

Получение синтетических гидратов природного газа из льда в закрытых реакторах при термоциклировании

М.Е. Семенов, А.С. Портнягин, Е.Ю. Шиц

Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, 1, Россия
e-mail: xotoy_82@mail.ru, l.u.shitz@mail.ru

Аннотация. Способность концентрировать газ-гидратообразователь в твердую клатратную структуру и свойство самоконсервации газогидратов при отрицательных температурах (по Цельсию) положены в основу научно-технических направлений, связанных с созданием технологий хранения и транспортировки природного газа, а также утилизации попутного нефтяного газа. В настоящее время в отечественной литературе приведены только блок-схемы, на примере которых было показано, что гидратный способ хранения и транспортировки природного газа на территории России достаточно перспективен и может являться дополнением к существующим технологиям. Поэтому поиск более простого, энергосберегающего способа наработки газогидратов с целью создания альтернативной технологии хранения и транспортировки природного газа в виде гидрата является актуальным. В статье приведены результаты экспериментального изучения процесса накопления гидратов природного газа в реакторах закрытого типа из системы «лед–газ». Разрабатываемый способ предполагает получение гидратов природного газа в реакторе закрытого типа без перемешивания реагентов, а так же использование естественно-низких природных температур при термоциклировании указанной системы. В результате проведенных исследований обосновано использование термоциклирования как температурного режима для накопления гидратов природного газа в закрытых реакторах, получаемых из льда и природного газа. Установлено, что в процессе получения гидратов природного газа при отсутствии внешних динамических воздействий на реакционную систему в закрытых реакторах образуются гидраты в виде мелкодисперсного порошка белого цвета и крупнокускового гидрата, повторяющего форму используемых заготовок льда и нитевидных кристаллонараществ. Таким образом, подобранный режим термоциклирования системы «лед–природный газ» позволил получить газогидраты с высоким удельным газосодержанием. Синтетические гидраты природного газа, полученные из льда в закрытом реакторе, содержат, преимущественно, более тяжелые компоненты природного газа.

Ключевые слова: гидрат природного газа, закрытый реактор, лед, размер фракций льда, термоциклирование, удельное газосодержание.

Production of Synthetic Natural Gas Hydrates from Ice in Closed Reactors at Thermocycling

M.E. Semenov, A.S. Portnyagin, E.Yu Shitz

Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, 1, Oktyabrskaya Str., Yakutsk, 677980, Russia
e-mail: xotoy_82@mail.ru, l.u.shitz@mail.ru

Abstract. The ability to concentrate the gas into a solid clathrate structure and the self-preservation property of gas hydrates at subzero temperature are the basis for the scientific and technical directions associated with the creation of technologies for natural gas storage and transportation, as well as utilization of associated petroleum gas. At present, only the block schemes are given in the domestic literature, with the example of which it was shown that the hydrate method of natural gas storage and transportation on the territory of

СЕМЕНОВ Матвей Егорович – м.н.с.; ПОРТНЯГИН Альберт Серафимович – м.н.с.; ШИЦ Елена Юрьевна – д.т.н., доцент.

Russia is quite promising and can be an addition to existing technologies. Therefore, the search for a simpler, energy-saving method of gas hydrates synthesis in order to create an alternative technology for natural gas storage and transportation in the form of a hydrate is essential. The article presents the experimental results of natural gas hydrates accumulation in simple closed-type reactors from the «ice-gas» system based on the use of native low temperatures during thermocycling and the absence of any external dynamic influences on the reaction system. The temperature regime for the synthesis of natural gas hydrates in closed reactors is selected. It is shown that three different forms of hydrate are formed during the synthesis of natural gas hydrates from ice in the absence of external dynamic influences in closed reactors: a fine powder at the bottom of the reactor, the initial ice hemisphere forms and filaments. Hydrates of natural gas with a high specific gas content from ice hemispheres are obtained on the basis of distilled water at a selected temperature regime. It has been established that accumulation of predominantly heavy components of natural gas occurs in hydrates synthesized from ice in closed reactors, and the free volume of the reactor is enriched with methane.

