

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

**18.03.01 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии**

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Получение бутандиола как способ переработки природного газа

Студент

Е.М. Стародубова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Шевченко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Стародубова Е.М.

Тема бакалаврской работы: Получение бутандиола как способ переработки природного газа

Научный руководитель: Шевченко Ю. Н.

Целью работы является сокращение эмиссий парниковых газов, а также снижение антропогенного воздействия на окружающую среду по средствам переработки природного газа.

Бакалаврская работа изложена на 77 листах, включает 10 таблиц, 16 рисунков, список из 41 используемых источников. Бакалаврская работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка используемых источников и приложения.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована актуальность выбранной темы.

В первом разделе рассмотрен теоретический анализ и литературный обзор в области применения природного газа как сырья. Проанализированы существующие технологии и из предложенных выбран наиболее перспективный способ получения бутандиола из природного газа.

Во втором разделе рассмотрены способы очистки первичного природного газа от загрязняющих веществ, в частности, от сероводорода и меркаптанов.

В третьем разделе рассмотрены варианты оптимизации технологии переработки природного газа, особенности сверхзвукового реактора, проведён анализ сверхзвукового сопла и рассчитаны конструкционные параметры сопла для получения бутандиола.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе. В приложении представлены схемы аппаратов, для которых был произведен расчёт.

Abstract

The topic of this diploma project is «Production of butanediol as a natural gas processing method».

The aim of the work is to reduce the negative impact on the environment by reducing greenhouse gas (methane) emissions into the atmospheric air.

The bachelor's work is presented on 77 sheets, includes 10 tables, 16 figures, a list of 41 used sources. The bachelor's work consists of an introduction, three chapters, conclusion, list of sources used and appendix.

The introduction formulates the purpose and objectives of the research, justifies the relevance of the chosen topic.

The first section deals with theoretical analysis and literary review in the field of natural gas as raw materials. Existing technologies are analyzed and the most promising method of producing butanediol from natural gas is selected. The second section defines the component composition of oil sludge.

The second section describes methods of cleaning primary natural gas from pollutants, in particular, from hydrogen sulphide and mercaptans.

In the third section the options of optimization of natural gas processing technology, peculiarities of supersonic reactor are considered, analysis of supersonic nozzle is carried out and design parameters of the nozzle for butanediol production are calculated.

In conclusion, the main conclusions about the work done are presented. The appendix shows the diagrams of devices that were calculated for.

Содержание

Введение	6
1 Литературный обзор	7
1.1 Природный газ. Состав природного газа.....	7
1.2 Метан и парниковый эффект	8
1.3 Доступные технологии утилизации и переработки природного газа с последующим получением бутандиола.....	11
1.3.1 Технология переработки природного газа пиролизом метана в сверхзвуковом реакторе	13
1.3.2 Технология переработки природного газа конденсацией ацетилена с формальдегидом. Получение 1,4-бутандиола	15
1.4 Использование бутандиола на основе переработки природного газа	16
1.5 Перспективы развития переработки природного газа	18
1.6 Оформление результатов анализа	20
2 Очистка первичного газа от механических и химических загрязнений	22
2.1 Модульная установка комплексной подготовки природного и попутного нефтяного газа	22
2.2 Обоснование аппаратной части	27
2.3 Выбор адсорбента, особенности и способы регенерации	30
2.4 Конструкционный расчёт адсорбера	35
2.5 Патентный поиск адсорберов	46
2.6 Оформление результатов исследования	50
3 Оптимизация технологии получения бутандиола	51
3.1 Особенности сверхзвукового реактора	51
3.2 Сверхзвуковое сопло Лавалья	54
3.3 Конструктивный расчёт сверхзвукового сопла	57
3.4 Оформление результатов	70

Заключение	72
Список используемых источников	74

Введение

Текущее состояние переработки природного и попутного газа в Российской Федерации в 2019 г. составил 2520 млн. м³, причем доля ПНГ в общем объеме переработки постоянно растет. Исходя из выше сказанного рациональная утилизация добываемого попутного нефтяного газа (ПНГ) является одной из наиболее актуальных задач в области энерго- и ресурсосбережения. «В целях предотвращения загрязнения атмосферного воздуха выбросами вредных веществ и сокращения эмиссии парниковых газов, образующихся при сжигании попутного нефтяного газа» [4].

Проблема исследования: увеличение объёмов добываемого попутного нефтяного газа, загрязняющего атмосферный воздух парниковыми эмиссиями, образующихся при сжигании газа.

Предмет исследования: технологический процесс получения бутандиола с использованием природного газа, возникающего при добыче нефти.

Цель работы: оптимизация процесса получения бутандиола из природного газа и снижение антропогенного воздействия на атмосферный воздух в следствии сжигания природного газа на факелах.

В рамках данной цели решались следующие задачи:

1. Провести анализ объёмов образования парниковых эмиссий при сжигании природного газа.
2. Проанализировать технологический процесс производства бутандиола из природного газа.
3. Предложить техническое решение модернизации процесса.

Теоретической и методологической основой исследования являются научные труды отечественных и зарубежных ученых в области химической технологии и ресурсосбережения.

1 Литературный обзор

1.1 Природный газ. Состав природного газа

Природные газы – это газы, содержащиеся в недрах Земли, а также газы земной атмосферы. Они частично растворены в подземных и наземных водах и нефтях, сорбированы углями и некоторыми глинистыми породами. Залежи газообразных углеводородов сосредоточены на глубине 1000 м.

«Более чем на 90% состоит из углеводородов, основным углеводородом в составе природного газа является метан (90-95 %). Так же в нём содержится более тяжёлые гомологи метана - этан, пропан, бутан» [5]. Помимо углеводородной составляющей природный газ содержит не органические компоненты такие как: водород, сероводород, углекислый газ, азот и инертные газы.

Таблица 1 – Состав газовых залежей разных месторождений, об. %

Месторождение	CH ₄ , %	C ₂ H ₆ , %	C ₃ H ₈ , %	C ₄ H ₁₀ , %	N ₂ +CO ₂ , %
Уренгойское	92,50	2,78	0,65	0,56	3,51
Котелёвское	97,80	0,50	0,20	0,10	1,40
Хрестищенское	93,50	3,30	0,80	0,30	2,00
Дашавское	87,40	5,50	2,40	0,80	3,30
Шебелинское	98,80	0,07	-	-	1,10

«Большая часть нефтяных попутных газов относится к так называемым «жирным» газам, содержащим, кроме метана, тяжелые углеводороды (пропан, бутан и т. д.) в количестве 50 г/м³ и выше» [16]. Газы, состоящие преимущественно из метана и содержащие до 50 г/м³ тяжелых углеводородов, называют «сухими», или «тощими».

1.2 Метан и парниковый эффект

Метан (CH_4) – газ, относящийся к группе предельных углеводородов, малорастворимый в воде, без цвета и запаха, в два раза легче воздуха.

«В настоящее время считается общепринятым, что атмосферная оболочка нашей планеты ответственна за разогрев земной поверхности. В отсутствие парникового эффекта прогнозируемая средняя температура составила бы минус $18\text{ }^\circ\text{C}$ вместо ныне отмечаемой плюс $15\text{ }^\circ\text{C}$ » [26]. Бурное развитие промышленности привело к появлению так называемого антропогенного фактора, под влиянием которого в атмосферу выбрасываются огромные массы метана, дополнительно разогревающие Землю. Время пребывания метана в атмосфере составляет 12 лет.

«Метан относится к парниковым газам, он непрерывно выделяется в процессе метаморфизма углей, а также в ходе их добычи и переработки нефти и природного газа, при сжигании газа на факелах предприятий, а также биогенным путём. Интенсивность поглощения длинноволнового излучения Земли метаном в 21 раз выше, чем углекислым газом» [30]. Оценка показывает, что при среднем содержании метана, выделяющегося при его добыче, транспортировке и извлечении его по вкладу в парниковый эффект эквивалентно сжиганию 9 млрд. м^3 природного газа.

В анаэробных условиях (в болотах, переувлажненных почвах, кишечнике жвачных животных) метан образуется биогенно в результате жизнедеятельности некоторых микроорганизмов. Основными антропогенными источниками метана являются животноводство, рисоводство и горение биомассы. Так же метан образуется при добыче угля в шахтах, при добыче нефти, как отход химического производства.

«Метан попадает в атмосферу, как из естественных, так и из антропогенных источников» [29]. Мощность антропогенных источников в настоящее время существенно превышает мощность естественных.



Рисунок 1 – Основные антропогенные источники метана

К 2030 году ожидается увеличение общемировых выбросов метана на 9 % относительно уровня 2020 года и составит 10 220 млн. тонн.

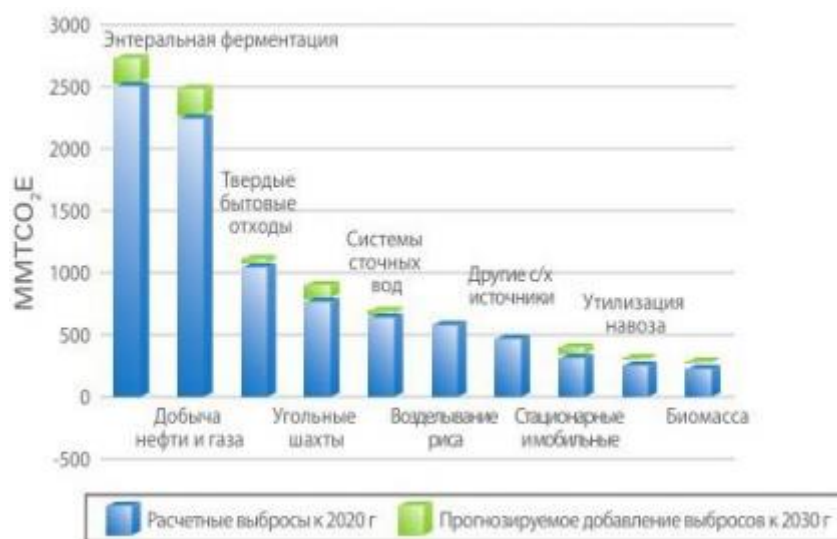


Рисунок 2 – Прогнозируемые мировые антропогенные выбросы метана к 2030 г.

Валовый выброс загрязняющих веществ от стационарных источников в 2019 году составил 3,003 тыс. тонн, что на 0,434 тыс. тонн больше, чем в

2018 году. Наибольший процент выброса приходится на нефтегазовый сектор, это объясняется тем, что при эксплуатации газораспределительных станций и газорегуляторных пунктов допускаются утечки, стравливания и выбросы природного газа.



Рисунок 3 – Структура выбросов загрязняющих веществ в атмосферу

«Неконтролируемый рост CH_4 в атмосферном воздухе может привести к серьёзным нарушениям во всех земных экосистемах, к истощению биоты, к гибели и сокращению лесов, обеднению фауны, снижению урожайности сельскохозяйственных структур» [28].

«Таким образом, чтобы снизить количество парниковых газов, поступающих в атмосферу, в частности метана, нужно использовать данный ресурс, как сырьё для получения новых полезных продуктов» [27].

1.3 Доступные технологии утилизации и переработки с последующим получением бутандиола

«Переработка природного и попутного газа, реализуемая на газоперерабатывающих производствах, включает в себя комплекс процессов первичной и химической переработки»

«Первичная переработка природного и попутного газов состоит из нескольких стадий: подготовки газов к переработке, разделения углеводородных газов, стабилизации и переработки газового конденсата для получения различных видов топлив, выделения ряда индивидуальных углеводородов, смеси природных меркаптанов и гелия» [6]. Химическая переработка представлена производством технического углерода и производством газовой серы.

Потоковые схемы процессов переработки природного и попутного газа с получением товарной продукции приведены на рисунке 2.

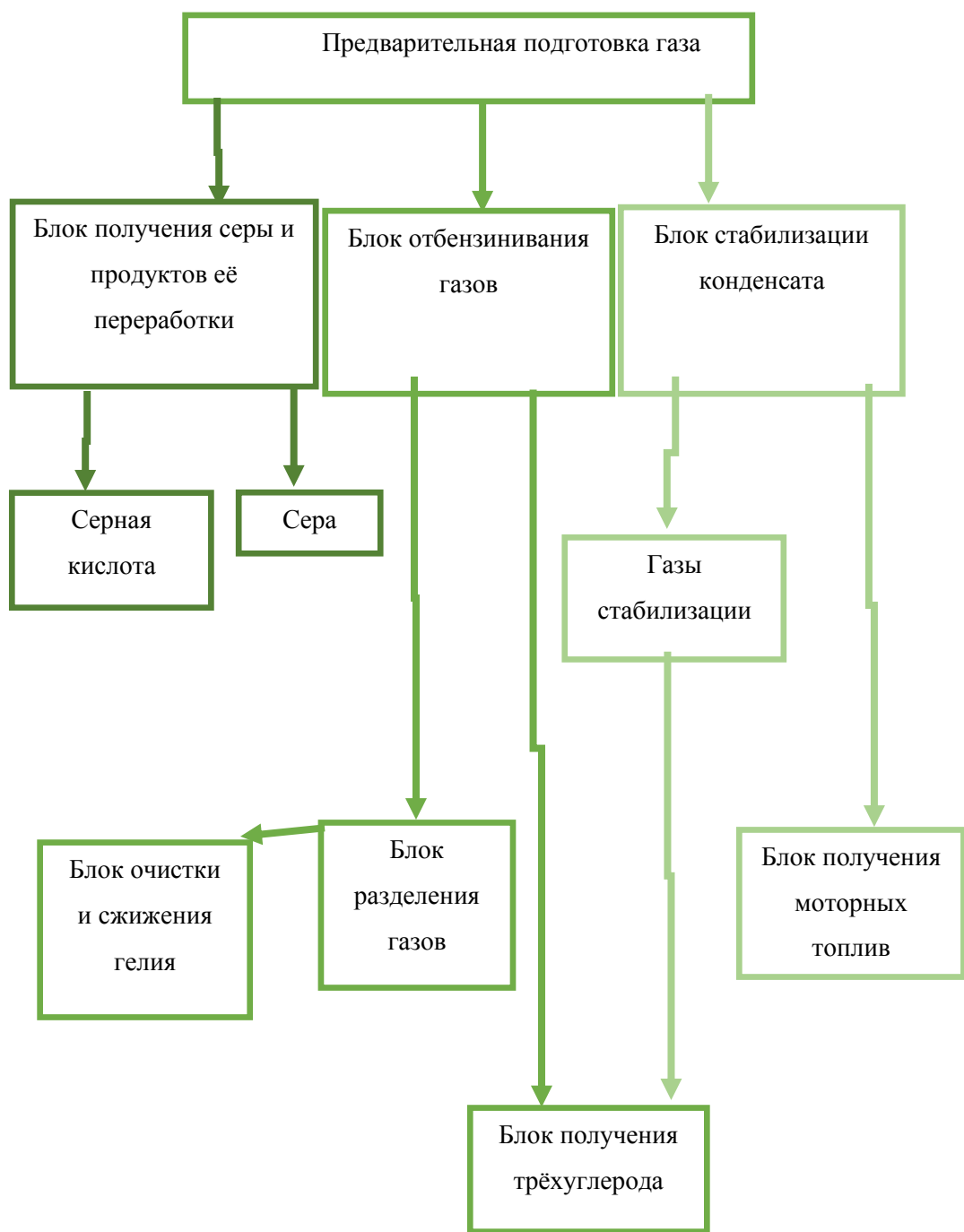
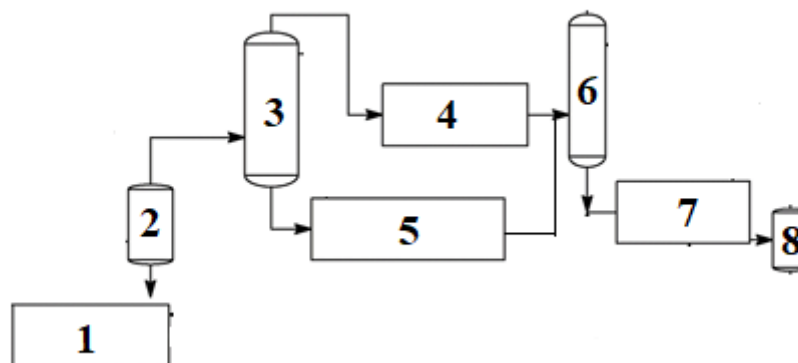


