

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 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Оптимизация процесса очистки метана от серо- и кислородосодержащих соединений»

Студент

Н.Н. Асташкин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., П.П. Капустин

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

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускная квалификационная работа 47 с., 8 рисунков, 13 таблиц, использовано 27 литературных источника.

Цель работы – оптимизация процесса очистки природного газа от серо- и кислородосодержащих соединений.

Графическая часть включает в себя технологическую схему процесса очистки природного газа от серы ПАО «Куйбышев Азот; схему абсорбера; сравнительную таблицу свойств, применяемых реагентов; схему уравнений реакций; таблицы материального и теплового балансов.

Пояснительная записка состоит из:

- теоретической части;
- технологической части, где предложено техническое решение по оптимизации процесса очистки метана;
- сборочный чертеж абсорбера;
- расчетной части, где произведены расчеты материального и теплового балансов.

В ходе работы было предложено заменить реактор гидрирования сераорганических соединений на более производительный абсорбер аминовой очистки.

Предложенный способ позволит очищать поступающий на установку природный газ от соединений серы и диоксида углерода, при этом концентрация сероводорода в очищенном газе не будет превышать 5 ppm, концентрация диоксида углерода – 0,01%.

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Влияние серо - и кислородсодержащих компонентов на процесс паровой конверсии метана	6
1.1 Влияние серосодержащих соединений на параметры процесса.....	6
1.2 Влияние углекислого газа	10
Глава 2 Способы очистки природного газа от диоксида углерода и соединений серы.....	13
2.1 Технология очистки природного газа от серы ПАО «КуйбышевАзот»	13
2.2 Эффективные способы очистки природного газа от кислых газов.....	14
Глава 3 Технологическая часть.....	21
3.1 Выбор способа модернизации установки.....	21
3.2 Характеристика сырья, материалов и продуктов процесса	24
3.3 Аналитический контроль процесса.....	25
Глава 4 Расчетная часть.....	27
4.1 Расчет стадии гидрирования сероорганических соединений.....	27
4.1.1 Материальный баланс.....	27
4.1.2 Тепловой баланс гидрирования	33
4.2 Расчет стадии аминовой очистки	36
4.2.1 Материальный баланс.....	36
4.2.2 Тепловой баланс аминовой очистки	39
4.3 Расчет абсорбера	42
Заключение	47
Список используемых источников.....	48
Приложение А Технологическая схема очистки природного газа	51
Приложение В Схема адсорбера.....	52

Введение

Производство аммиака стало одной из важнейших отраслей промышленности в мире. Производство аммиака неуклонно росло с 1946 года, и, согласно оценкам, составляет около 230 млн тонн в год. Крупнейшими странами-производителями являются Китай, Индия, Россия, США, Тринидад и Тобаго и Индонезия. Ожидается, что мировое производство будет продолжать расти на 3-5% в год из-за растущего спроса на удобрения.

В России одним из лидеров-производителей аммиачных удобрений является химическая компания ПАО «КуйбышевАзот»

На установке получения аммиака ПАО «КуйбышевАзот» природный газ используется в качестве основного сырья стадии паровой конверсии. Следовательно, около 40 % мировых запасов природного газа составляют газы, содержащие большое количество кислых газов, таких как диоксид углерода, сероводород, а также другие соединения серы. Многие крупные месторождения нефти и газа содержат более 10 % мол. диоксида углерода и сероводорода.

Диоксид углерода должен быть удален из природного газа из-за транспортных требований и требований спецификации на продаваемый газ. При криогенной конверсии природного газа в сжиженный природный газ, диоксид углерода переходит в твердое состояние. Это препятствует транспортировке жидкости по трубам, а также снижает срок службы трубопроводов из-за коррозии.

В состав органической серы чаще всего входят сероуглерод, серооксид углерода, тиофены, меркаптаны, сульфиды и дисульфиды. Состав и содержание органической серы в природных газах изменяются в очень широких пределах – от нуля до нескольких десятых процента.

При использовании природных газов органические соединения серы вызывают многие отрицательные явления – отравление катализаторов,

коррозию аппаратуры, загрязнение окружающей среды. Сероводород должен быть удален из состава природного газа из-за токсичности.

Проведение глубокой очистки от сероорганических соединений, так же как и от сероводорода, рекомендуется на возможно более ранней стадии обработки газа.

Целью представленной бакалаврской работы является оптимизация процесса очистки природного газа от серо-и кислородосодержащих соединений.

Задачи, поставленные для достижения заданной цели:

1) Изучение влияния серо- и кислородсодержащих компонентов на процесс паровой конверсии метана;

2) Анализ существующей технологий очистки природного газа от диоксида углерода и соединений серы, в т. ч. технологию очистки природного газа от соединений серы, реализованную на ПАО «КуйбышевАзот»;

3) Выбор и описание способа модернизации существующей технологии очистки природного газа и составление плана аналитического контроля стадии;

4) Расчет стадий процесса очистки природного газа;

5) Расчет основных размеров абсорбера.

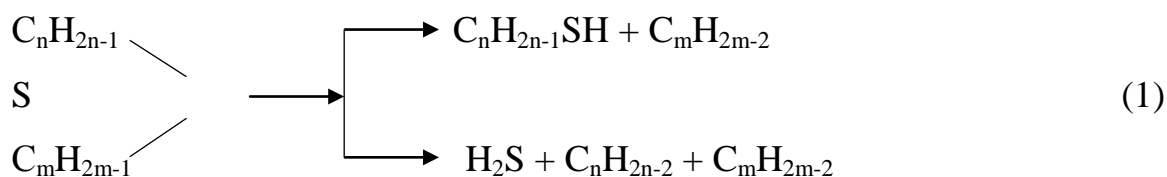
Глава 1. Влияние серо- и кислородсодержащих компонентов на процесс паровой конверсии метана

1.1 Влияние серосодержащих соединений на параметры процесса

Сера и ее соединения в составе природного газа оказывают следующее отрицательное воздействие: коррозию аппаратов и трубопроводов, дезактивацию катализаторов, загрязнение окружающей среды[1].