Key words: natural gas hydrate, closed reactor, ice, size of ice fractions, thermocycling, specific gas content.

Введение

Газовые гидраты являются твердыми кристаллическими веществами, которые образуются при определенных термобарических условиях из двух фаз, одной из которых является: вода и/или лед и/или водяной пар, а второй – газовая фаза, состоящая из индивидуального газа-гидратообразователя или многокомпонентной смеси газов [1]. Известно [2], что из компонентов природного и попутного газов гидраты могут образовывать CH_4 (метан), C_2H_6 (этан), C_3H_8 (пропан), $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (изобутан), H_2S (сероводород), CO_2 (диоксид углерода), N_2 (азот). Углеводороды с большим размером молекул, начиная с C_5+ не образуют гидратов, что связано с ограниченными размерами полостей, в которые не вмещаются крупные молекулы газа.

С технологической точки зрения, наиболее важным свойством газогидратов является концентрирование газов в кристаллической гидратной форме, степень которой определяется удельным газосодержанием. Считается, что при идеальном заполнении гидратного каркаса молекулами метана ($\text{CH}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$) удельное газосодержание гидрата составляет $170,6 \text{ м}^3/\text{м}^3$ [3]. Степень заполнения гидратного каркаса газом-гидратообразователем, а значит степень концентрирования, зависит, в том числе, от термобарических условий получения этого соединения, поэтому, прежде всего, определяются равновесные условия гидратообразования [1–4].

Перспективность технологии хранения и транспортировки природного/попутного газа связана с наличием эффекта самоконсервации газовых гидратов – так называемое медленное разложение гидратов при отрицательных температурах, которое происходит вследствие покрытия поверхности гидрата пленкой льда, а также с возможностью искусственной консервации газогидратов [5]. Так, в частности для гидрата метана определены температурные границы «зоны аномальной консервации» [6].

По предварительным оценкам норвежских ученых [7], транспортировка природного газа в виде газогидратов может быть на 30% дешевле, чем транспортировка природного газа по магистральным трубопроводам или перевозка углеводородного сырья в сжиженном состоянии.

Известно [8], что за рубежом синтетические газогидраты получают с использованием принципа движения потоков одной из фаз или обеих в промышленных установках проточного типа, оснащенных механическим перемешивающим устройством. Так, на основе этой технологии в Японии корпорацией Mitsui Engineering & Shipbuilding создано опытное производство газогидратных гранул мощностью 5 т/сут [9]. Для получения готового продукта – газового гидрата, в опытно-промышленном производстве используется охлаждение реактора за счет холода, получаемого при регазификации сжиженного природного газа.

В реакторе проточного типа образуется суспензия, состоящая на 10 % из готового продукта, остальное – остатки реагентов. Поэтому полученная смесь-суспензия является, с технологической точки зрения, промежуточным продуктом, который необходимо подвергнуть дальнейшей переработке, т.е. выделить готовый продукт – газовый гидрат и придать ему товарный вид. Таким образом, данная технология, основанная на получении синтетических газогидратов в реакторах проточного типа, усложняется включением в технологический регламент дополнительных процессов и аппаратов им соответствующим, что влечет за собой повышение капитальных затрат, а также увеличение энергопотребления при производстве единицы продукции [10–11].

С целью частичного упрощения способа получения синтетических газогидратов, а также снижения энергетических затрат в технологическом цикле их производства становится актуальной задача получения конечного

качественного продукта с высокой степенью концентрирования газовой фазы непосредственно в самом реакторе с компенсацией теплоты фазовых переходов при гидратообразовании и поддержанием низкой температуры в процессе их накопления путем использования естественно-низких природных температур.