Рисунок 4 – Поточковые схемы процессов переработки природного и попутного газа

«Извлекаемый природный или отделяемый от нефти попутный газ содержит пары воды, а также мелкие частички горной породы, песка и другие твердые примеси, в состав природного и попутного газа, помимо углеводородных компонентов, входят азот, диоксид углерода, сернистые компоненты, гелий и другие компоненты» [8]. Подготовка газов к

переработке (предварительная подготовка газов) обеспечивает осушку и очистку газов от механических примесей и «кислых» компонентов.

1.3.1 Технология переработки природного газа пиролизом метана



1 – прием сырья; 2 – очистка от сероводорода и меркаптанов; 3 – сверхзвуковая реакционная зона; 4 – поток ацетилена; 5 – ёмкость с формальдегидом; 6 – реактор образования бутилендиола; 7 – реактор гидрирования бутандиола; 8 – готовый бутандиол.

Рисунок 5 – Схема процесса образования бутандиола из ацетилена и формальдегида

3 – сверхзвуковая реакционная зона, имеющая вход для метана (2) и вход для топлива (1); реакционная зона 3 генерирует технологический поток 4, содержащий ацетилен. Технологический поток 4 направляется в реактор 6, где смешивается с потоком формальдегида из ёмкости 5 для образования бутилендиола. Далее поток бутилендиола направляется в реактор гидрирования 7, где происходит образование бутандиола. Далее готовый продукт направляется в ёмкость 8.

«Непосредственно процесс получения бутандиола включает подачу природного газа, содержащего метан, в сверхзвуковой реактор для образования продукта, выходящего из реактора, содержащего ацетилен» [1]. Выходящий из реактора ацетилен подается во второй реактор. Туда же подается формальдегид. Второй реактор создаёт условия реакции, в которых

ацетилен и формальдегид реагируют с образованием второго выходящего потока, содержащего бутилендиол. Этот поток направляют в реактор гидрирования, для образования 1,4-бутандиола. Катализаторы, которые могут быть использованы для реакции формальдегида с ацетиленом: висмут, диоксид кремния и оксид алюминия. Температуры реакции составляют от 30 до 150 °С и предпочтительно от 50 до 100 °С. Давление составляет от 0,1 МПа до 2 МПа, а молярное отношение ацетилена к формальдегиду - от 0,5 до 1. Важным аспектом этого способа получения является образование формальдегида из СО и водорода, которые могут быть отделены и извлечены из выходящего потока сверхзвукового реактора. Одним из способов образования формальдегида является синтез из СО и водорода на катализаторе. Катализатор может быть металлом или комбинацией металлов на носителе. Используемые металлы включают Cr, Mn и Rb. Давление и температуру выбирают таким образом, чтобы ограничить образование метанола из формальдегида и водорода.

Преимуществами данного способа являются:

1. Большой выход продукта 1,4-бутандиола (95%).
2. Уменьшение первоначального объёма природного газа, что позволяет сократить подачу газу на факелы сжигания.
3. При проведении реакции не используются взрывоопасные токсичные катализаторы.

Крупнейшими производителями бутандиола, использующие этот метод являются: BASF (химический концерн на юго-западе Германии), DuPont (американский химический концерн), Shanxi Sanwei (китайское производство), Mitsubishi Chemical Europe, Linde. Производство бутандиола каждой из этих компаний составляет около 1,2 млн. тонн в год. Уже более 5 лет на Российском рынке отсутствует производство бутандиола, РФ полностью зависит от иностранных поставок. Единственный завод по производству бутандиола «Новочеркасский завод синтетических продуктов» был закрыт в 2006 г.

Таким образом, данный технологический процесс является наиболее надёжным и перспективным для получения бутандиола.

1.3.2 Технология переработки природного газа конденсацией ацетилен с формальдегидом. Получение 1,4-бутандиола

Первой стадией процесса является выделение ацетилен из природного газа. Способ пиролиза природного газа в ацетилен энергией электрической дуги, включающий стадии нагрева потока теплоносителя в электродуговом плазмотроне, подачи природного газа в поток теплоносителя, их смешение, последующего пиролиза природного газа при средней температуре 1650 °С и закалки образовавшихся продуктов конверсии. Полученный ацетилен направляют на следующую стадию, получение бутандиола.

Одним из способов получения бутандиола представляет собой реакцию конденсации ацетилен с формальдегидом в присутствии катализатора ацетиленида меди при температуре 90-100 °С и давлении 5-15 атм. Образующийся в результате конденсации 1,4-бутандиол (с выходом 90%) гидрируют над Ni-Ренея при 40-120 °С и давлении 6-22 атм. Выход бутандиола составляет 85%. Реакция проходит по схеме:

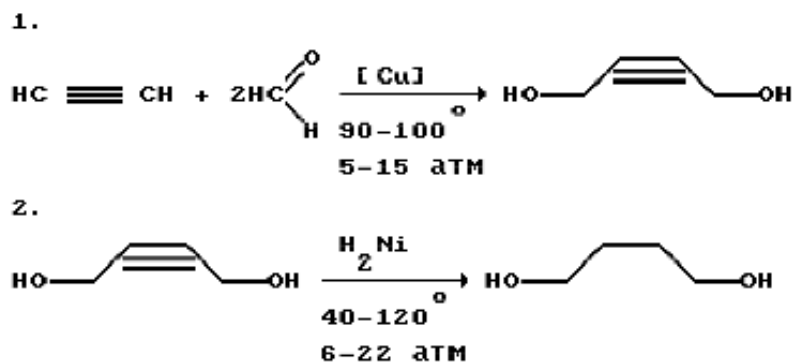


Рисунок 6 – Схема реакции образования 1,4-бутандиола

Однако, этот способ имеет ряд **недостатков**, таких как:

1. Проведение реакции в присутствии чрезвычайно взрывоопасного ацетеленида меди.
2. Дороговизна катализатора.

3. Применение реагентов, в частности, водорода при повышенной температуре (до 120 °С) и давлении (до 22 атм.) требует специальной пожарно- и взрывобезопасной аппаратуры.

1.4 Использование бутандиола на основе переработки природного газа

1,4 бутандиол нашел широкое применение во многих отраслях промышленности, наиболее распространенное применение — это:

1) электроника — 1,4 бутандиол используется в качестве как растворителя и раствора для удаления фоторезиста, обезжиривания и очистки различных электронных элементов;

2) фармацевтическая промышленность - химическое соединение используется как растворитель и средство экстракции, сырье для производства гаммабутиролактона и других производных;

3) промышленная и бытовая очистка — отличное средство снятия красок, удаления граффити, очиститель печей, автомобильные и промышленные чистящие средства;

4) агрохимическая промышленность — 1,4 бутандиол используется в качестве растворителя во время процесса синтезирования веществ;

5) как увлажняющий агент для желатина, целлофана, специальных сортов бумаги и табака;

6) в качестве сырья для производства полиэфирных тканей типа Спандекса (Эластана), полиуретанов, гаммабутиролактона, эффективных пластификаторов для термопластов.

Наиболее широкое применение 1,4 бутандиол нашел в химической промышленности.

Так, 1,4 бутандиол является сырьем для получения продуктов и полупродуктов химии и органического синтеза, которые обладают высокими реализационными свойствами.

«Около сорока пяти процентов всех объемов 1,4 бутандиола используется для получения тетрагидрофурана, который в свою очередь, является органическим растворителем, например, для поливинилхлоридов» [17]. В процессе полимеризации 1,4 бутандиола получают политетраметилэтергликоль, из которого в дальнейшем производят спандекс и эластан.

В результате переработки 1,4 бутандиола получают полибутилентерефталат, который используется в производстве:

- 1) инженерных пластиков;
- 2) химических волокон;
- 3) материалов для оборонной промышленности;
- 4) материалы для автомобильной промышленности;
- 5) материалы для компьютерной промышленности;
- 6) технические пластмассы, которые отличаются теплостойкостью,

химической стойкостью и электрическими свойствами.

Еще один получаемый продукт из 1,4 бутандиола – это гаммабутиролактон, который, в свою очередь, используется для производства группы сольвентов (2-пирролидон, N-метилпирролидон). Из которых в дальнейшем получают винилпирролидон, а при последующей полимеризации — поливинилпирролидон, они же получили широкое применение при производстве ядохимикатов, фармацевтических препаратов и в косметической промышленности.

Около девяти процентов мирового объема 1,4 бутандиола используется для создания полиуретановых систем, которые применяются в обувной, автомобильной, легкой промышленности, а также в смежных отраслях.

1.5 Перспектива утилизации природного газа

«Перспективы развития переработки природного и попутного газа основываются на повышении степени извлечения ценных компонентов,

содержащихся в природном газе, что будет способствовать развитию действующих и созданию новых газохимических производств» [23]. В результате углубления переработки газа организуется выпуск товарной продукции, востребованной как внутренним, так и внешним рынками;

Развитие переработки связано с модернизацией действующих мощностей с целью повышения качества ассортимента выпускаемой продукции, с реализацией новых проектов с использованием уже известных технологий переработки добываемого углеводородного сырья.

«Ввод дополнительных мощностей по переработке углеводородного сырья направлен на удовлетворение топливных и нефтехимических потребностей» [19]. Перспективное развитие газоперерабатывающих производств связано со многими факторами, такими как:

1) увеличение доли добычи этансодержащего газа и жидких углеводородов;

2) эффективное и рациональное использование ресурсов этана, природного газа и других легких углеводородов с целью производства газохимической продукции с высокой добавочной стоимостью;

3) разработка эффективных технологий производства высоколиквидной продукции, востребованной как на внутреннем, так и внешних рынках;

5) разработка эффективных технологий производства синтетических жидких углеводородов;

6) повышение эффективности переработки серосодержащих газов;

7) строительство новых и модернизация существующих производств олефинов, полимеров и метанола.

Развитие новых центров по переработки природного газа требует создания новых технологий переработки природного газ с высоким содержанием углеводородной фракции, создание новых конкурентоспособных производств высокой мощности, создание систем транспортировки полученных продуктов.

«Переработка природного и попутного газов, являясь сегментом нефтегазового комплекса, который оказывает негативное воздействие на природные среды за счет выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, забора воды на хозяйственно-питьевые и производственные нужды, сброса сточных вод, образования отходов производства и потребления, шумового и иных воздействий. Основным значимым экологическим аспектом являются выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух от технологических процессов основного и вспомогательного производств» [10].

Анализ статистических данных показал, что динамика воздействия предприятий по переработке газа на атмосферный воздух определяется преимущественно изменениями объемов переработки исходного сырья.

Основными источниками воздействия на атмосферный воздух при переработке углеводородного сырья являются:

- 1) дымовые трубы технологических печей;
- 2) факелы утилизации продувочных газов (продукты сгорания продувочных газов);
- 3) дымовые трубы установок сжигания производственных отходов.

Основными загрязняющими веществами являются оксид углерода, метан, оксиды азота и серы, взвешенные вещества.

Сегмент переработки природного газа относится к наиболее водоемким производствам в газовой отрасли в целом, однако объем водоотведения в поверхностные водные объекты невелик, так как основной объем потребляемой на технологические нужды воды находится в оборотной системе и превышает объем сбрасываемой воды более чем в 25 раз. К основным источникам образования сточных вод относятся:

- 1) промывка технологического оборудования;
- 2) очистка и осушка газа, регенерация теплоносителя;
- 3) регенерация и промывка фильтров, взрыхление и отмывка катионита;

4) система теплоснабжения (продувка котлов), др.

«Тенденция развития системы водопользования в переработке газа направлена на создание полностью замкнутой системы водопользования для минимизации негативного воздействия на окружающую среду» [20].

1.6 Оформление результатов анализа

1) Проанализированы существующие технологии переработки природного газа в бутандиол.

2) Проанализированы структура, объём и основные источники выбросов загрязняющих веществ (метана) в атмосферный воздух.