Коррозионные свойства природного газа нельзя оценивать по содержанию общей серы, т.к. коррозию оборудования вызывают лишь сера, сероводород и те соединения, которые способны при рабочих параметрах процесса разлагаться до сероводорода. Это показано на рис.1:

1. Сульфиды



2. Меркаптаны



Рисунок 1 – Схема разложения сульфидов и меркаптанов

3. Дисульфиды, способные при высоких температурах распадаться на сульфиды, меркаптаны, серу и сероводород.

Деструкция молекул сернистых соединений начинается с 180 °С. Однако, чем легче соединение, тем выше температура его распада. Например, тиофен термически устойчивый.

Разрушение материала аппарата и трубопроводом за счет воздействия сероводорода незначительно при низких скоростях движения потока и температуре ниже 260°C. Однако в случае быстрого течения потока природного газа защитный слой оксидов металлов удаляется эрозией и материал аппарата реагирует с сероводородом по реакции:



Нежелательно использование сероводорода в процессах с участием кислорода из-за процесса его окисления в серу:



В свою очередь свободная сера взаимодействует с любыми металлами, образуя сульфиды [2].

На рисунке 2 представлена зависимость износа оборудования от серосодержания нефтепродукта [3].

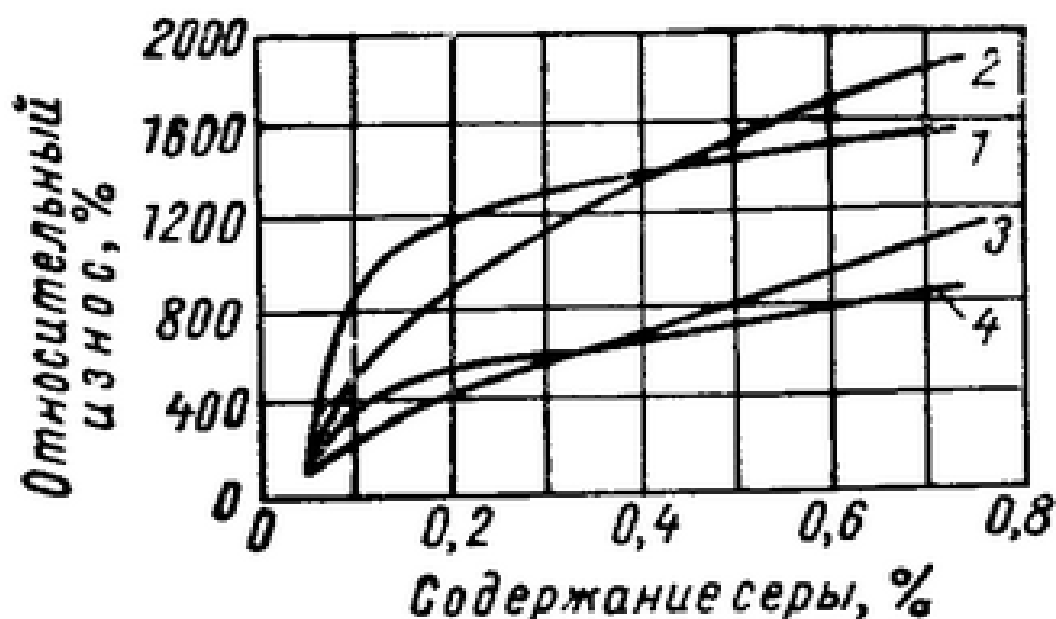


Рисунок 2 – Влияние серосодержания на коррозионный износ оборудования

Сера может вызывать значительную дезактивацию даже при очень низких концентрациях вследствие образования прочных связей металл-S.

Хемосорбты серы воздействуют на активные участки катализатора и вступают в реакцию с ними, предотвращая доступ реагента. Кроме того, стабильная связь металл-адсорбат может привести к неизбирательным побочным реакциям, которые изменяют химию поверхности.

При отравлении S возможны два пути реакции: объемносульфидирование и поверхностное сульфидирование. Начальное поверхностное сульфидирование создает диффузионный барьер, который мешает основной массе сульфидации [4].

Поверхностный сульфид является чаще встречаемым по сравнению с объемным сульфидом в реальных условиях процесса, но тем не менее возможна диффузия серы в объем или никеля через поверхностный сульфидный слой.

Выражение для определения скорости дезактивации гетерогенных катализаторов следующее:

$$\ln \left[\left(\frac{s_0}{s} \right) - 1 \right] = (k_d n_i t + k_d s_0) \left(\frac{x}{V} \right), \quad (6)$$

где t – время, ч;

n_i – концентрация яда на входе, ppm;

s_0 – количество активных центров в начальный момент времени;

s – количество активных центров во время t ;

V – средняя скорость, м/ч;

x – высота слоя катализатора, м;

k_d – константа скорости дезактивации, 1/ppm·ч.

На рисунке 3 представлена зависимость скорости дезактивации никелевого катализатора от времени контакта. Содержание серы в потоке составляло 30 ppm, температура 150 °С, давление 3МПа.