Целью работы является получение синтетических гидратов природного газа (ГПГ) с применением термоциклирования системы «лед – природный газ», находящейся в реакторах закрытого типа.

Материалы и методы

В качестве газа-гидратообразователя использовался природный газ (ПГ) Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ). Компонентный состав природного газа (об. %) определен методом газодсорбционной хроматографии на газовом хроматографе GC-2010 Plus ATF (Shimadzu, Япония): CH_4 – 92,89; C_2H_6 – 5,25; C_3H_8 – 1,21; $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 0,102; $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 0,12; N_2 – 0,38; CO_2 – 0,05.

Равновесное условие гидратообразования рассчитано на основании компонентного состава природного газа по методике Слоана [12] (рис. 1). В процессе получения синтетических газогидратов учитывается условие снижения давления, которое происходит по мере гидратообразования. Поэтому с понижением температуры внутри реактора на протяжении всего процесса РТ-условие должно находиться выше кривой равновесной области образования гидрата (рис. 1).

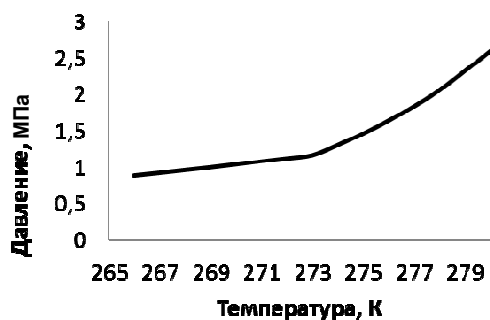


Рис. 1. Равновесное условие гидратообразования природного газа Средневилюйского ГКМ

В работе использовались 4 одинаковые камеры-реакторы объемом 1113 см³ (рис. 2).

Камера-реактор состоит из цилиндра и крышки-фланца, в которой закреплены манометр и запорный вентиль, через который подается ПГ. Охлаждение загруженных реагентами камер-реакторов производилось в инкубаторе-холодильнике SANYO MIR-254, в котором



Рис. 2. Общий вид стальной камеры-реактора объемом 1113 см³ в инкубаторе-холодильнике SANYO MIR-254

можно задавать режим термоциклирования.

С учетом геометрических параметров используемых реакторов было рассчитано максимальное количество льда, необходимое для связывания заданного объема ПГ в гидрат, равное 150 г.

Ледяные заготовки диаметром 4 см были получены замораживанием дистиллированной воды в полусферических формах объемом 10 мл. Кроме полусферических заготовок в экспериментах использовали так называемый помол льда с размером фракций 5÷20 мм.

Для подбора оптимального температурного режима получения синтетических гидратов природного газа из фракций льда применялись три вида температурного воздействия на систему (рис. 3).

Из рисунка видно, что температурный режим №1 состоит из 2 циклов нагревания/охлаждения в сутки, №2 – из 1-го цикла в сутки, №3 – из 1/2 цикла в сутки.

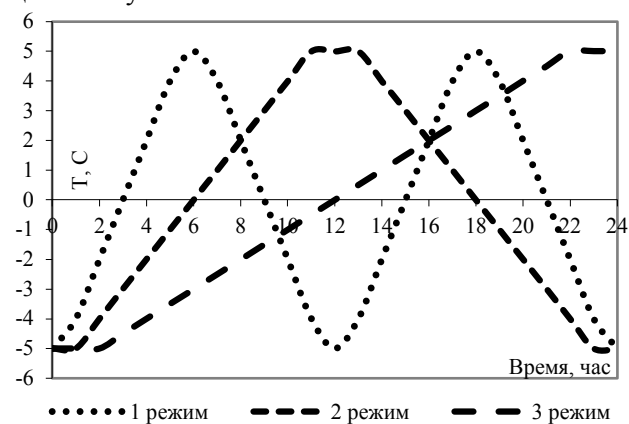


Рис. 3. Температурные режимы № 1–3 получения синтетических газогидратов из льда

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА ИЗ ЛЬДА

Непосредственно процесс получения синтетических газогидратов начинается с загрузки в предварительно охлажденную камеру-реактор определенного количества льда. Далее камеры-реакторы вакуумируются и заправляются природным газом до достижения давления 5 МПа в камере № 1. Заправленные реагентами камеры-реакторы помещаются в инкубатор-холодильник (рис. 2), где система оттаивается при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ для проверки герметичности. Программой задается один из приведенных на рис. 3 температурных циклов нагревания/охлаждения.