3) Проведён анализ использования бутандиола, как готового продукта переработки природного газа.

4) Выделены основные перспективы утилизации природного газа.

5) Была выявлена наиболее перспективная технология переработки природного газа.

2 Очистка первичного газа от механических и химических загрязнений

Природный газ, выходящий из скважин, содержит в своём составе:

1. Газовый конденсат, воду, мелкие частицы горной породы. Газ, подлежащий дальнейшей переработке, не должен содержать в себе дисперсные частицы твёрдой и жидкой фазы. Не более 350 мг жидкости на 1 м³ газа.

2. Сернистые компоненты (сероводород, меркаптан, сульфиды, сероуглерод). Такие компоненты в составе газа при сгорании образуют диоксид серы, который пагубно влияет на организм человека и вызывает коррозию аппаратуры и газопровода.

3. Диоксид углерода. Диоксид углерода снижает теплотворную способность газа, уменьшает пропускную способность газопровода, поэтому для дальнейшей переработки газа, содержание диоксида углерода не должно превышать 2-5 %.

Для разделения ценных газов от примесей используют модульные установки комплексной подготовки природного и попутного нефтяного газа.

2.1 Модульная установка комплексной подготовки природного и попутного нефтяного газа

Модульная установка комплексной подготовки газа предназначена для очистки в промышленных условиях природного или попутного нефтяного газа среднего и высокого давления от воды, сероводорода, меркаптанов и тяжелых углеводородов, с получением сухого отбензиненного газа с заданными температурами по воде и углеводородам, а также серы.

«Очистка газа последовательно предусматривает абсорбционную очистку от тяжелых углеводородов и меркаптанов, аминовую очистку от сероводорода и адсорбционную осушку» [21]. Кислый газ, получаемый при

аминовой очистке, подвергают прямому окислению с получением серы, отходящий газ рециркулируют обратно в систему. Из десорбатов, получаемых при регенерации абсорбентов, выделяют углеводородный конденсат и воду.

В состав установки входят:

- 1) узел очистки газа от капельной жидкости;
- 2) узел абсорбционной очистки от меркаптанов и тяжелых углеводородов;
- 3) узел аминовой очистки;
- 4) узел адсорбционной осушки;
- 5) узел выделения углеводородного конденсата и воды;
- 6) узел каталитического окисления сероводорода с получением серы;
- 7) система нагрева и охлаждения технологического оборудования;
- 8) трубная обвязка с комплектом запорной, регулирующей и предохранительной арматуры;
- 9) средства контрольно-измерительных приборов и автоматизации.

Сырьевой газ в смеси с рецикловым газом подают для очистки от капельной влаги в газовый сепаратор А, далее направляют в адсорбер тяжелых углеводородов и меркаптанов, заполненный слоем цеолитного адсорбента NaX, отбензиненный газ направляют на аминовую очистку. Адсорберы оснащены встроенными теплообменными элементами спирально-радиального типа для косвенного подогрева или охлаждения адсорбента. После проскока тяжелых углеводородов или меркаптанов поток сырьевого газа переключают на адсорбер, находившийся на стадии ожидания.

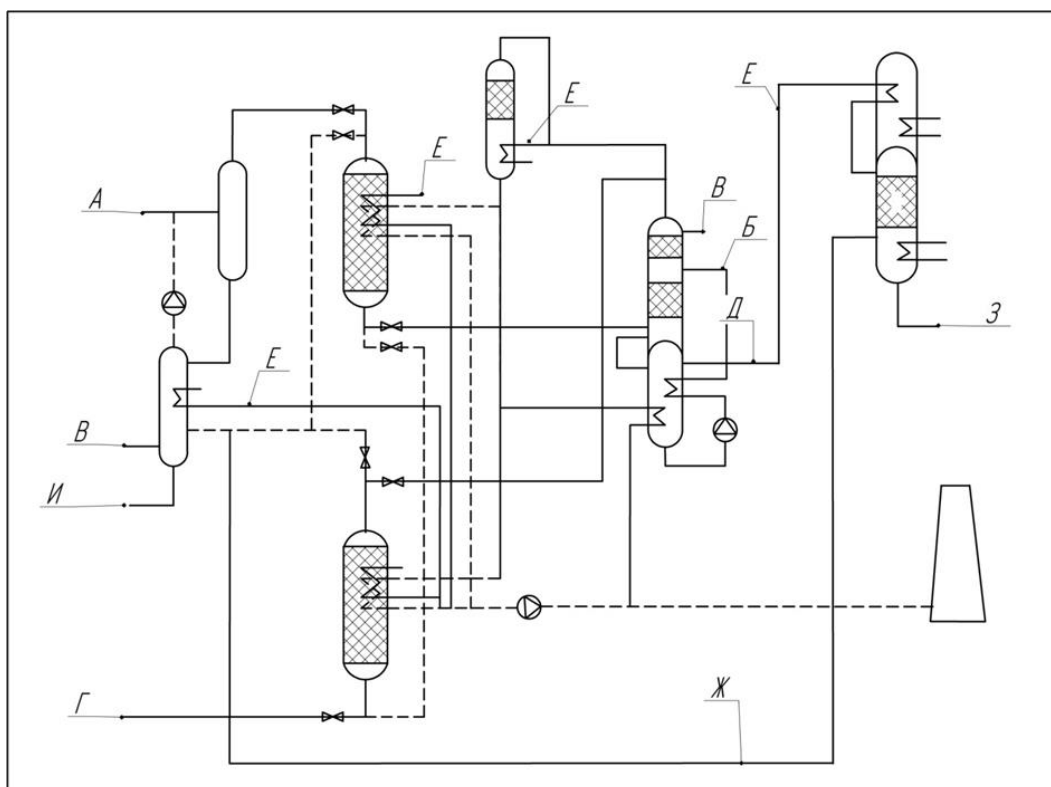


Рисунок 7 – Принципиальная технологическая схема установки комплексной подготовки природного и попутного нефтяного газа

В трехсекционном адсорбере сероводород, содержащийся в газе, очищают водным раствором метилдиэтанолamina, промывают водным конденсатом и направляют в адсорбер паров воды, заполненный цеолитным адсорбентом, подготовленный газ выводят с установки. Адсорберы также оснащены устройствами для косвенного подогрева/охлаждения адсорбента. После проскока влаги поток газа переключают на адсорбер, находившийся на стадии ожидания.

Кислый газ смешивают с воздухом, подаваемым в количестве, меньшем, чем стехиометрическое, окисляют сероводород в реакторе с неподвижным слоем катализатора до серы, отходящий газ направляют на рециркуляцию. Серу конденсируют и выводят с установки для последующего охлаждения с получением комовой серы или на гранулирование.

Регенерацию адсорбентов проводят при 235 °С подавая во внутреннее пространство встроенных теплообменных элементов адсорберов нагретый воздух, получаемый в каталитическом подогревателе воздуха, а также небольшой поток подготовленного газа (до 3% к расходу сырьевого газа) в качестве вытеснителя. Десорбат охлаждают атмосферным воздухом в холодильнике-конденсаторе, сконденсированные углеводородный (И) и водный конденсат (В) выводят с установки. Водный конденсат частично используют для промывки газа в адсорбере АД-1. Охлажденный газ газодувкой ГД-1 рециркулируют в поток сырьевого газа.

По окончании регенерации адсорберы А-1/2 и А-2/2 охлаждают продувкой атмосферным воздухом и переводят в режим ожидания. Периодически, по мере сокращения продолжительности адсорбционного цикла из-за накопления в адсорберах остаточных тяжелых углеводородов, проводят углубленную регенерацию адсорбентов путем нагрева до 200-250 °С.

Часть обессеренного газа используют в качестве топлива, где его смешивают с 4-5-ти кратным избытком воздуха, подогретого до 300-350 °С. Углеводороды топлива, окисляются в беспламенном режиме на катализаторе блочно-сотового типа до углекислого газа и воды. Суммарное содержание окислов азота и СО при этом не превышает 10 мг/м³. Подогретый воздух с температурой 750-800 °С охлаждают до 400-450°С, подогревая воздух, и направляют на нагрев адсорберов А-1/2 и А-2/2, находящихся на стадии регенерации, а также на подогрев регенерационной секции АД-1, и далее газодувкой ГД-2 выводят в дымовую трубу ТД-1.

Степень отбензинивания газа регулируют изменением режимных параметров. Глубина осушки постоянна и составляет минус 60 °С. Температуру в аппаратах поддерживают на оптимальном уровне, обеспечивающем заданную глубину очистки с помощью системы нагрева и охлаждения.

Таблица 2 – Технические данные установки комплексной подготовки природного и попутного нефтяного газа

Характеристики	Установка комплексной подготовки природного и попутного нефтяного газа
Рабочая среда	Природный и попутный нефтяной газ
Производительность по газу, тыс. нм ³ /сут	10÷400
Входное давление, МПа	до 4,0
Параметры потока газа на выходе из установки:	
Температура, °С	-10 ÷ +50
Давление, МПа	0,1 ÷ 4,0
Точка росы по воде и углеводородам, °С	до +50
Параметры потока газ на выходе из установки:	
Температура, °С	+20 ÷ +40
Давление, МПа изб	0,02 ÷ 3,9
Точка росы по воде, °С	- 60
Температура окружающей среды, °С	-60 ÷ +50

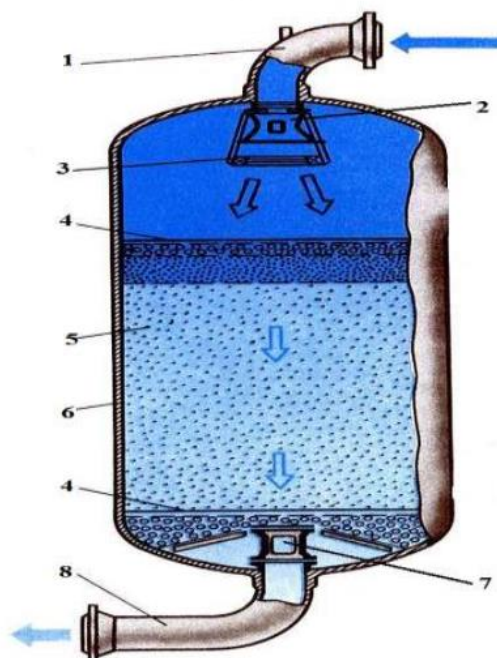
«Данная установка очистки природного газа имеет несколько важных преимуществ, таких как» [12]: комплексная подготовка природного газа и попутно нефтяного газа любого состава с очисткой от воды, тяжёлых углеводородов и меркаптанов компактность и малая металлоемкость за счет использования адсорберов современной конструкции и современных легко регенерируемых адсорбентов высокой емкости, блочно-модульная комплектация, поставка в полной заводской готовности, минимальные сроки и объемы строительно-монтажных работ, низкие капитальные вложения, минимальные эксплуатационные расходы, отсутствие огневого нагрева, высокая экологическая и промышленная безопасность.

2.2 Обоснование аппаратной части

Принципиальная технологическая схема очистки первичного природного газа включает в себя стадию очистки от сероводорода и меркаптанов. Для осуществления данной стадии очистки применяет адсорбционная очистка «жирного» газа. Адсорбер – аппарат для поглощения

поверхностным слоем (адсорбентом) растворённых или газообразных веществ, не сопровождающееся химической реакцией. Адсорберы применяются в химической промышленности для очистки сырья.

Процесс адсорбции представляет собой поглощение загрязняющих веществ твёрдым гранулированным адсорбентом. В качестве таких адсорбентов могут быть использованы: оксид алюминия, цеолиты, силикагель. Впоследствии эти адсорбенты отправляются на регенерацию и снова возвращаются в цикл.



1 – входной штуцер; 2 – фильтр; 3 – распределитель; 4 – перфорированные перегородки; 5 – слой адсорбента; 6 – корпус адсорбера; 7 – выходной фильтр; 8 – выходной фланец.

Рисунок 8 – Принципиальная схема адсорбера

Принцип работы установки: природный газ поступает в адсорбер через входной штуцер 1. Далее поток газа проходит установленный высокоэффективный фильтр 2, предназначенный для улавливания мелкодисперсных твёрдых частиц. Степень фильтрации которого составляет

0,01 мкм. Далее газовый поток распределяется распределителем 3, проходит через перфорированную перегородку 4 и адсорбируется слоем сорбента 5. При прохождении газом слоя цеолита образования из H_2S дезактивируются поглотителем. Снова проходит перфорированную перегородку и выводится из адсорбера с помощью выходного фланца 8, предварительно очищенных на фильтре 7 от мелкодисперсных частиц адсорбента. Пройдя через адсорбер газ имеет 90% степень очистки.

На сегодняшний день существует огромное количество адсорбционных аппаратов, которые зависят от объёмов потоков, которые должны быть обработаны. Основными конструктивными исполнениями являются вертикальные адсорберы, горизонтальные адсорберы, периодического и непрерывного действия, с подвижным, неподвижным и кипящим слоем адсорбента.

Для лучшей очистки первичного газа предлагается использовать адсорбер периодического действия с неподвижным слоем адсорбента. Производительность такого адсорбера составляет $10000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Аппараты периодического действия включают в себя: стадию адсорбции, стадию десорбции, сушки и охлаждения. Стадия десорбции включает в себя подачу нагретого водяного пара, а также 3% обработанного газа (вытеснителя) для очистки адсорбента и приготовить его к новому циклу адсорбции. После десорбции сорбент содержит влагу и подлежит сушке. Это происходит с помощью подаваемого горячего воздуха, который выводится через нижний штуцер. Для правильной работы адсорбера после регенерации сорбента горячим воздухом требуется его охлаждение, которое происходит с помощью подачи холодного воздуха в штуцер подачи исходного сырья. Достоинства и недостатки данного адсорбера сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Достоинства и недостатки адсорбера периодического действия с неподвижным слоем адсорбента

Достоинства	Недостатки
Высокая производительность (10000 м ³ /ч)	Малая доля адсорбента участвует в процессе очистки
Частицы сорбента не истираются	Невозможность полной автоматизации
Высокая степень очистки (90%)	Невысокая скорость подачи газа (0,25-0,3 м/с)
Простота конструкции	
Отсутствие движущихся частей	
Несложная технология изготовления, обеспечивающая повышенную ремонтпригодность	

Таким образом, наиболее надёжным и эффективным аппаратом для очистки первичного природного газа от сероводорода и меркаптанов является адсорбер периодического действия с неподвижным слоем адсорбента.