Прямые линии указывают на то, что скорость исчезновения каталитически активных центров пропорциональна количеству оставшихся

не отравленных сайтов (то есть отношение первого порядка). Средняя константа скорости дезактивации составляет $1,0 \times 10^{-1} \text{1/ppm}\cdot\text{ч}$ [5].

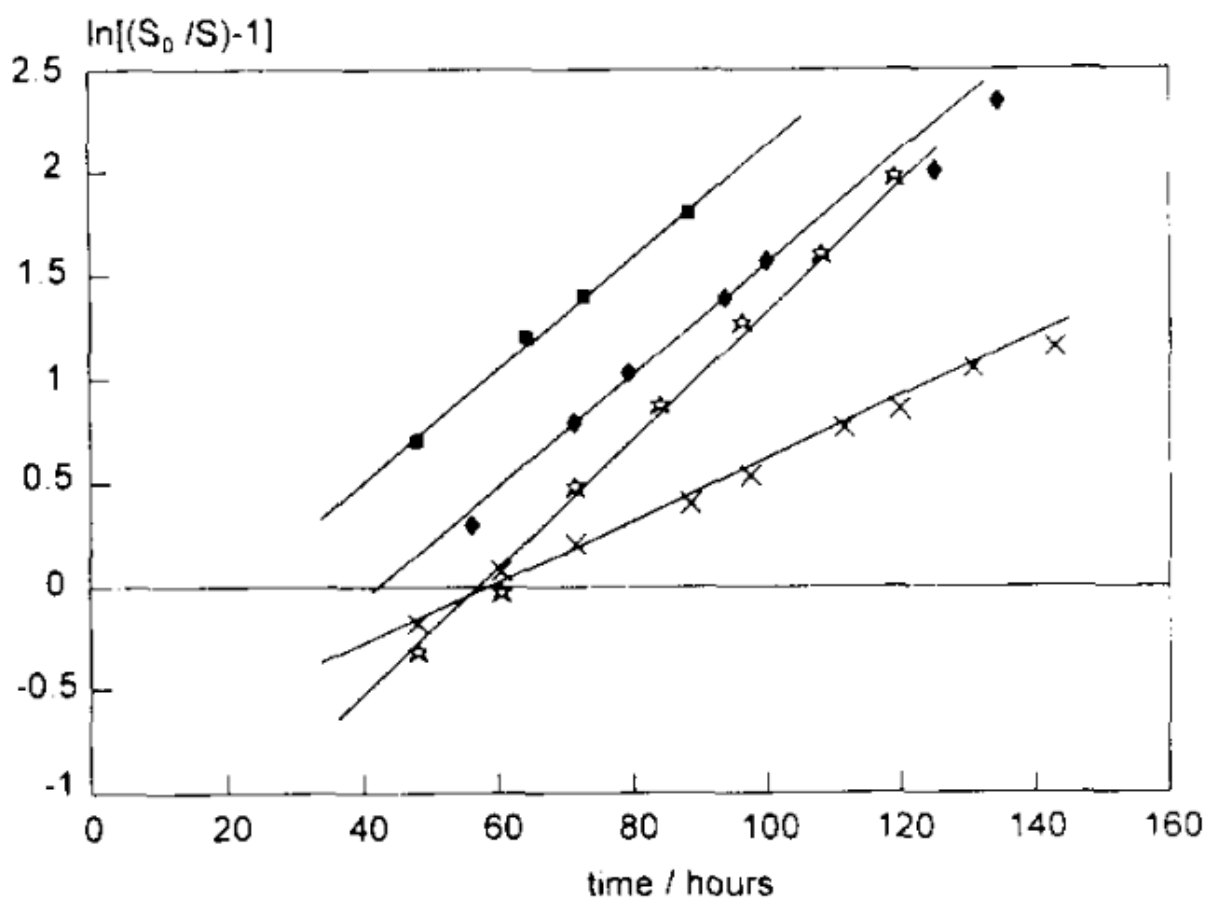


Рисунок 3 – Дезактивация никелевого катализатора в зависимости от времени контакта с серой

Механизмы, при помощи которых яд может воздействовать на каталитическую активность, многогранны. Для начала адсорбированный атом серы физически блокирует по крайней мере одинактивный центр на поверхности металла. Во-вторых, в силу своей сильной химической связи сера электронно модифицирует ближайшие атомы металла, модифицируя тем самым их способности к адсорбции и/или диссоциации. Третьим эффектом может быть реструктуризация поверхности сильно адсорбированным ядом, что может привести к резким изменениям каталитических свойств, особенно для реакций, чувствительных к структуре поверхности. Кроме того,

адсорбированный яд блокирует доступ адсорбированных реагентов друг к другу (четвертый эффект) и, наконец, предотвращает или замедляет поверхностную диффузию адсорбированных реагентов (эффект №5).

"Выборочное" отравление предполагает преимущественную адсорбцию яда на наиболее активных участках при низких концентрациях. Если изначально блокируются участки с меньшей активностью, то отравление является "антиселективным". Если потеря активности пропорциональна концентрации адсорбированного яда, то отравление "неизбирательное".

Поскольку сера так сильно адсорбирует металлы и предотвращает или изменяет дальнейшую адсорбцию молекул реагентов, ее присутствие на поверхности катализатора обычно приводит к существенной или полной потере активности во многих важных реакциях. Действительно, сероустойчивость Ni, Co и Fe можно значительно повысить с помощью каталитических добавок типа Mo и W, которые избирательно адсорбируют серу. Поскольку адсорбция соединений серы, как правило, происходит быстро и необратимо, поверхностные концентрации серы в частицах катализатора и слоях катализатора неоднородны, например, H₂S адсорбирует серу избирательно при входе в пакетированный слой и на внешней поверхности частиц катализатора, что крайне затрудняет экспериментальное изучение и моделирование отравления серой [6].