По окончании процесса образования газогидратов камера-реактор вскрывается непосредственно в морозильной камере. Для чего сбрасывается остаточное давление в камере, отсоединяется крышка-фланец и немедленно с помощью цифрового фотоаппарата Pentax K200D фиксируется морфология полученных кристаллогидратов. Для исследования процесса разложения и определения газосодержания полученных газогидратов насколько возможно быстро отбирается ~ 50 г образца газогидрата. Подробно использованная методика разложения гидратов приведена в работе [13]. Удельное газосодержание полученных гидратов (α , $\text{см}^3/\text{г}$) рассчитывается по соотношению измеренного объема выделившегося из гидрата газа к количеству взятой навески полученного синтетического гидрата [4].

Для определения состава полученного гидрата проводился отбор проб из свободного объема реактора газа, т.е. газа, не вошедшего в гидрат, и проб газа, полученных при разложении гидрата, т.е. вошедших в его состав.

Результаты и обсуждение

Использованный в данной работе метод получения ГПГ из различных фракций льда при термоциклировании основан на процессе получения газогидратов в статических условиях без дополнительной дозаправки реакторов газовой фазой [10]. Движущей силой этого процесса является температурный фактор, что особенно важно для разработки технологических процессов, базирующихся на использовании естественного природного охлаждения системы.

Суть способа синтеза гидратов из фракций льда заключается в термоциклировании гидратообразующей системы до достижения постоянства давления в реакторе. Поскольку интенсивное гидратообразование происходит именно при плавлении льда [14], интервал температур термоциклирования выбран с переходом через точку плавления льда от -5 до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные значений удельного газосодержания синте-

тических гидратов природного газа, полученных из льда в течение 4 суток.

Т а б л и ц а 1
Удельное газосодержание гидратов природного газа, полученных в закрытых камерах-реакторах из льда при различных температурных режимах

Температурный режим от -5 до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Фракция льда, мм	$m_{\text{гидр.}}$, г	$V_{\text{газа}}$, мл	α , $\text{см}^3/\text{г}$
1	5÷20	45	4400	98
	40	59	6300	107
2	5÷20	53	7470	141
	40	48	7050	147
3	5÷20	52	6850	132
	40	47	6530	139

Установлено, что при получении синтетических гидратов природного газа из льда на основе дистиллированной воды размер заготовок не оказывает существенного влияния на значение удельного газосодержания. Так, значения удельного газосодержания ГПГ, полученных из помола льда, составляют $141\text{ см}^3/\text{г}$ и близки к таковому для образцов синтетических гидратов, полученных из ледяных полусфер ($147\text{ см}^3/\text{г}$). Показано, что независимо от размера фракции льда, наиболее высокий уровень газонасыщенности синтетических гидратов, полученных из льда, достигается при использовании циклического температурного режима №2.

Таким образом, определен температурный режим для получения синтетических гидратов природного газа с удельным газосодержанием не менее $140\text{ см}^3/\text{г}$ в закрытых камерах-реакторах из фракций льда от 5 до 40 мм. Условиями проведения этого процесса являются: температура в диапазоне от -5 до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$; продолжительность – 96 ч, начальное давление в камере-реакторе закрытого типа – 5 МПа.