2.3 Выбор адсорбента. Способы его регенерации.

Адсорбент – это высокодисперсное искусственное или природное вещество с большой удельной поверхностью, на которой происходит адсорбция веществ из соприкасающихся с ней газов и жидкостей.

Адсорбционные методы поглощения сероводорода и меркаптанов основаны на избирательном поглощении сорбентами сернистых соединений различного типа. Для очистки многосернистых природных газов используется большое количество адсорбентов различного типа:

1. Активированный уголь марок АР-3, СКТ-1.

Активированные угли – промышленные сорбенты, состоящие из углерода. Их получают из органического сырья, например, торфа, бурового угля, дерева. Такие сорбенты имеют ряд отличительных особенностей:

пористая структура, электронейтральная поверхность, дисперсионные силы взаимодействия.

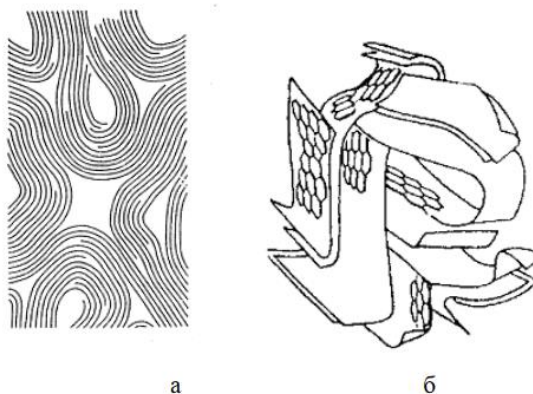


Рисунок – 9 Модели структур активированного угля: а – «пучок мятых лент»; б – «комоч мятой бумаги»

Показатели активных углей сведены в таблицу 4.

Таблица 4 – Основные характеристики активных углей

Характеристики	Показатели
Удельная поверхность, м ² /г	600 – 1700
Насыпная плотность, кг/см ³	350 – 450
Размер гранул, мм	1 – 6
Теплоёмкость сухого угля, кДЖ/(кг·К)	0,84
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,17 – 0,28
Предельный адсорбционный объём, см ³ /г	0,26 – 0,59

Способы регенерации активированных углей: нагретый инертный газ подаётся при избыточном давлении 0,3 – 0,6 Мпа и температуре 120 – 140 °С. Пары после процесса десорбции конденсируют и выделяют поглощённое вещество из конденсата.

Недостатками такого сорбента является его повышенная горючесть. На воздухе уголь окисляется, это связано с образованием пирофорных соединений железа FeS и Fe₂S₃. Это происходит в следствии сероводородных

коррозии аппаратуры. Практически все промышленные угли содержат зольные примеси, мелкодисперсные частицы золы могут задерживаться в потоке газа, проходящего адсорбцию, также это может способствовать образованию нежелательных побочных реакций, которые протекают на адсорбенте.

2. Силикагель.

Силикагель – это адсорбент, получаемый на основе кремнезёма и кремниевых кислот. Он поглощает газы и влагу всей своей поверхностью и порами. Может представлять собой не только сухой гель, но и поры, которые заполнены жидкостью, например, аквагелем или спиртогелем.

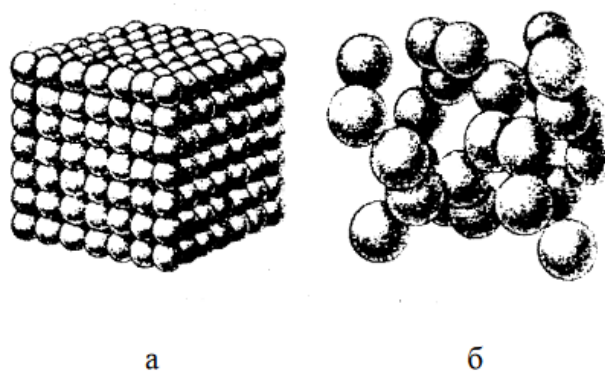


Рисунок 10 – Модели глобулярной структуры мелкопористого (а) и крупнопористого (б) силикагелей

Показатели силикагеля сведены в таблицу 5.

Таблица 5 – Основные характеристики силикагеля

Характеристики	Показатели
Насыпная плотность, кг/см ³	400 – 800
Размер гранул, мм	0,2 – 7
Теплоёмкость силикогеля, кДЖ/(кг·К)	0,92

Продолжение таблицы 5

Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,2
Предельный адсорбционный объём, см ³ /г	0,76 – 0,93

Способы регенерации: Нагревание вещества до температуры 150 – 170 °С и выдержка в течении 3 – 4 часов.

Достоинствами силикагелей является низкая горючесть, большая механическая прочность и низкие температуры регенерации (150-170 °С).

К **недостаткам** относится быстрая потеря адсорбционных свойств при высоких температурах. Некоторые силикагели содержат примеси, такие как железо, кальций, алюминий, эти примеси являются активными катализаторами, в результате чего на поверхности сорбента образуется кокс, который снижает активность поглотителя. Также тяжёлые углеводороды, которые могут содержаться в составе природного газа, более прочно удерживаются силикагелем и при регенерации удаляются не полностью.

3. Цеолиты.

«Цеолиты – это химические соединения, представляющие алюмосиликаты ионов щелочных и щелочноземельных металлов. Для очистки многосернистых природных газов большое применение в качестве адсорбента получили молекулярные сита марок СаА, NaX» [31].

Цеолиты типов А и X различаются значением кремнеземного модуля. Для марки А среднее значение модуля равно 2, а для марки X 2,5. «Благодаря низкому значению этого модуля цеолиты данных марок содержат большое количество обменных катионов, поэтому являются хорошими адсорбентами.

Например, цеолиты типа М являются менее эффективными, так как значение их модуля в среднем равно 9 – 10» [32].

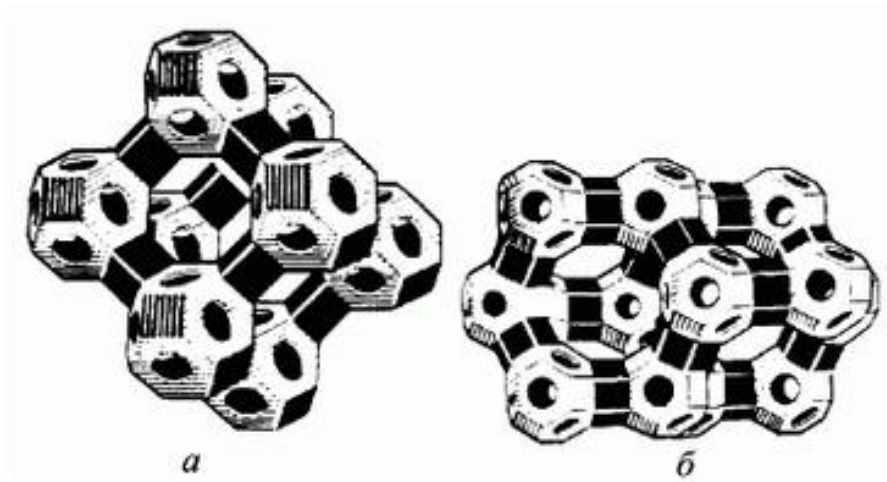


Рисунок 11 – Структура цеолитов типа А (а) и типа Х (б)

Показатели цеолитов сведены в таблицу 6.

Таблица 6 – Основные характеристики цеолитов

Характеристики	Показатели	
	Тип А	Тип Х
Насыпная плотность, кг/см ³	680 – 780	620 – 720
Размер гранул, мм	2 – 5	2 – 5
Теплоёмкость силикогеля, кДЖ/(кг·К)	0,5 – 1,0	0,6 – 1,0
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,67	0,50
Предельный адсорбционный объём, см ³ /г	0,76 – 0,88	0,088 – 0,090

Способы регенерации цеолитного адсорбента: регенерация проводится воздухом нагретым до 250 – 350 °С и очищенным природным газом (который составляет 3% от регенерирующей смеси), далее влажный очищенный цеолит просушивается с помощью горячего воздуха и остужается, после чего отправляется в новый цикл адсорбции.

Достоинствами цеолитов, как сорбентов является сложная воспламеняемость, не теряет адсорбционных свойств при высоких температурах, высокая поглотительная способность. Цеолиты являются наиболее эффективными адсорбентами для очистки и осушки газов.

Отработанный цеолитный сорбент применяется в качестве добавок к строительным материалам. Например, существует технология изготовления силикатного кирпича, куда добавляется отработанный сорбент на основе цеолита с целью повышения сырцовый и марочной прочности.

Так же цеолит может быть заменой кварцевого песка, а 80 % отработанного сорбента используется для получения известково-цеолитного кирпича в пропарочных камерах. Проведя анализ адсорбентов можно сделать вывод, что цеолит типа NaX является наиболее эффективным для очистки природного газа от сероводорода и меркаптанов.

Этот цеолит имеет высокую степень поглощения сероводорода за счёт чего степень очистки газа достигает 96 – 98 %. Также цеолиты являются экономически выгодными адсорбентами, цена за 25 кг составляет 110 рублей.

2.4 Конструкционный расчёт адсорбера

Для обеспечения очистки первичного газа от сероводорода и меркаптанов требуется провести расчёт конструкционных параметров адсорбера. Исходные данные для расчёта сведены в таблицы 7, 8. Расчёт произведен по методическому пособию [38].

Таблица 7 - Исходные данные процесса адсорбции

Параметр	Показатель
Расход газовой смеси Q, м ³ /с	10000
Начальная концентрация H ₂ S в газовой смеси C ₀ , кг/м ³	0,48
Температура газовой смеси на входе в аппарат T, К	298
Давление в аппарате, Па	0,13
Эффективность очистки, %	90

Таблица 8 – Характеристики адсорбента (цеолит NaX)

Параметр	Показатель
Насыпная плотность ρ_n , кг/м ³	780
Форма гранул	Шарообразная
Размер гранул d , мм	4
Адсорбционная ёмкость	
Радиус пор адсорбента r_p , м	$30 \cdot 10^{-10}$
Высота слоя адсорбента h , м	0,8
Остаточная величина адсорбции после регенерации адсорбента $a_{ост}$, (г/м ³)	8
Порозность слоя загрузки ϵ	0,375
Величина адсорбции a_0 , (г/м ³)	76
Плотность сероводорода при 25 °С ρ_r , кг/м ³	1,43
Вязкость сероводорода при 25 °С μ_r , Па·с	$0,128 \cdot 10^{-3}$

Размер адсорбера

2.1 Примем линейную скорость газовой смеси в свободном течении равной $w = 0,25$ (м/с), тогда общая активная поверхность адсорбера вычисляется по формуле.

$$F = Q/w \quad (2.1)$$

где Q – расход газовой смеси, м³/с;

w – линейная скорость газовой смеси, м/с.

Подставим исходные данные в формулу 2.1

$$F = 10000 / 0,25 \cdot 3600 = 11 \text{ (м}^2\text{)}$$

2.2 Рассчитаем внутреннюю активную поверхность адсорбера, принимая $w_{вн} = 4,0$ (м/с) по формуле

$$F_{вн} = Q/w_{вн} \quad (2.2)$$

где Q – расход газовой смеси, $\text{м}^3/\text{с}$;

$w_{вн}$ – внутренняя линейная скорость газовой смеси, $\text{м}/\text{с}$.

Подставим исходные данные в формулу 2.2

$$F_{вн} = 10000 / 4,0 \cdot 3600 = 0,7 (\text{м}^2)$$

2.3 Найдём внутренний диаметр адсорбера

$$D_{вн} = \sqrt{\frac{F_{вн}}{0,785}} \quad (2.3)$$

где $F_{вн}$ – внутренняя активная поверхность адсорбера, м^2 .

Подставим исходные данные в формулу 2.3

$$D_{вн} = \sqrt{\frac{0,7}{0,785}} = 0,9 (\text{м})$$

2.4 Найдём наружный диаметр сечения адсорбера

$$D_n = 2 \cdot h \cdot D_{вн} \quad (2.4)$$

где h – высота слоя адсорбента, м ;

$D_{вн}$ – внутренний диаметр адсорбера.

Подставим исходные данные в формулу 2.4

$$D_n = 2 \cdot 0,8 \cdot 0,9 = 1,45 (\text{м})$$

2.5 Найдём высоту пространства, в которое загружается адсорбент

$$H = \frac{2 \cdot F}{\pi \cdot (D_{\text{вн}} + D_{\text{н}})} \quad (2.5)$$

где F – активная поверхность адсорбера, м^2 ;

$D_{\text{вн}}$ – внутренний диаметр адсорбера, м ;

$D_{\text{н}}$ – внешний диаметр адсорбера, м .

Подставим исходные данные в формулу 2.5

$$H = \frac{2 \cdot 11}{\pi \cdot (0,9 + 1,45)} = 3 \text{ (м)}$$

Найдём эквивалентный диаметр гранулы адсорбента

$$d_3 = 0,6 \cdot \left(\frac{d \cdot 1}{\frac{d}{2} + 1} \right) \quad (2.6)$$

где d – размер гранул, мм .