1.2 Влияние углекислого газа

Природный газ на установке используется в двух направлениях:

1. Технологический газ на сжигание в печь;
2. Природный газ в качестве сырья процесса.

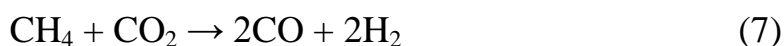
Термодинамические свойства природного газа согласно правилу аддитивности зависят от свойств его компонентов, в т.ч. диоксида углерода. С увеличением концентрации диоксида углерода в составе природного газа повышается температура гидратообразования газа, понижается его

коэффициент сжимаемости, увеличивается растворимость газа в воде и др. растворителях [7].

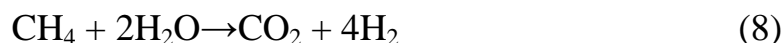
Содержание диоксида углерода в техническом природном газе отрицательно сказывается на его теплотворной способности. Это происходит из-за сниженного содержания горючих компонентов в потоке газа. Следовательно, уменьшается жаропроизводительность газа, уменьшается объем продуктов его горения. Калориметрическая температура горения газа снижается на 0,1% с увеличением концентрации CO_2 на 1% в природном газе [8].

Состав природного газа является непостоянным, в связи с чем теплотворная способность газа может колебаться на ± 1700 кДж/нм³. При условии, что содержание диоксида углерода в природном газе с каждым годом растет, а концентрация метана уменьшается [9], поддерживать требуемую температуру горения газа становится все сложнее.

В процессе парового риформинга метана в реакторе протекает следующая реакция с участием диоксида углерода:



Содержание диоксида углерода в исходном природном газе тормозит одну из основных реакций риформинга, результатом которой является образование 4 моль водорода из 1 моля метана:



Таким образом, повышенное содержание диоксида углерода в природном газе позволяет получить большее количество синтез-газа, но отрицательно сказывается на выходе целевого продукта процесса – водорода.

Также двуокись углерода, даже если она присутствует в небольших количествах, увеличивает содержание углерода в системе и может значительно изменить пределы коксования. На рис. 4 показано, как CO_2 влияет на пределы коксования (затененная область - это зона образования углерода, когда углекислого газа нет.). Эффект различается в зависимости от температуры: при высоких температурах (>1000 К) присутствие CO_2

уменьшает зону углеродообразования, а при низких температурах наблюдается обратный эффект[10].

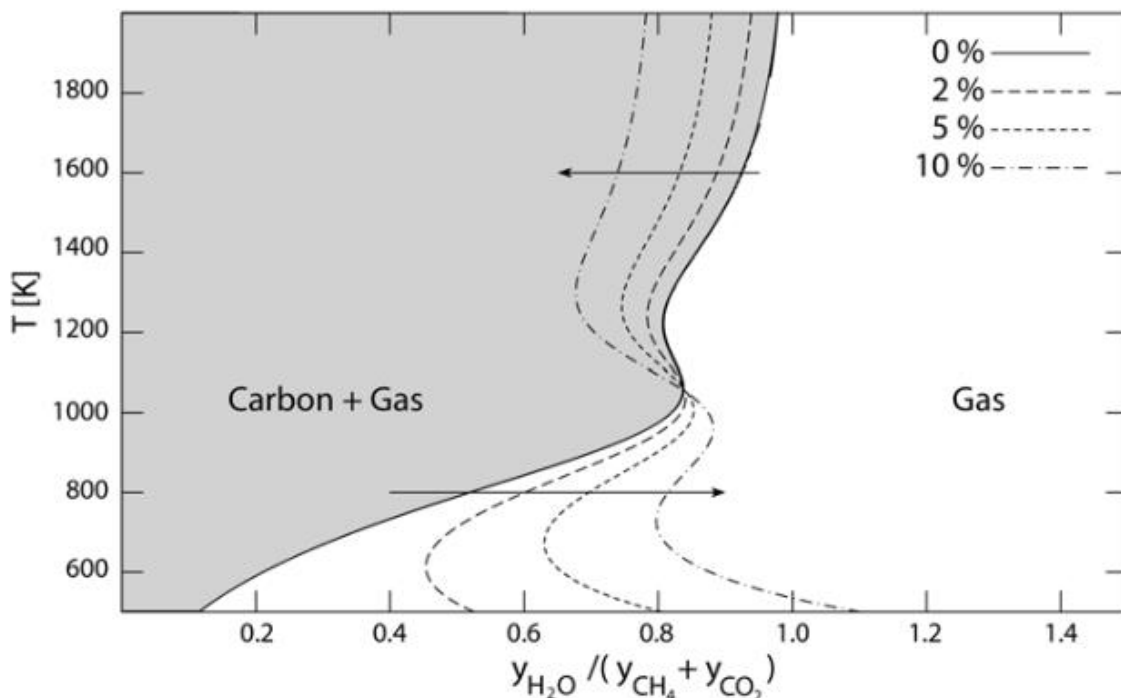


Рисунок 4 - Условия образования углерода для системы пар-метан-диоксид углерода при 30 атм

Таким образом, сера и ее соединения, а также диоксид углерода являются нежелательными примесями природного газа, т.к. их наличие приводит к коррозии оборудования, повышенному коксообразованию, снижению термодинамических показателей природного газа, а также снижению селективности процесса парового риформинга газа.

