л.С. Чугунов и др. // Обз. информ. – Сер.: Подготовка и переработка газа и газового конденсата. – М.: ИРЦ ПАО Газпром, 1995. – 59 с.
4. Косулина Т.П., Альварис Я.А., Солнцева Т.А. Исследование твердых отходов нефтегазового комплекса и использование их в качестве ВМР. 1. Состав загрязнений, образующихся на силикагеле при подготовке природного газа к транспорту // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2008. – № 1. – С. 16–20.
5. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Изд-во «Техника», ТУМА ГРУПП, 2004. – 299 с.

REFERENCES

1. Gazprom Company Standard 089-2010. Natural Combustible Gas Supplied and Transported via Main Gas Pipelines. Technical Conditions.
2. Artemova I.I., Kandaurov S.Yu., Bachalov I.S., et al. Deactivation of Silica Gels when Drying and Cleaning Natural Gas at the Gas Transport Preparation Unit of the Krasnodar Gas Compressor Station // Gas Industry. – 2010. – No. 12. – P. 70–73.
3. Remizov V.V. Work Peculiarities of Gas Adsorption Dehydration Units at Extreme North Fields / V.V. Remizov, V.F. Zaynullin, L.S. Chugunov, et al. // Survey Information. – Series: Gas and Gas Condensate Preparation and Processing. – M.: Information and Advertising Center of Gazprom, PJSC, 1995. – 59 p.
4. Kosulina T.P., Alvaris Ya.A., Solntseva T.A. Research of Solid Waste of the Oil and Gas Complex and their Use as Secondary Material Resources. 1. Composition of Contaminations on Silica Gel when Preparing Natural Gas for Transport // Environment Protection in the Oil and Gas Complex. – 2008. – No. 1. – P. 16–20.
5. Ryabov V.D. Oil and Gas Chemistry. – M.: "Tekhnika" Publishing House, TUMA GROUP, 2004. – 299 p.