Подставим исходные данные в формулу 2.6

$$d_3 = 0,6 \cdot \left(\frac{4,0 \cdot (-4)}{\frac{4}{2} + (-4)} \right) = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ (м)}$$

2.7 Найдём коэффициент диффузии природного газа при условиях адсорбции

$$D_{\text{г}} = D_0 \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,75} \quad (2.7)$$

где T – температура процесса адсорбции;

T_0 – температура н.у;

D_0 – коэффициент диффузии природного газа при н.у – $1,8 \cdot 10^{-4}$
($\text{м}^2/\text{с}$)

Подставим исходные данные в формулу 2.7

$$D_{\Gamma} = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 1,09^{1,75} = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ (м}^2/\text{с)}$$

2.8 Рассчитаем критерий Рейнольдса Re

$$Re = \frac{w \cdot d_{\text{э}} \cdot \rho_{\Gamma}}{\mu_{\Gamma}} \quad (2.8)$$

где w – линейная скорость газовой смеси, $\text{м}/\text{с}$;

$d_{\text{э}}$ – эквивалентный диаметр гранулы адсорбента, м ;

μ_{Γ} – вязкость сероводорода при $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

ρ_{Γ} – коэффициент просчитывается по формуле 2.9.

$$Pr = \frac{\mu_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma} \cdot D_{\Gamma}} \quad (2.9)$$

где μ_{Γ} – вязкость сероводорода при температуре $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

ρ_{Γ} – плотность сероводорода при $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

D_{Γ} – коэффициент диффузии природного газа в условиях адсорбции, $\text{м}^2/\text{с}$.

Подставим исходные данные в формулу 2.9

$$Pr = \frac{0,128 \cdot 10^{-3}}{1,43 \cdot 2,09 \cdot 10^{-4}} = 0,42$$

Подставим исходные данные в формулу 2.8

$$R_e = \frac{0,25 \cdot 4,8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,43}{0,128 \cdot 10^{-3}} = 13,4$$

2.10 Приняв порозность слоя адсорбента $\varepsilon = 0,375$, рассчитаем коэффициент массоотдачи в газовой фазе, м/с

$$\beta_\Gamma = 0,355 \cdot \frac{\omega}{\varepsilon} \cdot R_e^{-0,36} \cdot P_r^{-0,67} \quad (2.10)$$

где ε – порозность слоя адсорбента;

ω – линейная скорость газовой смеси, м/с;

R_e - критерий Рейнольдса.

Подставим исходные данные в формулу 2.10

$$\beta_\Gamma = 0,355 \cdot \frac{0,25}{0,375} \cdot 13,4^{-0,36} \cdot 0,42^{-0,67} = 0,16 \text{ (м/с)}$$

2.11 Найдём коэффициент диффузии сероводорода в порах

$$D_n = \frac{\varepsilon_{0ч} \cdot D_\Gamma}{2} \cdot \left[1 - e^{\left(-\frac{4 \cdot r_{п.} \cdot D_\Gamma}{3}\right) \cdot \sqrt{8 \cdot R \cdot \frac{T}{M}}} \right] \quad (2.11)$$

где D_Γ – коэффициент диффузии природного газа в условиях адсорбции, м²/с;

$\varepsilon_{0ч}$ – коэффициент порозности неподвижного слоя для шарообразной формы адсорбента;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура процесса адсорбции, К;

M – молярная масса, моль/г.

Подставим исходные данные в формулу 2.11

$$D_n = \frac{0,4 \cdot 2,09 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot \left[1 - e^{\left(-\frac{4 \cdot 30 \cdot 10^{-10}}{3} \cdot 2,09 \cdot 10^{-4} \right)} \cdot \sqrt{8 \cdot 8314 \cdot \frac{298}{34}} \right] = 6,07 \cdot 10^{-7} \text{ (м/с)}$$

2.12 Найдём коэффициент массоотдачи в порах

$$\beta_{\text{п}} = \frac{10 \cdot D_n}{d_3} \quad (2.12)$$

где D_n – коэффициент диффузии сероводорода в порах, м/с;

d_3 – эквивалентный диаметр гранулы адсорбента, м.

Подставим исходные данные в формулу 2.12

$$\beta_{\text{п}} = \frac{10 \cdot 6,07 \cdot 10^{-7}}{4,8 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ (м/с)}$$

2.13 Коэффициент массоотдачи определяется по формуле

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\beta_{\text{г}}} + \frac{1}{\beta_{\text{п}}} \quad (2.13)$$

где $\beta_{\text{г}}$ – коэффициент массоотдачи в газовой фазе;

$\beta_{\text{п}}$ – коэффициент массоотдачи в порах адсорбента.

Подставим исходные данные в формулу 2.13

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{0,16} + \frac{1}{1,3 \cdot 10^{-3}} = 775 = \frac{1}{775} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ (м/с)}$$

2.14 Рассчитаем значение удельной поверхности адсорбента

$$S_{\text{уд}} = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{\pi \cdot d_3} \quad (2.14)$$

где ε – порозность слоя адсорбента;

d_3 – эквивалентный диаметр гранулы адсорбента, м.

Подставим исходные данные в формулу 2.14

$$S_{уд} = \frac{6 \cdot (1 - 0,375)}{\pi \cdot 4,8 \cdot 10^{-3}} = 250 \text{ (м}^2/\text{м}^3\text{)}$$

2.15 Переведём размерность коэффициента массопередачи из м/с в с⁻¹

$$K = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 250 = 0,325 \text{ (с}^{-1}\text{)}$$

2.16 Определим продолжительность стадии адсорбции

$$\tau_a = \frac{a_0}{\omega \cdot c_0} \cdot \left[h - \frac{\omega}{K} \cdot (0,1 \cdot \ln \left(\frac{c_0}{c_{пр}} - 1 \right) + \ln \frac{c_0}{c_{пр}} - 1) \right] \quad (2.16)$$

где ω – линейная скорость газовой смеси, м/с;

h – высота слоя адсорбента, м;

K – коэффициент массопередачи, с⁻¹;

a_0 – величина адсорбции, г/м³;

$c_{пр}$ – проскоковая концентрация равная 0,01, г/м³;

Подставим исходные данные в формулу 2.16

$$\tau_a = \frac{76 \cdot 10^3}{0,25 \cdot 0,5} \cdot \left[0,8 - \frac{0,25}{0,325} \cdot (0,1 \cdot \ln \left(\frac{0,5}{0,01} - 1 \right) + \ln \frac{0,5}{0,01} - 1) \right] = 204000 \text{ с}$$

Проведём перерасчёт продолжительности адсорбции из с в ч

$$\tau_a = 204000 / 3600 = 57 \text{ ч.}$$

2.17 Определим продолжительность десорбции

$$\tau_d = \left[\frac{(12,47 \cdot \omega_{\text{п}} - 0,561 \cdot \omega_{\text{п}}^2 - 9,58)}{1 - \varepsilon} \cdot \rho_{\text{н}} \right]^{-1} \cdot \ln \frac{a_0}{a_{\text{ост}}} \quad (2.17)$$

где ε – порозность слоя адсорбента;

$\omega_{\text{п}}$ – скорость пара находится в промежутке от 0,03 до 0,05 м/с
примем 0,04 м/с = 2,4 м/мин.

a_0 – величина адсорбции, г/м³;

$\rho_{\text{н}}$ – насыпная плотность адсорбента, кг/м³.

Подставим исходные данные в формулу 2.17

$$\tau_d = \left[\frac{(12,47 \cdot 2,4 - 0,561 \cdot 2,4^2 - 9,58)}{1 - 0,375} \cdot 780 \right]^{-1} \cdot \ln \frac{76}{8} = 65 \text{ мин}$$

Время разогрева адсорбента с $h = 0,8$ (м) составляет 14% от времени десорбции, поэтому общее время десорбции составит 75 минут.

2.18 Найдём расход десорбента

$$Q_d = w_{\text{п}} \cdot F \quad (2.18)$$

где $w_{\text{п}}$ – скорость пара, м/с;

F – активная поверхность адсорбера, м².

$$Q_d = 0,04 \cdot 11 = 0,44 \text{ (м}^3\text{/с)} = 1584 \text{ (м}^3\text{/ч)}$$

2.19 Определим объём адсорбента

$$G = Q \cdot (c_0 - c_{\text{пр}}) \cdot \frac{\tau_{\text{пр}}}{(a_0 - a_{\text{ост}})} \quad (2.19)$$

где Q – расход газовой смеси, м³/с;

a_0 – величина адсорбции, г/м³;

$c_{\text{пр}}$ – проскоковая концентрация равная 0,01, г/м³;

$\tau_{\text{пр}}$ – продолжительность стадии десорбции, ч;

Подставим исходные данные в формулу 2.19

$$G = 10000 \cdot (0,5 - 0,01) \cdot \frac{57}{(76000 - 8000)} = 4,1 \text{ (м}^3\text{)}$$

2.20 Гидравлическое сопротивление адсорбера найдём по формуле

$$\Delta P = \frac{2h \cdot G_m^2 \cdot (1 - \varepsilon)}{g \cdot d_3 \cdot \rho_r} \cdot \left(\frac{1900 \cdot \mu_r}{d_3 \cdot G \cdot (1 - \varepsilon)} \right) \quad (2.20)$$

где h – высота слоя адсорбента, м;

d_3 – эквивалентный диаметр гранулы адсорбента, м;

ρ_r – плотность сероводорода при 25 °С;

ε – порозность слоя адсорбента;

g – ускорение свободного падения 9,8, м·с⁻²;

μ_r – вязкость сероводорода при 25 °С;

G_m – массовый расход выбросов, кг/с·м².

Определяется по формуле 2.21:

$$G_m = \frac{Q \cdot \rho_r}{3600 \cdot F} \quad (2.21)$$

где ρ_r – плотность сероводорода при 25 °С;

Q – расход газовой смеси, м³/с;

F – активная поверхность адсорбера, м².

Подставим исходные данные в формулу 2.21

$$G_m = \frac{10000 \cdot 1,43}{3600 \cdot 11} = 0,361 \text{ (кг/(с} \cdot \text{м}^2\text{))}$$

Подставим исходные данные в формулу 2.20

$$\Delta P = \frac{2 \cdot 0,8 \cdot 0,361^2 \cdot (1 - 0,325)}{9,8 \cdot 4,8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,43} \cdot \left(\frac{1900 \cdot 0,128 \cdot 10^{-3}}{4,8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,361 \cdot (1 - 0,325)} \right) + 52 = 210 \left(\frac{\text{кг}}{\text{м}^2} \right) \cdot 9,8 = 2058 \left(\frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \right)$$

Конструкционные размеры были сведены в таблицу 9.

Таблица 9 – Параметры адсорбера

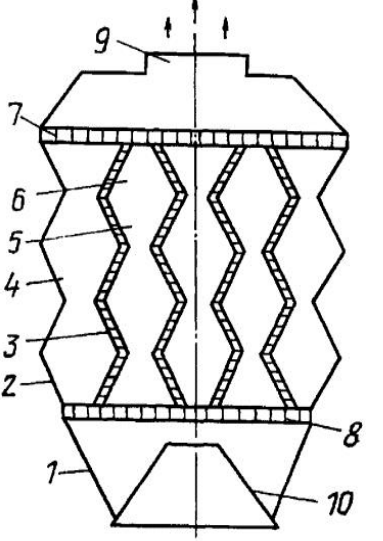
Параметр	Показатель
Активная поверхность адсорбера F, м ²	11
Диаметр адсорбера D, м	2,35
Высота пространства, загружаемая адсорбентом H, м	3
Значение удельной поверхности адсорбента S _{уд} , м ² /м ³	250
Продолжительность адсорбции τ _а , ч	57
Продолжительность десорбции τ _д , мин	75
Объём адсорбента на 1 цикл, м ³	4,1

В ходе расчёта были определены конструкционные размеры адсорбера, а также выполнен чертёж, соответствующий результатам расчётов.

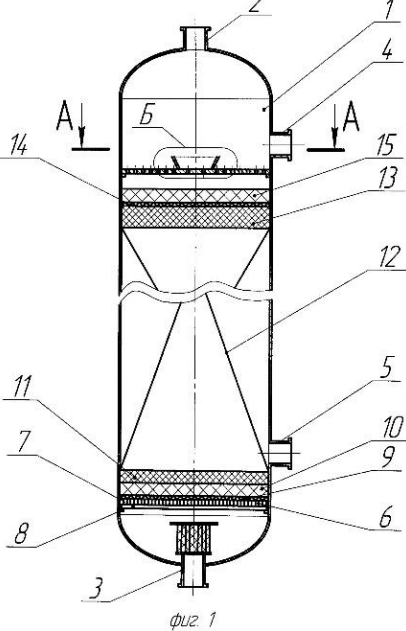
2.4 Патентный поиск адсорбера

Проведём патентный поиск на разработки вертикальных адсорберов с неподвижным слоем адсорбента для выбора подходящего аппарата очистки природного газа.