Выводы к главе 1:

Кислые газы, такие как сероводород и углекислый газ, а также сероорганические компоненты в составе природного газа значительно влияют на оборудование и параметры процесса, снижая выход целевого продукта, дезактивируя катализатор и разрушая оборудование процесса.

Глава 2. Способы очистки природного газа от диоксида углерода и соединений серы

2.1 Технология очистки природного газа от серы ПАО

«КуйбышевАзот»

Очистка природного газа от сернистых соединений в две ступени:

I ступень - гидрирование органических соединений в сероводород;

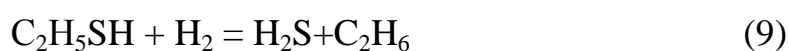
II ступень - поглощение сероводорода.

Перед отделением сероочистки природный газ подогревается в двух последовательных змеевиках подогрева природного газа. В первом змеевике, расположенном под змеевиком топливного газа в холодной зоне БТА, природный газ подогревается до температуры 85-210 °С и поступает во второй по ходу змеевик, расположенный между змеевиком пароперегревателя 1 ступени и змеевиком подогрева питательной воды. Во втором змеевике газ нагревается до температуры 360-390 °С и поступает в аппарат гидрирования органических и серосодержащих соединений поз.105. Нагрев природного газа в змеевиках осуществляется за счет тепла дымовых газов, поступающих из радиантной камеры поз.107 и из поз.108.

Для гидрирования органических соединений в природный газ, после змеевиков подогрева природного газа дозируется азотоводородная смесь, отбираемая с нагнетания 1^{ой} ступени компрессора синтез газа 401, до содержания водорода в смеси 1-10 % об.

Подогретый до температуры 360-390 °С природный газ поступает в аппарат гидрирования полочного типа поз.105.

Гидрирование серосодержащих и органических соединений в сероводород осуществляется на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 340-390 °С и объемной скорости 900 ч⁻¹ по реакциям:





Для поглощения сероводорода после гидрирования газовая смесь проходит два сероочистных аппарата полочного типа поз.104А и 104Б. В данных аппаратах может применяться два вида катализатора-поглотителя:

1) совместная загрузка катализаторов-поглотителей типа НИАП 02-03 и НИАП 02-05. Цинк - медный катализатор НИАП 02-03 используется для догидрирования серосодержащих и органических соединений и поглощения сероводорода. Цинковый поглотитель НИАП 02-05 используется для поглощения сероводорода.

2) цинковый поглотитель ГИАП-10а или ГИАП-10 используется только для поглощения сероводорода.

Поглощение сероводорода осуществляется при температуре 340-400 °С и объемной скорости 590 ч⁻¹ по реакции:



Реакция поглощения сероводорода окисью цинка необратима, поэтому при насыщении поглотителя серой до 14-18 % от его общего веса, последний заменяется свежим.

После сероочистки газ с содержанием серы не более 0,5 мг/м³ направляется на конверсию метана.

2.2 Эффективные способы очистки природного газа от кислых газов

Процессы удаления кислых газов, также известные как процессы очистки газа, используются для очистки природного газа от CO₂ и H₂S.

Технологии, широко применяемые для очистки природного газа, включают в себя процессы абсорбции, адсорбции, криогенную конденсацию и использование мембран. Технологии и их усовершенствование разрабатывались на протяжении многих лет для очистки отдельных видов

газа с целью оптимизации капитальных и эксплуатационных затрат, соответствия техническим характеристикам газа и экологическим целям.

Процесс абсорбции является одной из важнейших операций в процессе очистки природного газа, когда компонент газообразной фазы контактирует с жидкостью, в которой он преимущественно растворяется. Абсорбция обычно осуществляется в противоточной башне (колонне), в которой происходит движение газа снизу вверх и его растворение. В соответствии с площадью поверхности, необходимой для контакта газа с жидкостью, абсорбционная колонна может быть оснащена необходимыми лотками, заполнена наполнителем, или оснащена форсунками или другими внутренними элементами.

В качестве общих критериев отбора, растворитель для процесса абсорбции соответствуют следующим основным характеристикам:

- 1) высокие показатели газорастворимости;
- 2) высокая селективность растворителя;
- 3) высокая летучесть;
- 4) низкое воздействие на продукт и окружающую среду;
- 5) высокая химическая стабильность;
- 6) низкая стоимость и большая доступность;
- 7) неагрессивность;
- 8) низкая вязкость;
- 9) невоспламеняемость;
- 10) низкая температура замерзания.

При равновесных условиях растворимость газов называется количеством газа, растворенного в заданном количестве растворителя. Далее при равновесии парциальное давление (летучесть) компонента в газе равняется летучести того же компонента в жидкости. Это определяет термодинамический критерий равновесия для соотношения концентрации компонента в газе и соответствующей ему концентрации в жидкости. Поскольку важными фундаментальными принципами физического

поглощения являются растворимость и массоперенос, то принципы реакционного равновесия и кинетики реакции - это химическое поглощение. Основываясь на теоретических принципах массообмена, скорость, при которой достигается равновесие, когда газ переносится в растворитель, между фазами не происходит чистого переноса материала. Однако диффузия материалов между фазами будет происходить, когда система не находится в равновесии. Таким образом, это свидетельствует о том, что движущая сила диффузии материалов между фазами находится далеко от равновесия.

Когда газ поглощается в раствор, содержащий реагент, который химически с ним реагирует, количество поглощения (концентрационный профиль) становится зависимым от кинетики реакции и концентрации реактивного реагента в жидкости.