В работе [4] была отмечена следующая закономерность: при удельном газосодержании более $130\text{ см}^3/\text{г}$ гидрат сохраняет высокую стабильность, т.е. очень медленно разлагается в неравновесных условиях при отрицательных температурах. Следовательно, можно предположить, что полученные синтетические гидраты природного газа будут так же сохранять высокую стабильность своей структуры и состава при отрицательных температурах.

Во введении было показано, что в реакторах проточного типа невозможно получить газовый гидрат в виде гранул, крупных частиц, в том числе формованного продукта и т.п., т.е. готового продукта, который можно отгружать, паковать, транспортировать и хранить. Поэтому

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа компонентного состава газов, оставшихся в свободном объеме камеры-реактора, и газа, отобранного из образцов сформированных гидратов, об. %

Смесь газов	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	CO ₂	N ₂	n-C ₄ H ₁₀
Природный газ	92,89	5,25	1,21	0,102	0,0503	0,38	0,12
Газ из свободно-го объема камеры-реактора над сформированным гидратом	98,21	0,462	0,03	0	0,075	0,7633	0
Газ, выделившийся при разложении гидрата	75,56	17,557	5,129	0,294	0,158	0,976	0,331

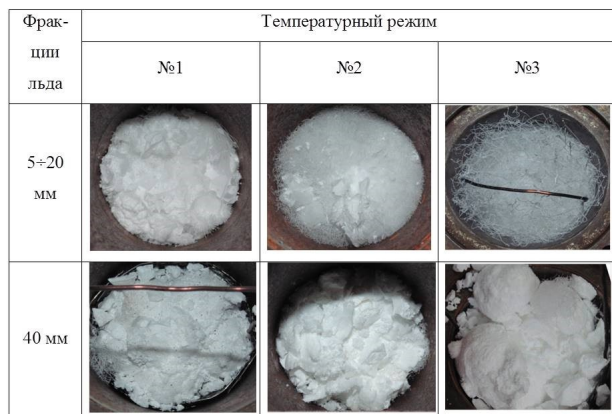


Рис. 4. Фотографии нативной структуры синтетических гидратов природного газа, полученных из различных фракций льда в камерах-реакторах закрытого типа

важным аспектом при разработке технологии получения синтетических газогидратов непосредственно в камере-реакторе является изучение особенностей их формы и структуры [10].

На рис. 4 представлены фотографии нативной формы синтетических гидратов природного газа, полученных в камерах закрытого типа, системы в которых подверглись воздействию различных температурных режимов: №1, №2 и №3.

Видно, что из помола льда с размером частиц 5–20 мм в камерах-реакторах закрытого типа во всех режимах обильно образуется и накапливается гидрат природного газа в виде снежоподобного порошка белого цвета. Однако по мере уменьшения циклов нагревания/охлаждения происходит образование нитевидных кристаллов ярко-белого цвета, имеющих направление роста вверх от поверхности льда (рис. 4, температурный режим №3).

Морфологические типы гидратов природного газа, полученные из полусферических заготовок льда, размерами в диаметре 40 мм, представлены снежоподобной массой достаточно крупных частиц с частично сохраненной изначальной формой заготовок.

При этом по мере уменьшения циклов нагревания/охлаждения температурных режимов от первого до третьего происходит разрушение большей части полусфер льда, что приводит к оседанию мелкодисперсного порошка синтетического газогидрата на дне камеры-реактора.

При получении синтетических гидратов природного газа из льда фракций 5–40 мм при отсутствии внешних механических воздействий в закрытых камерах-реакторах в основном формируются газогидраты в виде снежоподобных порошкообразных масс, кристаллов с сохраненной формой ледяных заготовок, а также тонких нитевидных кристаллов, имеющих направление роста (рис. 4).

Анализ проб природного газа над и из полученных синтетических газогидратов показал, что в состав газогидратов, преимущественно, входят метан, этан, пропан и изобутан (табл. 2). Видно, что содержание метана в газе, находящемся в свободном объеме камеры-реактора над сформированным гидратом, растет с 92,89 до 98 %. Исходя из этого, можно заключить, что в процессе гидратообразования происходит разделение метана от остальных компонентов природного газа [10].