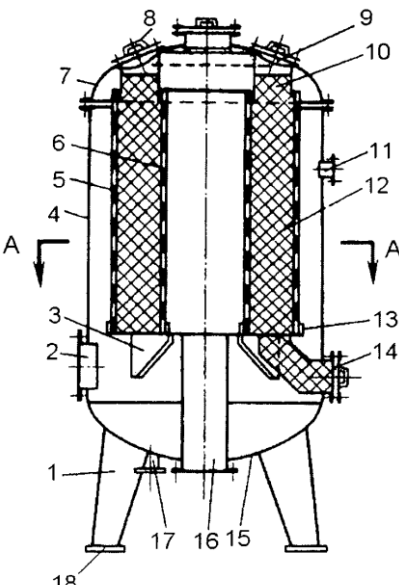
Таблица 10 – Патентный поиск адсорберов

Название и схема аппарата адсорбции	Формула изобретения	Достоинства
 <p>Фиг. 1</p> <p>1 – корпус; 2 – зигзагообразные стенки; 3 – внутренний патрубок подвода газа; 4 – диффузоры; 5 – конфузоры; 6 – сечение верхней решётки; 7 – верхняя выходная решётка; 8 – нижняя выходная решётка; 9 – патрубок выводы очищенного газа; 10 – ввод газа.</p> <p>Рисунок 12 - Вертикальный адсорбер с зигзагообразными перегородками</p>	<p>«Технический результат достигается тем, что адсорбер включает вертикальный корпус, разделенный перфорированными зигзагообразными перегородками на секции с образованием чередующихся в шахматном порядке конфузоров и диффузоров, верхние и нижние решетки и патрубки отвода и подвода газа, при этом патрубков подвода газа представляет собой суживающийся усеченный конус, на внутренней поверхности которого имеются винтообразные продольно расположенные канавки, причем канавки конструктивно выполнены в виде ласточкина хвоста.» [33]</p>	<p>1. Аккумулирование теплоты адсорбции и снижение энергозатрат. 2. Равномерное распределение температуры по корпусу. 3. Уменьшение объёма адсорбционного вещества в корпусе.</p>

Продолжение таблицы 10

Название и схема аппарата адсорбции	Формула изобретения	Достоинства
 <p>1 – вертикальный корпус; 2 – штуцер для входа потока газа; 3 – штуцер для выхода потока газа; 4 – распределитель потока газа; 5 – люк для обслуживания; 6 – люк для обслуживания; 7 – опорная решётка; 8 – съёмные опорные балки; 9 – опорное кольцо; 10 – металлическая сетка; 11 – слой керамических шаров диаметром 20 мм; 12 – слой керамических шаров диаметром 30 мм; 13 – слой цеолита; 14 – защитный слой алюмогеля диаметром 8 мм; 15 – разделительная сетка.</p> <p>Рисунок 13 – Вертикальный адсорбер с неподвижным слоем цеолитного адсорбента</p>	<p>«Адсорбер вертикальный с неподвижным слоем адсорбента, содержащий вертикальный корпус, штуцер на верхнем днище корпуса адсорбера для входа перерабатываемого газа и выхода регенерационного газа, опорную решетку с насыпным слоем адсорбента, распределительные устройства для перерабатываемого и регенерационного газа, слой керамических шаров, размещенных через разделительную сетку на опорной решетке перед слоем адсорбента, и слой керамических шаров, размещенных через разделительную сетку сверху слоя адсорбента.» [34]</p>	<p>1. За счёт опорных решёток повышается степень равномерности потока газа в адсорбере. 2. Дополнительное повышение степени выравнивания газа приводит к наиболее полному использованию адсорбента (75 %). За счёт чего увеличивается степень очистки газа до 90 %. 3. Керамические слои обеспечивают дополнительную осушку газа от влаги. 4. Простота конструкции. 5. Высокая ремонтпригодность.</p>

Продолжение таблицы 10

Название и схема аппарата адсорбции	Формула изобретения	Достоинства
 <p style="text-align: center;">Фиг.1</p> <p>1 – установочные лапы; 2 – штуцер для подачи исходного потока; 3 – опоры; 4 – цилиндрический корпус; 5 – перфорированный цилиндр; 6 – перфорированный цилиндр; 7 – крышка; 8 – загрузочный люк; 9 – смотровой люк; 10 – бункер-компенсатор; 11 – штуцер предохранительного клапана; 12 – выгрузка отработанного адсорбента; 15 – днище;</p> <p>Рисунок 14 – Адсорбер Кочетова</p>	<p>«Кольцевой адсорбер, содержащий цилиндрический корпус с крышкой и днищем, выполненными эллиптической формы, причем в крышке смонтированы загрузочный и смотровой люки, причем загрузочный люк соединен с бункером-компенсатором, расположенном в крышке, а штуцер для подачи исходной смеси, сушильного и охлаждающего воздуха расположен в нижней части корпуса, в которой закреплены опоры для базы под внешний и внутренний перфорированные цилиндры, причем выгрузка отработанного адсорбента осуществляется через разгрузочный люк.» [35]</p>	<p>1. Высокая степень очистки 85 %. 2. Увеличение площади контакта адсорбента с целевым потоком сырья. 3. Равномерное распределение давления и температуры по корпусу адсорбера.</p>

2.5 Оформление результатов исследования

Проанализировав вышеперечисленные аппараты, их формы и формулы изобретения, достоинства и недостатки, мы предполагаем, что наиболее оптимальным приемом вертикальный адсорбер с неподвижным слоем цеолитного адсорбента. По результатам расчёта были определены конструкционные размеры адсорбера. А так же:

- 1) Проанализирован состав природного газа на выходе из скважины.
- 2) Проанализирована технология очистки природного газа от примесей.
- 3) Проведён расчёт адсорбера для очистки природного газа от сероводорода и меркаптанов.
- 4) Был выявлен наиболее подходящий адсорбент для проведения очистки.
- 5) Проведён патентный поиск по подбору адсорбера.

3 Оптимизация технологии получения бутандиола

3.1 Особенности сверхзвукового реактора

Один из способов получения бутандиола включает в себя пропускание углеводородного исходного сырья через сверхзвуковой реактор, а также ускорение жидкого сырья до сверхзвуковой скорости для придания кинетической энергии, которая преобразовывается в тепло для обеспечения протекания эндотермической реакции пиролиза.

Этот способ включает в себя использование ударно-волнового реактора для достижения нужной скорости инициирования кинетической энергии для обеспечения протекания реакции пиролиза природного газа с получением ацетилена.

«Одним из способов получения углеводородных продуктов, включает в себя подачу углеводородного сырья в сверхзвуковой реактор и ускорение его до сверхзвуковой скорости, чтобы обеспечить кинетическую энергию, которая может быть преобразована в тепловую» [7]. Это приводит к завершению реакции микропиролиза. Данный процесс включает сжигание исходного сырья в среде, обогащенной кислородом. Внутри реактора создается ударная волна для инициирования пиролиза или крекинга сырья, в частности, очищенного природного газа. Поданный метан реагирует с образованием промежуточного технологического потока, который затем дополнительно обрабатывается с получением потока бутандиола.

Сверхзвуковой реактор включает в себя корпус реактора 10, состоящий из зоны 15. Хотя реактор изображен как один, следует понимать, что он может быть выполнен модульно или в виде отдельных сосудов. Зона или камера сгорания предусмотрена для сжигания топлива для получения жидкости-носителя с желаемой температурой и расходом 25.

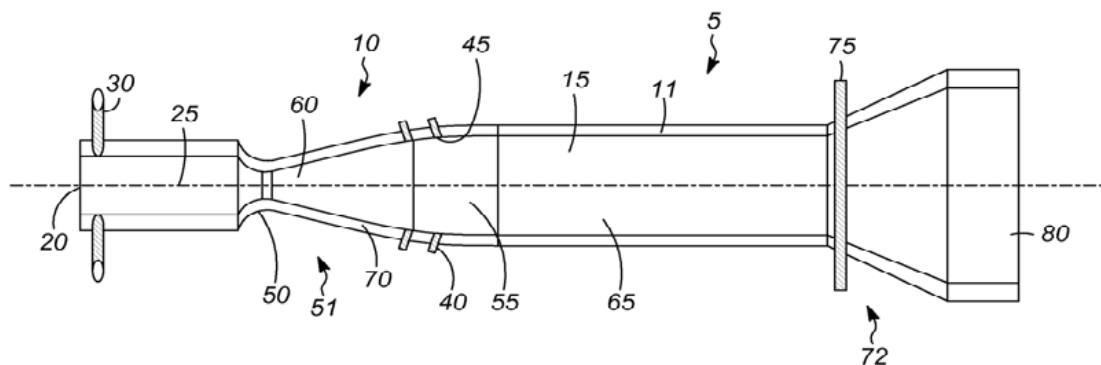


Рисунок 15 – Сверхзвуковой реактор

Реактор может дополнительно включать впускное отверстие 20 для введения дополнительного природного газа в реактор. Один или несколько топливных инжекторов 30 предназначены для впрыскивания горючего топлива, например, водорода, в камеру сгорания 25. Такие же инжекторы могут быть предусмотрены для подачи кислорода в камеру сгорания 25 и облегчения сгорания топлива. Топливо и кислород сжигают для получения горячего природного газа, обычно имеющего температуру от 1200 °С до 3500 °С. Поток несущей жидкости имеет давление 1 атм. Ниже по потоку от инжекционных сопел расположена смесительная секция, в которой жидкость-носитель смешивается с исходным сырьем, а секция пиролиза расположена рядом с выходным концом, ниже по потоку от смесительной секции.

Поток горячей жидкости из зоны 25 сгорания пропускается через сходящееся расходящееся сопло 50 для ускорения. Входное отверстие 40 предназначено для ввода потока исходного метана в реактор для смешивания с жидкостью-носителем. Входное отверстие может включать один или несколько инжекторов 45 для впрыскивания сырья в сопло 50, зону смешения 55, зону расширения 60 или зону реакции 65.

Жидкость быстро охлаждают в зоне 72, чтобы остановить дальнейшую конверсию желаемого ацетиленового продукта в другие соединения в

реакции пиролиза. Распылительные штанги 75 используют для введения охлаждающей жидкости, например, воды или пара, в зону охлаждения.

Выходящий поток будет включать высокую концентрацию ацетилена и пониженную концентрацию метана. Ацетилен может быть промежуточным продуктом в процессе с образованием другого углеводородного продукта или он может быть далее переработан и уловлен в виде ацетиленового продукта. Выходящий из реактора ацетилен имеет концентрацию от 2 до 30 % до добавления охлаждающих жидкостей.

Реактор может включать установку для обогащения ацетиленом, имеющую впуск, сообщающийся по текучей среде с выходом из реактора, и выпуск для выходящего потока, обогащенного ацетиленом. Один аспект системы может дополнительно включать в себя зону удаления загрязнений, имеющую впускное отверстие, сообщающееся по текучей среде с выпускным отверстием зоны обогащения ацетиленом, и выпускное отверстие, сообщающееся по текучей среде с впускным отверстием зоны превращения углеводородов, для удаления загрязняющих веществ, которые могут отрицательно влиять на катализаторы и процессы, расположенные ниже по потоку. Одним загрязняющим веществом, подлежащим удалению, является СО до уровня менее 0,1 мол.%. И предпочтительно до уровня менее 100 ч/млн по объему. Дополнительный аспект изобретения заключается в том, что система может включать в себя вторую зону удаления загрязняющих веществ, имеющую впуск, сообщающийся по текучей среде с потоком метана, и выпуск, сообщающийся по текучей среде с впуском сверхзвукового реактора. При одном подходе поток, выходящий из реактора, реагирует с образованием другого углеводородного соединения. В связи с этим выходящая из реактора часть потока углеводородов может быть передана из выхода реактора в последующий процесс конверсии углеводородов для дальнейшей обработки потока. Хотя следует понимать, что поток, выходящий из реактора, может подвергаться нескольким промежуточным

стадиям процесса, таким как, например, удаление воды, адсорбция и абсорбция для получения концентрированного потока ацетилена.

Одной из важных особенностей работы ударно-волнового реактора является подача сырья. Поток исходного очищенного газа должен подаваться с определённой скоростью (1500 м/с). Для достижения данной скорости требуется использование сверхзвукового сопла, которое может обеспечить бесперебойную работу и производство.

Проведя анализ технической литературы мною было выявлено, что достижение такой скорости подачи сырья в реактор возможно с помощью сверхзвукового сопла. Проанализировав профильную геометрию сопла, принцип работы сопла Лавалья и сопла Вентури было выявлено, что более надёжным аппаратом для достижения сверхзвуковой скорости подачи газа является сопло Лавалья, так как его работа сопровождается меньшими потерями кинетической энергии и давления.

3.3 Сверхзвуковое сопло Лавалья

Сопла – каналы, в которых происходит расширение газа с уменьшением давления и увеличением скорости. Обычные сопла способны придать газу или жидкости критическую скорость. Критической называется скорость равная скорости звука. Чтобы получить сверхзвуковую скорость потока используют сопла, площадь сечения которых сначала уменьшается, а потом увеличивается. Канал, с указанным изменением площади сечения, называется соплом Лавалья.

В этих соплах газ не испытывает кризиса течения (как в сужающихся) и разгоняется до сверхзвуковых скоростей, тем самым расширяясь, позволяя максимально использовать кинетическую энергию.

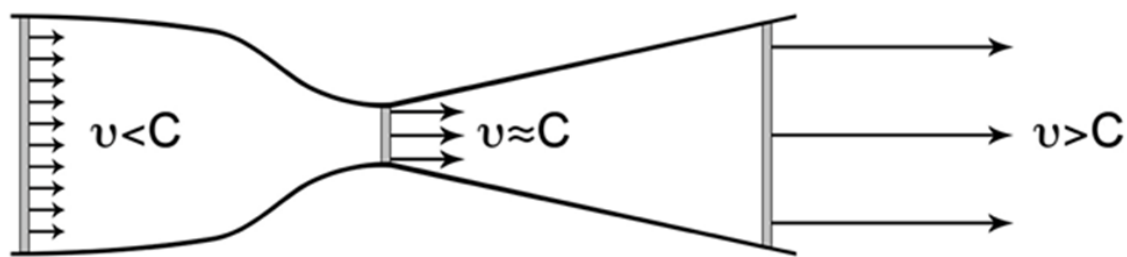


Рисунок 16 – Принципиальная схема сопла Лавалья

«Обычное, нерегулируемое сопло Лавалья может состоять из двух конусов или же из двух профилированных каналов (подобно сужающимся соплам). Переход между половинами либо в виде угловой точки, либо плавного переходного участка. Для безотрывного истечения потока углы сужения ориентировочно не более 60° , расширения не более 14° (к горизонтали). Расчетный режим или режим полного расширения. В этом случае давление на срезе сопла равно атмосферному и тяговые возможности, соответственно максимальны. Два других режима нерасчетные, сопровождающиеся потерями энергии» [39].

На сужающемся, докритическом участке сопла движение газа происходит с дозвуковыми скоростями. В самом узком, критическом сечении сопла локальная скорость газа достигает звуковой. На расширяющемся, закритическом участке, газовый поток движется со сверхзвуковыми скоростями.

Перемещаясь по соплу, газ расширяется, его температура и давление падают, а скорость возрастает. «Внутренняя энергия газа преобразуется в кинетическую энергию его направленного движения. КПД этого преобразования в некоторых случаях (в соплах современных ракетных двигателей) может превышать 70 %, что значительно превосходит КПД реальных тепловых двигателей всех других типов» [39]. Это объясняется тем, что рабочее тело не передаёт механическую энергию поршню или лопастям

турбины. В других тепловых двигателях на этой передаче имеют место значительные потери. Кроме того, газ, проходя через сопло на значительной скорости, не успевает передать его стенкам заметное количество своей тепловой энергии, что позволяет считать процесс адиабатическим. У реальных тепловых двигателей других типов нагрев конструкции составляет существенную часть потерь. Автомобильный двигатель, например, работает больше на радиатор охлаждения, чем на выходной вал

При работе сопла Лавалья в атмосфере сверхзвуковое течение может возникнуть только при достаточно большом избыточном давлении газа на входе в сопло по сравнению с давлением окружающей среды.