Обратный процесс (который также называют процессом десорбции или регенерации) используется, когда необходимо удалить поглощенные газы из растворителя с целью рекуперации газа или растворителя, или и того, и другого. В процессе абсорбции селективный растворитель (абсорбент) движется в противотоке с очищаемым газом. Применительно к процессу очистки газа и исходя из характера взаимодействия поглотителя и абсорбента, процесс абсорбции обычно делится на физическое и химическое поглощение.

При физическом поглощении, желаемый компонент газа, который должен быть поглощен (абсорбирован), более растворим в жидком растворителе (абсорбиенте), чем другие компоненты в газовой фазе, но не вступает в химическую реакцию с абсорбентом.

В то время как при химическом поглощении абсорбент вступает в химическую реакцию с абсорбентом или компонентом внутри абсорбента. Когда абсорбент достигает своего равновесного уровня, шаг регенерации происходит за счет снижения парциального давления в газовой

фазе и за счет термического или химического градиента для физического и химического поглощения соответственно.

Процессы физического поглощения - это такой тип процессов поглощения, при котором растворитель взаимодействует только физически с растворенным газом. В этом процессе растворитель используется в качестве абсорбента с такими термодинамическими свойствами, чтобы поглощение CO_2 было более предпочтительным по сравнению с другими компонентами газовой смеси. В основном, физические системы растворителя используются в тех случаях, когда подаваемый газ характеризуется высоким парциальным давлением CO_2 и низкими температурами.

Несмотря на то, что тяжелые углеводороды ограничивают широкое использование физического растворителя, его абсорбционная способность может быть выше, чем у химических растворителей. Кроме того, низкое парциальное давление CO_2 , а также низкое давление на выходе из потока продукта могут также препятствовать применению физических растворителей. Удаление CO_2 из подаваемого газа путем физического поглощения растворителем основано на растворимости CO_2 в растворителях. Парциальное давление и температура подаваемого газа являются двумя основными факторами, определяющими растворимость CO_2 .

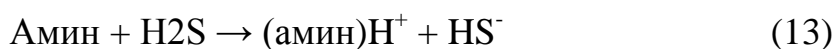
Несмотря на то, что существует слишком много процессов удаления CO_2 из природного газа с помощью физических растворителей, не все имеющиеся процессы способны удалять CO_2 , чтобы соответствовать существующим требованиям, составляющим 50-100 ppm < 2,5% CO_2 в товарном газе.

Регенерации растворителей способствует либо нагрев, либо снижение давления, либо их комбинация. Селексол, жидкий растворитель на основе гликоля, десятилетиями использовался для обработки природного газа, как для удаления CO_2 , так и H_2S . Процесс Ретизол основан на применении низкотемпературного метанола, являющегося еще одним физическим растворителем для удаления CO_2 . Глицерина карбонат интересен своей

высокой селективностью по отношению к CO_2 , но обладает сравнительно низкой производительностью.

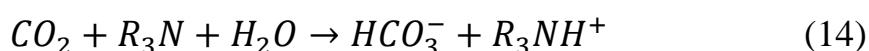
В установках очистки природного газа химические процессы абсорбции используются для удаления кислых газов в газовом потоке под действием экзотермической реакции растворителя с газами. Многие алканол амины наиболее широко используются в качестве химического растворителя газа для удаления кислых газов в газоперерабатывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. В этих процессах используется растворитель, либо алканол амин, либо щелочная соль (горячий раствор карбоната калия). Обычными растворителями на основе амина, используемыми для процесса абсорбции, являются моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА), которые вступают в реакцию с кислым газом (CO_2 и H_2S) и образуют комплекс или связь.

Взаимодействие МДЭА с сероводородом протекает практически мгновенно за счет быстрого переноса протонов по следующей реакции [11]



Взаимодействие третичного алканол амина с диоксидом углерода характеризуется протеканием трех реакций одновременно [12]:

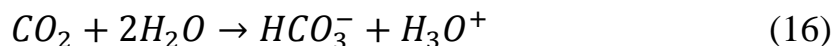
- Реакция I – третичным алканол амином



- Реакция II – с гидроксид-ионом



- Реакция III – с водой



В таблице 1 показаны поглощающая способность и некоторые характеристики широко используемых аминов для процессов удаления кислых газов. Упрощенное схематическое представление для потока типичной операции по очистке газов с использованием аминных растворителей показано на рис. 5.

В типичном процессе кислый газводится в колонну снизу под высоким давлением и поднимается вверх, а раствор амина вводится в верхнюю часть колонны и противостоит потоку газа. Полученный аминный раствор направляется в верхнюю часть регенератора для противоточного контакта с паром при высокой температуре и низком давлении. После этого пар отбирает CO_2 и H_2S из раствора, а очищенный раствор алканоламина направляется через теплообменник, где он охлаждается, в верхнюю часть абсорбера [13].

Таблица 1 – Характеристика абсорбентов

Название	Давление паров, мм.рт. ст.	Относительная газоемкость, %	Примечание
Моноэтаноламин (МЭА)	1,0	100	Хорошая термическая стабильность, медленные потери алканоламина
Диэтаноламин (ДЭА)	0,058	58	Меньшая производительность по сравнению с МЭА, медленно поглощение
Триэтаноламин (ТЭА)	0,0063	41	Низкая реакционная способность по отношению к H_2S
Дигликольамин (ДГА)	0,016	58	Та же реакционная способность и мощность, что и у ДЭА, с более низким давлением пара и более низкими потерями на испарение.
Диизопропаноламин (ДИПА)	0,01	46	Селективный метод для удаления H_2S по сравнению с удалением CO_2 .
Метилдиэтаноламин (МДЭА)	0,0061	51	Селективно удаляет H_2S в присутствии CO_2 , обладает хорошей производительностью, хорошей реакционной способностью и очень низким давлением паров, является предпочтительным растворителем для очистки газа.