Установлено, что в синтетических газогидратах, полученных из заготовок льда в закрытых камерах-реакторах, происходит накопление преимущественно тяжелых компонентов ПГ, а в свободном объеме реактора большей частью накапливается метан. Показано, что в камерах-реакторах закрытого типа можно получать качественный готовый продукт – гидрат природного газа с высоким содержанием газовой фазы.

Заключение

В результате проведенных исследований разработан режим термоциклирования, который способствует формированию и накоплению в закрытых камерах-реакторах из заготовок льда, размерами от 5 до 40 мм качественного конечного продукта – синтетического гидрата природного газа.

Таким образом, показано, что исследованный метод получения синтетических гидратов природного газа из формованного льда может быть положен в основу технологии промышленного производства газовых гидратов, предполагающей использование естественных климатических условий северных регионов РФ.

Литература

1. Бык С.Ш. Газовые гидраты / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомин. М.: Химия, 1980. 296 с.

2. Дядин Ю.А. Стехиометрия клатратов / Ю.А. Дядин, И.В. Бондарюк, Л.С. Аладко // Журнал структурной химии. 1995. Т. 36, №6. С. 1088–1141.
3. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа / В.А. Истомин, В.Г. Квон. М.: ИРЦ Газпром, 2004. 506 с.
4. Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. М.: Газпром ВНИИ-ГАЗ, 2009. 192 с.
5. Истомин В.А. Эффект самоконсервации газовых гидратов / В.А. Истомин, В.С. Якушев, Н.А. Махонина, В.Г. Квон, Е.М. Чувиллин // Газовая промышленность. Спецвыпуск «Газовые гидраты». 2006. С. 36–46.
6. Stern L.A. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm / L.A. Stern, S.Circone, S.H. Kirby, W.B. Durham // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 1756–1762.
7. Gudmundsson J. Hydrate non-pipeline technology / M. Mork, O. Graff // Proc. of 4 Int. conf. on gas hydrates. Japan, 19–23 May 2002. P. 997–1002.
8. Takahashi M. Development of natural gas hydrate (NGH) pellet production system by bench scale unit for transportation and storage of NGH pellet / M. Takahashi, H. Moriya, Y. Katoh, T. Iwasaki / Proc. of 6th Int. conf. on gas hydrates, Canada, 6–10 July 2008. Электр. ICGH-08/pdf/1250.pdf. 9 p.
9. Watanabe S. Demonstration project of NGH land transportation system / S. Watanabe, S. Takahashi, H. Mizubayashi, S. Murata, H. Murakami / Proc. of 6th Int. conf. on gas hydrates, Canada, 6–10 July 2008. Электр. ICGH-08/pdf/680.pdf. 8 p.
10. Якушев В.С. Современное состояние газогидратных технологий / В.Г. Квон, Ю.А. Герасимов, В.А. Истомин // Обзорная информация. М.: ИРЦ Газпром, 2008. 88 с.
11. Якушев В.С. Гидратные технологии для газификации регионов России / В.С. Якушев, В.Г. Квон, С.И. Долгаев, С.Е. Поденок, В.А. Истомин // Газовая промышленность. Спецвыпуск №640. 2009. С. 75–79.
12. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases / E.D. Sloan, C.A. Koh // CRC Press, 2008. 720 p.
13. Семенов М.Е., Шинц Е.Ю. Влияние фазового состояния и состава одного из компонентов на морфологию синтетических гидратов природного газа // Межд. научно-иссл. журнал. 2015. № 7-1 (38). С. 96–101.
14. Stern L.A. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice // Science. 1996. V.273, No. 5283. P. 1843–1848.

Поступила в редакцию 14.06.2017