«При возникновении сверхзвукового течения давление газа на выходном срезе сопла может оказаться даже меньше давления окружающей среды, вследствие перерасширения газа при движении по соплу. Такой поток может оставаться стабильным, поскольку давление окружающей среды не может распространяться против сверхзвукового потока» [39, 40].

В общем случае удельный импульс сопла Лавалья (при работе как в среде, так и в вакууме) определяется выражением:

Зависимость характеристик аппарата от давления газа на срезе сопла при фиксированном расходе газа и давлении на входе в сопло зависит только от площади среза сопла, которую обычно характеризуют относительной величиной — степенью расширения сопла — отношением площади конечного среза к площади критического сечения. Чем больше степень расширения сопла, тем меньше давление, и тем больше скорость истечения газа.

Существует несколько режимов работы сопла:

Оптимальный режим расширения сопла, при котором удельный импульс достигает максимального значения (при прочих равных условиях

2. Режим перерасширения. Уменьшение степени расширения сопла (несмотря на уменьшение скорости истечения газа) приведёт к увеличению удельного импульса. Однако, при значительном превышении давления

окружающей среды над давлением в газовом потоке, в нём возникает обратная ударная волна, которая распространяется против потока со сверхзвуковой скоростью, тем большей, чем больше перепад давления на её фронте, что приводит к срыву сверхзвукового течения газа в сопле (полному или частичному). Это явление может стать причиной автоколебательного процесса, когда сверхзвуковое движение газа в сопле периодически возникает и срывается с частотой от нескольких герц до десятков герц. Это накладывает ограничение на степень расширения сопла, работающего в атмосфере [41, 42, 43].

3. Режим недорасширения. Недорасширение означает, что не вся внутренняя энергия газа израсходована на его ускорение и, увеличив степень расширения сопла, можно добиться увеличения скорости истечения газа и удельного импульса. В вакууме при нулевом давлении полностью избежать недорасширения невозможно.

3.4 Конструктивный расчёт сверхзвукового сопла Лаваля

Расчёт произведён по методике [36].

Для обеспечения нужной скорости (1500 м/с) потока сырья в ударно-волновой реактор, необходимо осуществить конструкционный расчёт сопла. Исходные данные: производительность сопла $G = 0,9$ кг/с; температура сырья на входе в сопло $T_1 = 900$ °С, давление сырья на входе в сопло $p_1 = 30$ бар; давление атмосферы $p_c = 1$ бар; скоростной коэффициент сопла $\eta = 0,97$ (фрезерованное и полированное сопло) [37].

1. Определим отношение давлений β по формуле 3.1

$$\beta = \frac{P_{cp}}{P_1} \quad (3.1)$$

где P_{cp} – давление атмосферы, бар;

P_1 – давление сырья на входе, бар.

Подставим исходные данные в формулу 3.1

$$\beta = \frac{1}{30} = 0,03$$

2. Определим критическое отношение давлений в природном газе $\beta_{кр}$ по формуле 3.2

$$\beta_{кр} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}} \quad (3.2)$$

где k – показатель адиабаты для природного газа, определяющийся по формуле Кобза 3.3

$$k = 1,556 + (1 + 0,74 \cdot x_a) - 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot (1 - 0,68 \cdot x_a) - 0,208 \cdot p_c \quad (3.3) \\ + (p/T)^{1,43} \cdot [384 \cdot (1 - x_a) \cdot (p/T)^{0,8} + 26,4 \cdot x_a]$$

где для природного газа по данным ГОСТ 30 319.1 – 96

x_a – константа активации равная 0,2;

T – температура при рабочих условиях равна 273 К;

P – давление при рабочих условиях равно 1 Мпа;

p_c – плотность при рабочих условиях равна 0,66 (кг/м³).

Подставим исходные данные в формулу 3.3

$$k = 1,556 + (1 + 0,74 \cdot 0,2) - 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot 273 \cdot (1 - 0,68 \cdot 0,2) - 0,208 \cdot 0,66 \\ + (1/273)^{1,43} \cdot [384 \cdot (1 - 0,2) \cdot (1/273)^{0,8} + 26,4 \cdot 0,2] = 1,35$$

Подставим исходные данные в формулу 3.2

$$\beta_{кр} = \left(\frac{2}{1,35+1}\right)^{\frac{1,35}{1,35-1}} = 0,536$$

Так как $\beta < \beta_{кр}$ – режим истечения сверхзвуковой.

3. Определим исходную скорость v_2 , м/с по формуле 3.4

$$v_2 = \sqrt{2 \cdot \frac{k}{k-1} \cdot R \cdot T \cdot (1 - \beta)^{\frac{k-1}{k}}} \quad (3.4)$$

где R – универсальная газовая постоянная для природного газа, 519 (Дж/(кг · К));

T – температура на входе, К;

k – показатель адиабаты для природного газа;

β – отношение давлений, бар.

Подставим исходные данные в формулу 3.4

$$v_2 = \sqrt{2 \cdot \frac{1,35}{1,35-1} \cdot 519 \cdot 1173 \cdot (1 - 0,03)^{\frac{1,35-1}{1,35}}} = 1675 \text{ (м/с)}$$

4. Определим действительную скорость на выходе из сопла $v_2^д$, м/с по формуле 3.5

$$v_2^д = \eta \cdot v_2 \quad (3.5)$$

где η – скоростной коэффициент сопла;

v_2 – исходная скорость, м/с.

Подставим исходные данные в формулу 3.5

$$v_2^д = 0,97 \cdot 1675 = 1625 \text{ (м/с)}$$

5. Определим скорость истечения в минимальном сечении

сопла $v_{кр}$, м/с по формуле 3.6

$$v_{кр} = \sqrt{2 \cdot \frac{k}{k-1} \cdot R \cdot T \cdot (1 - \beta_{кр})^{\frac{k-1}{k}}} \quad (3.6)$$

где R – универсальная газовая постоянная для природного газа, 519 (Дж/(кг · К));

T – температура на входе, К;

k – показатель адиабаты для природного газа;

$\beta_{кр}$ – критическое отношение давлений, бар.

Подставим исходные данные в формулу 3.6

$$v_{кр} = \sqrt{2 \cdot \frac{1,35}{1,35-1} \cdot 519 \cdot 273 \cdot (1 - 0,536)^{\frac{1,35-1}{1,35}}} = 498492$$

6. Определим действительную скорость в критическом сечении $v_{кр}^{кр}$, м/с по формуле 3.7

$$v_{кр}^D = \eta \cdot v_{кр} \quad (3.7)$$

где η – скоростной коэффициент сопла;

$v_{кр}$ – скорость истечения в минимальном сечении сопла, м/с.

Подставим исходные данные в формулу 3.7

$$v_{кр}^D = 0,97 \cdot 498492 = 483537 \text{ (м/с)}$$

7. Определим удельный объём газа во входном сечении сопла V_1 , м³/кг по формуле 3.8

$$V_1 = \frac{R \cdot T}{P_c} \quad (3.8)$$

где R – универсальная газовая постоянная для природного газа, 519 (Дж/(кг · К));

T – температура на входе, К;

P_c – давление атмосферы, бар.

Подставим исходные данные в формулу 3.8

$$V_1 = \frac{519 \cdot 1173}{1 \cdot 10^5} = 0,608 \text{ (м}^3\text{/кг)}$$

8. Определим удельный объём газа в критическом сечении $V_{кр}$, м³/кг по формуле 3.9

$$V_{кр} = V_1 \cdot \left(\frac{1}{\beta_{кр}}\right)^{\frac{1}{k}} \quad (3.9)$$

где V_1 – удельный объём газа во входном сечении сопла, м³/кг;

k – показатель адиабаты для природного газа;

$\beta_{кр}$ – критическое отношение давлений, бар.

Подставим исходные данные в формулу 3.9

$$V_{кр} = 0,608 \cdot \left(\frac{1}{0,536}\right)^{\frac{1}{1,35}} = 0,965 \text{ (м}^3\text{/кг)}$$

9. Определим удельный объём газа в выходном сечении $V_{вых}$, м³/кг по формуле 3.10

$$V_{\text{вых}} = V_1 \cdot \left(\frac{P_1}{P_{\text{сп}}}\right)^{\frac{1}{k}} \quad (3.10)$$

где V_1 – удельный объём газа во входном сечении сопла, м³/кг;

k – показатель адиабаты для природного газа;

$P_{\text{сп}}$ – давление атмосферы, бар;

P_1 – давление сырья на входе, бар.

Подставим исходные данные в формулу 3.10

$$V_{\text{вых}} = 0,608 \cdot \left(\frac{30}{1}\right)^{\frac{1}{1,35}} = 7,53 \text{ (м}^3\text{/кг)}$$

10. Определим теоретическую температуру газа в минимальном сечении $T_{\text{кр}}$, К по формуле 3.11

$$T_{\text{кр}} = \frac{P_{\text{кр}} \cdot V_{\text{кр}}}{R} \quad (3.11)$$

где $P_{\text{кр}}$ – критическое отношение давлений, бар;

$V_{\text{кр}}$ – удельный объём газа в критическом сечении сопла, м³/кг;

R – универсальная газовая постоянная для природного газа, 519 (Дж/(кг · К)).

Подставим исходные данные в формулу 3.11

$$T_{\text{кр}} = \frac{0,536 \cdot 10^6 \cdot 0,965}{519} = 997 \text{ (K)}$$

11. Определим теоретическую температуру газа в выходном сечении сопла T_2 , К по формуле 3.12

$$T_2 = \frac{P_{cp} \cdot V_2}{R} \quad (3.12)$$

где P_{cp} – давление атмосферы, бар;

V_2 – удельный объём газа в критическом сечении сопла, м³/кг;

R – универсальная газовая постоянная для природного газа, 519 (Дж/(кг · К)).

Подставим исходные данные в формулу 3.12

$$T_{кр} = \frac{10^5 \cdot 7,53}{519} = 1450 \text{ (K)}$$

12 Определим потери кинетической энергии в струе газа $\Delta h_{скр}$, Дж/кг по формуле 3.13

$$\Delta h_{скр} = (1 - \eta^2) \cdot \frac{v_{кр}^2}{2} \quad (3.13)$$

где η – скоростной коэффициент сопла;

$v_{кр}$ – скорость истечения в минимальном сечении сопла, м/с.

Подставим исходные данные в формулу 3.13

$$\Delta h_{скр} = (1 - 0,97^2) \cdot \frac{498492^2}{2} \cdot 10^{-3} = 14,7$$

13. Потери кинетической энергии в выходном сечении Δh_c , Дж/кг по формуле 3.14

$$\Delta h_c = (1 - \eta^2) \cdot \frac{v_2^2}{2} \quad (3.14)$$

где η – скоростной коэффициент сопла;

v_2 – исходная скорость течения, м/с.

Подставим исходные данные в формулу 3.14

$$\Delta h_c = (1 - 0,97^2) \cdot \frac{1672^2}{2} \cdot 10^{-3} = 83 \text{ (Дж/кг)}$$

14. Теплоемкость природного газа в интервале T_1 - T_2 , (кДж/(кг·К)) находим по формуле 3.15

$$C_p \int_{t_2}^{t_1} \frac{C_p \int_0^{t_2} \cdot t_2 - C_p \int_0^{t_1} \cdot t_1}{t_2 - t_1} \quad (3.15)$$

где $C_p \int_0^{t_2} \cdot t_2$ – теплоёмкость природного газа при 900, °С;

$C_p \int_0^{t_1} \cdot t_1$ – теплоёмкость природного газа при 1176, °С;

$t_2 - t_1$ – разность температур, °С.

Подставим исходные данные в формулу 3.15

$$C_p \int_{723}^{900} \frac{1,1200 \cdot 900 - 1,0978 \cdot 723}{177} = 1,21 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right) \quad (3.15)$$

$$C_p \int_{1176}^{900} \frac{1,1200 \cdot 900 - 1,1493 \cdot 1176}{-276} = 1,24 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right)$$

15. Действительная температура в выходном сечении T_2^d , К

$$T_2^d = T_2 + \frac{\Delta \square_2}{C_p} \quad (3.16)$$

где T_2 – теоретическая температура газа в выходном сечении сопла, К;

C_p – теплоёмкость природного газа, кДж/кг·К;

Δh_c – потери кинетической энергии в выходном сечении, (Дж/кг).

Подставим исходные данные в формулу 3.16

$$T_2^d = 1450 + \frac{83}{1,24} = 1500 \text{ (K)}$$

16. Действительная температура в минимальном сечении сопла $T_{кр}^d, K$

$$T_{кр}^d = T_{кр} + \frac{\Delta h_{с2}}{C_p} \quad (3.17)$$

где $T_{кр}$ – критическая температура газа в выходном сечении сопла, K;

C_p – теплоёмкость природного газа, кДж/кг·K;

Δh_c – потери кинетической энергии в выходном сечении, (Дж/кг).

Подставим исходные данные в формулу 3.17

$$T_{кр}^d = 997 + \frac{83}{1,21} = 1065 \text{ (K)}$$

17. Действительный удельный объём в выходном сечении сопла $V_2^d, m^3/kg$

$$V_2^d = \frac{R \cdot T_2^d}{P_{ср}} \quad (3.18)$$

где $P_{ср}$ – давление атмосферы, бар;

R – универсальная газовая постоянная для природного газа, 519 (Дж/(кг · K));

T_2^d – действительная температура в выходном сечении сопла, K.

Подставим исходные данные в формулу 3.18

$$V_2^D = \frac{519 \cdot 1500}{1 \cdot 10^5} = 7,78 \text{ (м}^3\text{/кг)}$$

18. Действительный удельный объём в критическом сечении сопла
 $V_{кр}^D$, м³/кг

$$V_{кр}^D = \frac{R \cdot T_{кр}^D}{P_{кр}} \quad (3.19)$$

где $P_{кр}$ – критическое давление, бар;

R – универсальная газовая постоянная для природного газа, 519
 (Дж/(кг · К));

$T_{кр}^D$ – действительная температура в минимальном сечении сопла,
 К.