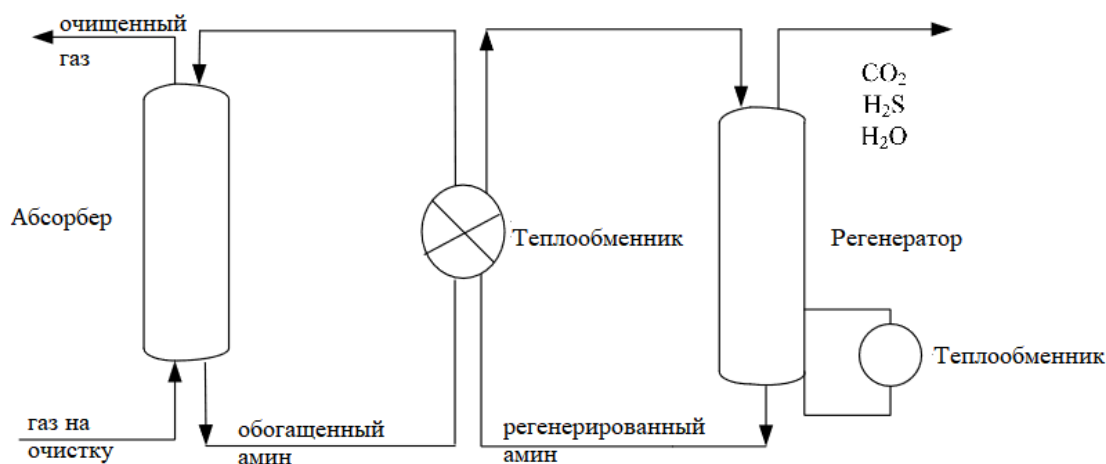


Рисунок 5 – Технологическая схема аминовой очистки природного газа от кислых примесей

Вывод к главе 2:

На установке ПАО «КуйбышевАзот» перед процессом конверсии природного газа применяется очистка газа от сернистых соединений путем гидрирования сероорганических соединений до сероводорода и улавливание последнего на цинковом поглотителе.

Данная технология не предусматривает очистку природного газа от содержащегося в нем диоксида углерода.

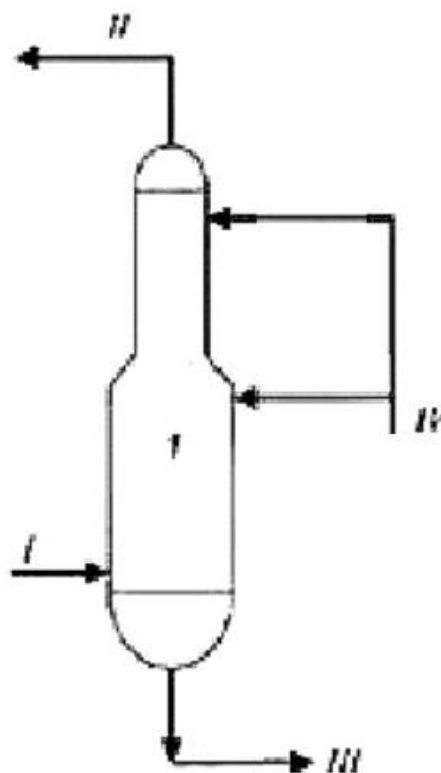
В связи с этим работе рассмотрены процессы очистки природного газа от кислых газов. Наиболее эффективным процессом, обеспечивающим высокую степень очистки является абсорбционная очистка алканолaminaми.

Глава 3. Технологическая часть

3.1 Выбор способа модернизации установки

Ниже приведено описание предлагаемой технологической схемы очистки природного газа от кислых компонентов:

Природный газ со стадии гидрирования с температурой 340-390°C подается в теплообменник 1, где охлаждается до температуры не более 130°C очищенным газом. Дальнейшее охлаждение протекает в холодильнике 2, в качестве хладагента используется вода. Охлажденный до температуры 90°C поток газа поступает в аппарат воздушного охлаждения, где охлаждается до температуры 60°C, после чего направляется в абсорбер (рис. 6).



I – газ на очистку; II – очищенный газ; III – насыщенный раствор МДЭА; IV – раствор МДЭА на регенерацию;

Рисунок 5- Абсорбер аминовой очистки

Абсорбция кислых газов происходит в вертикальном цилиндрическом аппарате с переменным сечением насадке из ситчатых тарелок с высокими барботажными слоями жидкости. В соответствии с принятой двух поточной схемой абсорбер разделен на 2 секции: нижнюю и верхнюю. Исходный газ, содержащий не более 3,5 % об. CO_2 , проходит вначале нижнюю секцию абсорбера, а затем верхнюю и очищается до остаточного содержания не более 0,01 % об. CO_2 . Содержание H_2S после очистки МДЭА составляет 5 ppm [14].

В верхней части абсорбера очищенный от кислых газов конвертированный газ проходит колпачковые тарелки, орошаемые флегмой, сепарирующее устройство и брызгоотделитель для уменьшения уноса раствора МДЭА с газом.

Очищенный конвертированный газ направляется в теплообменник 1, где нагревается теплом исходного газа до температуры 290-320 °С и направляется на смешение с перегретым паром стадии паровой каталитической конверсии метана.

Насыщенный раствор МДЭА выходит из нижней секции абсорбера с температурой не более 85 °С смешивается с насыщенным раствором МДЭА со стадии очистки конвертированного газа от диоксида углерода.