Подставим исходные данные в формулу 3.19

$$V_2^D = \frac{519 \cdot 997}{0,536 \cdot 10^6} = 0,96 \text{ (м}^3\text{/кг)}$$

19. Минимальное сечение сопла F_{min} , м²

$$F_{min} = \frac{G \cdot V_{кр}^D}{\vartheta_{кр}^D} \quad (3.20)$$

где G – производительность сопла, кг/с;

$V_{кр}^D$ – действительный удельный объём в критическом сечении,
 м³/кг;

$\vartheta_{кр}^D$ – действительную скорость в критическом сечении, м/с.

Подставим исходные данные в формулу 3.20

$$F_{min} = \frac{0,9 \cdot 0,96}{483537} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

20. Максимальное сечение сопла F_{min} , м²

$$F_{max} = \frac{G \cdot V_2^D}{\vartheta_2^D} \quad (3.21)$$

где G – производительность сопла, кг/с;

V_2^D – действительный удельный объём в критическом сечении, м³/кг;

ϑ_2^D – действительную скорость на выходе из сопла, м/с.

Подставим исходные данные в формулу 3.20

$$F_{max} = \frac{0,9 \cdot 7,78}{1625} = 0,0043$$

21. Определим минимальный размер сечения сопла D_{min} , м

$$D_{min} = \sqrt{\frac{4 \cdot F_{min}}{\pi}} \quad (3.22)$$

где F_{min} – минимальное сечение сопла, м².

Подставим исходные данные в формулу 3.22

$$D_{min} = \sqrt{\frac{4 \cdot 1,7 \cdot 10^{-5}}{\pi}} = 0,046$$

21. Определим максимальный размер сечения сопла D_{max} , м

$$D_{max} = \sqrt{\frac{4 \cdot F_{max}}{\pi}} \quad (3.22)$$

где F_{max} – максимальное сечение сопла, м².

Подставим исходные данные в формулу 3.22

$$D_{max} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,0043}{\pi}} = 0,07$$

22. Определим длину расширяющейся части сопла L, м

$$L = \frac{D_{max} - D_{min}}{2tg(\frac{\gamma}{2})} \quad (3.23)$$

где γ – 10-12° угол раскрытия, принимаем = 11°;

D_{max} – максимальный размер сечения сопла, м;

D_{min} – минимальный размер сечения сопла, м.

Подставим исходные данные в формулу 3.23

$$L = \frac{0,07 - 0,046}{2tg(\frac{11}{2})} = 0,11 \text{ (м)}$$

23. Определим скорость звука во входном сечении сопла α_1 , м/с

$$\alpha_1 = \sqrt{k \cdot R \cdot T_1} \quad (3.24)$$

где k – показатель адиабаты для природного газа;

R – универсальная газовая постоянная для природного газа, 519 (Дж/(кг · К));

T_1 - температура сырья на входе в сопло, К.

Подставим исходные данные в формулу 3.24

$$\alpha_1 = \sqrt{1,35 \cdot 519 \cdot 1173} = 906 \text{ (м/с)}$$

24. Скорость звука в критическом сечении сопла $\alpha_{кр}$, м/с

$$\alpha_{кр} = \sqrt{k \cdot R \cdot T_{кр}^D} \quad (3.25)$$

где k – показатель адиабаты для природного газа;

R – универсальная газовая постоянная для природного газа, 519 (Дж/(кг · К));

$T_{кр}^D$ - действительная температура в минимальном сечении сопла, К.

Подставим исходные данные в формулу 3.25

$$\alpha_1 = \sqrt{1,35 \cdot 519 \cdot 1065} = 863 \text{ (м/с)}$$

25. Скорость звука в выходном сечении сопла α_2 , м/с

$$\alpha_2 = \sqrt{k \cdot R \cdot T_2^D} \quad (3.26)$$

где k – показатель адиабаты для природного газа;

R – универсальная газовая постоянная для природного газа, 519 (Дж/(кг · К));

T_2^D - действительная температура в выходном сечении сопла, К.

Подставим исходные данные в формулу 3.26

$$\alpha_1 = \sqrt{1,35 \cdot 519 \cdot 1500} = 1025 \text{ (м/с)}$$

По данным расчёта были установлены конструкционные параметры сверхзвукового сопла для достижения нужной скорости (1500 м/с) подачи сырья в реактор.

3.5 Оформление результатов

1) Проанализирована технология переработки природного газа в бутандиол методом переработки в сверхзвуковом реакторе, как наиболее перспективный.

2) Проведён анализ особенностей сверхзвукового реактора. Выявлено, что от скорости подачи сырья в реактор зависит чистота выхода продукта.

3) Проведён анализ технической литературы, геометрического профиля сопла и выявлено, что наиболее оптимальным вариантом является сопло Лаваля.

4) Произведён конструктивный расчёт сопла.

Заключение

Актуальной проблемой в наше время остается переработка природного газа для снижения эмиссий метана, выбрасываемого в атмосферный воздух. Она требует анализа текущих методов и технологий, а также разработку новых, способных минимизировать отходы.

В ходе выполнения бакалаврской работы были выполнены следующие задачи:

1) Проанализирована существующая технология переработки природного газа.

2) Проанализированы объемы образования и выбросов метана в воздушный бассейн.

3) Проанализированы доступные технологии утилизации и переработки природного газа.

4) Проанализированы методы очистки первичного «жирного» газа от примесей, в частности, от сероводорода и меркаптанов:

- Был произведен конструкционный расчёт аппарата очистки первичного природного газа от загрязняющих веществ:

Параметр	Показатель
Активная поверхность адсорбера F , м ²	11
Диаметр адсорбера D , м	2,35
Высота пространства, загружаемая адсорбентом H , м	3
Значение удельной поверхности адсорбента $S_{уд}$, м ² /м ³	250
Продолжительность адсорбции τ_a , ч	57
Продолжительность десорбции τ_d , мин	75
Объём адсорбента на 1 цикл, м ³	4,1

5) Проанализирована технология переработки природного газа в бутандиол с использованием сверхзвукового реактора:

- Были выявлены особенности сверхзвукового ректора и зависимость качества проведения реакции от скорости подачи сырья.

- Произведен конструкционный расчёт сверхзвукового сопла Лавалья для достижения нужной скорости подачи сырья в реактор:

Параметр	Показатель
Скорость сырья на входе в сопло v , м/с	1675
Удельный объём газа во входном сечении сопла V , м ³ /кг	0,608
Потери кинетической энергии в струе газа $\Delta h_{\text{скр}}$, Дж/кг	14,7
Минимальное сечение сопла F_{min} , м ²	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Максимальное сечение сопла F_{max} , м ²	0,0043
Минимальный диаметр сопла D_{min} , м	0,046
Максимальный диаметр сопла D_{max} , м	0,07
Длина расширяющейся части L , м	0,41

Результаты бакалаврской работы были доложены на студенческой научно-практической междисциплинарной конференции «Молодёжь. Наука. Общество».

Список используемых источников

1. Патент PCT/US20, C07C9/7(2006.01) C07C31/20(2006.01), опубл.27.02.2014 г.
2. Афанасьев С.В., Трифонов К.И. Физико-химические процессы в техносфере. Учебник. Самара. Изд. СНЦ РАН. 2014 г. – 30с.
3. Патент РФ№2593289 С1, опубл.10.08.2016 г.
4. Информационно-технический справочник по наилучше доступным технологиям, ИТС-50 – Москва: Бюро НДТ, 2017 г.– 86с.
5. Рыбаков А.А., Брюханов И.А., Ларин А.В., Жидомиров Г.М. Теоретические аспекты карбонилирования метанола на медьсодержащих формах цеолитов// Нефтехимия. 2016 г. Т.56. №3. –277–285с.
6. Сигаева С.С, Лихолобов В.А, Цырульников П.Г. Патент РФ№2409542 С1, опубл. 27.02.2014 г.
7. Патент PCT/US20, №5219530, опубл. 15.06.2014 г.
8. Грицевич И.Г., Кокорин А.О., Луговой О.В., Сафонов Г.В.2006 б. Развитие энергетики и снижение выбросов парниковых газов. Международные обязательства на период после 2014 г.– 30с.
9. КоржубаевА.Г., ЛамертД.А., ЭдерЛ.В. Проблемы и перспективы эффективного использования попутного нефтяного газа в России. Бурениеинефть,2014 г, №04.
10. Картамышева Е. С., Иванченко Д. С. Попутный нефтяной газ и проблема его утилизации // Молодой ученый.2017 г. №25. — 120-124с.
11. Flaring Gas: How Not to Waste a Valuable Resource // By Columbia center on sustainable investment. — September 16, 2016.
12. Хуснутдинова Р. Р. Повышение эффективного использования попутного нефтяного газа, Уфа 2014 г.– 122с.
13. Книжников А. Ю., Ильин А. М. Проблемы и перспективы использования попутного нефтяного газа в России — 2017 / А. Ю. Книжников, А. М. Ильин // WWF России, М., 2017 г. — 34 с.

14. Петров, А. А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. - М.: Высшая школа, 2017.– 23с.
15. Березин, Б. Д. Органическая химия. В 2 томах. Том 1. Учебник / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. - М.: Юрайт, 2016.– 94с.
16. Соколов, В. А. Геохимия природных газов / В.А. Соколов. - М.: Недра, 2016. - 336 с.
17. Родин А. А. Газохроматографический анализ природного газа. Практическое руководство / А.А. Родин. - М.: Лаборатория знаний, 2014. - 492 с.
18. Другов Ю.С. Газохроматографический анализ природного газа: практическое руководство / Ю.С. Другов. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. - 395 с.
19. Вовк В. С. Крупномасштабное производство сжиженного природного газа / Вовк Владимир Степанович. - М.: Недра, 2016. - 617 с.
20. Патент РФ №2330058 С1, опубл. 27.08.2006 г.
21. Подсчет запасов нефти, газа, конденсата и содержащихся в них компонентов: Справочник / И.Д. Амелин, В.А. Бадьянов, Б.Ю. Вендельштейн и др.; под ред. В.В. Стасенкова. – М.: Недра, 2014 г. – 270 с.
22. Оздоева А. Х. Выбор технологий полезного использования попутного нефтяного газа на основе экономических оценок: Дис. ... канд. эконом. наук / А. Х. Оздоева. — М., 2016. — 170 с.
23. Курбанкулов С.Р. Фахрутдинов Р.З. Ибрагимов Р.К. Зиннурова О.В. Ибрагимова Д.А. Проблемы и перспективы использования попутного нефтяного газа на нефтяных промыслах – Казань, 2016 г.
24. Елкин С. В., Гаврилов Д. А. Инженерно-техническое творчество в нефтегазовой отрасли; - 2014. - 368 с.
25. Покрепин Б. В. Разработка нефтяных и газовых месторождений; Феникс - Москва, 2015. - 320 с.

26. Добровольные системы и стандарты снижения выбросов парниковых газов /М. А. Юлкин — Москва, Всемирный фонд дикой природы (WWF), 2014. — 100 с.

27. Бринкман Э. Физические проблемы экологии: учебное пособие / Э. Бринкман; пер. с англ. А. Д. Калашникова ; доп. В. В. Тетельмина ; автор предисловия А. Д. Калашников. — Долгопрудный: Интеллект, 2014. — 287 с.

28. Научные аспекты экологических проблем России: коллективная монография: [по материалам научных мероприятий, посвященных 100-летию со дня рождения академика А. Л. Яншина] / Российская академия наук, Российская экологическая академия; под общ. ред. Ю. А. Израэля, Н. Г. Рыбальского. — Москва: НИА - Природа, 2014. — 348 с.

29. Степанов, А. Л. Микробная трансформация парниковых газов в почвах / А. Л. Степанов; МГУ им. М. В. Ломоносова, Фак-т почвоведения, Российский фонд фундаментальных исследований. — Москва: ГЕОС, 2014. — 190с.

30. Устойчивое развитие: экологические проблемы: сборник материалов IV региональной научно-практической конференции, Брест, 22 ноября 2012 года / [редкол.: И. В. Абрамова, О. И. Грядунова, В. А. Мороз]. — Брест: БрГУ им. А. С. Пушкина, 2014. — 90 с.

31. Ягодковский В. Д. Адсорбция / Ягодковский Виктор Дмитриевич. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015.

32. Гордина Н.Е. Низкомодульные цеолиты. Структура, свойства, синтез / Н.Е. Гордина. - Москва: СПб. [и др.]: Питер, 2018.

33. Патент РФ №2543858С2, опубл. 27.06.2015 г.

34. Патент РФ №2530112С2, опубл. 10.10.2014 г.

35 Патент РФ №2543858С1, опубл. 10.03.2015 г.

36. Расчёт истечения газа из сопл: методические указания к расчётно-графической работе по курсу «Техническая термодинамика и теплотехника»/ сост. В.И. Шаломов. – Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО «КнАГТУ», 2015. – 19с.

37. Патент РФ №2222569С2, опубл. 14.06.2015 г.
38. Григорьев Л.Н., Буренина Т.И. Основы расчёта оборудования для химической очистки и обезвреживания выбросов: учебное пособие / СПб ГТУ РП. СПб., - 110с: ис.9. – ISBN 978-5-91646-040-7.
39. Патент РФ №185255 U1, опубл. 28.11. 2018 г.
40. Murthy S.N., Novak J.T., Haas R.D. Monitoring cations to predict and improve activated sludge settling properties of industrial wastewaters, *Water Science and Technology*, 1999. pages 119-126.
41. Oleynik A., Airapetian T. The aerobic biological purification of the wastewaters from the organic contaminants (OC) in the aerotanks with the suspended and the fixed biocenosis. *MOTROL*, 2016. PP 13–24.
42. Organization of the Petroleum Exporting Countries. OPEC. Annual Statistical Bulletin., 145 pages. ISSN 0475-0608, 2017.
43. Day-ahead natural gas demand forecasting based on the combination of wavelet transform and ANFIS/ genetic algorithm/neural network model , 231-245, 2017.