Далее приведено описание действующей технологии очистки насыщенного раствора МДЭА на установке получения водорода ПАО «Куйбышев Азот».

Раствор МДЭА и делится на два потока:

Первый поток, составляющий поступает в трубное пространство теплообменников поз.311/1,2, где нагревается до 95-118 °С за счет тепла грубо регенерированного раствора и подается в регенератор поз.302 на тарелку №23.

Второй поток поступает в трубное пространство теплообменников поз.310, где нагревается до температуры не более 118 °С за счет тепла

глубоко регенерированного раствора. После т/опоз.310 насыщенный раствор с температурой 105-118 °С поступает в регенератор на тарелку №18.

Регенератор, подобно абсорберу, также разделен на 2 секции. В верхней секции регенератора (тарелки №12-26) происходит десорбция насыщенного МДЭА раствора за счет тепла парогазовой смеси, поступающей из нижней секции аппарата. Затем раствор делится на два равных потока.

1^й поток - грубо регенерированный с концентрацией CO₂ выходит из регенератора и поступает в межтрубное пространство теплообменников поз.311, где отдает свое тепло насыщенному раствору, охлаждаясь с 90-115 °С до 80-95 °С. Далее грубо регенерированный раствор (первого потока) насосом поз.315 через воздушный холодильник поз.313 и водяной теплообменник поз.358 подается на орошение нижней секции абсорбера с температурой 45-60 °С.

Второй поток через переливные трубы внутри регенератора поступает для более глубокой регенерации в нижнюю секцию (тарелки №1-11). Окончательная десорбция CO₂ из раствора происходит при кипячении его в выносных газовых кипятыльниках поз.304 и паровых кипятыльниках 305 при температуре 121-125 °С до остаточного содержания CO₂ не более 4,9 г/л раствора. Из нижней секции регенератора глубоко регенерированный раствор направляется в межтрубное пространство теплообменников поз.310, охлаждается со 122-126 °С до 75-95 °С, далее насосом поз.314 в воздушный холодильник поз.312 подается и с температурой 45-60 °С возвращается в абсорберы аминовой очистки.

Выходящие из верхней части регенератора газы десорбции с температурой 78-88 °С и давлением 58,8-93,1 кПа (0,6-0,95 кгс/см²) поступают для охлаждения в воздушный холодильник-конденсатор поз.321. Парогазовая смесь и конденсат из воздушного конденсатора-холодильника поз.321 с температурой не более 50 °С подаются в сборник флегмы поз.322, где происходит отделение газа от конденсата с

последующей промывкой его флегмой на колпачковых тарелках. Из сборника флегмы поз.322 CO₂ поступает в цеховой коллектор, из которого может сбрасываться в атмосферу через выхлопную свечу поз.345.

3.2 Характеристика сырья, материалов и продуктов процесса

Характеристики природного газа, используемого на установке получения водорода ПАО «КуйбышевАзот», представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Характеристики природного газа

Показатель	Значение
Содержание, % об.:	
CH ₄	83.24 – 98.76
C ₂ H ₆	0.15 – 5.00
C ₃ H ₈	0.06 – 1.50
C ₄ H ₁₀	0.02 – 0.70
C ₅ H ₁₂	0.00 – 0.50
CO ₂	0.08 – 3.50
N ₂	0.00 – 5.00
H ₂	0.00 – 0.56
Общее содержание серы, мг/м ³	не более 80
Содержание механических примесей, мг/м ³	не более 1
Температура, °С	20-30
Давление, не более МПа	5,394

Метилдиэтаноламин, подаваемый на установку, должен соответствовать требованиям ТУ 2423-001-11159873-2008. Основные характеристики представлены в таблице 3.

Содержание кислых газов в очищенном потоке должно составлять не более 0,01 % об. диоксида углерода и 5 ppm сероводорода.

Таблица 3 – Основные физико-химические показатели МДЭА[15]

Показатель	Значение
Внешний вид	прозрачная жидкость от бесцветного до светло-желтого цветом
Плотность при 20°C, г/см ³	1,040 – 1,060
Вязкость кинематическая, мм ² /сек	70 – 120
Содержание:	
- МДЭА	71 – 89
- активирующей добавки	1 – 3,5
Воды	10 – 25,5

3.3 Аналитический контроль процесса

План аналитического контроля проектируемой установки представлен в табл. 4.

Таблица 4 – План аналитического контроля

Наименование стадий процесса, анализируемый продукт	Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, государственный или отраслевой стандарт)	Норма
Газовая смесь после подогревателей БТА, на трубопроводе	Объемная доля водорода Массовая концентрация H ₂ S, в пересчете на серу Массовая концентрация R ₂ S в пересчете на серу	МВИ №7 МИ №1 МИ №2	1-10% Концентрация серы в газе в сумме не более 80 мг/м ³
Газовая смесь после реактора поз.105, на трубопроводе	Массовая концентрация H ₂ S, в пересчете на серу Массовая концентрация R ₂ S в пересчете на серу	МИ №1 МИ №2	Концентрация серы в газе в сумме не более 80 мг/м ³
Газовая смесь на выходе из абсорбера поз 1	Массовая концентрация H ₂ S, не более Массовая концентрация CO ₂ , не более	Хроматографический	5 ppm 0,01%

Продолжение таблицы 4

Насыщенный раствор МДЭА после абсорбера	Массовая концентрация CO ₂ , не более	МИ №4	112г/дм ³
	Массовая концентрация H ₂ S, не более	МИ №1	1%
Регенерированный раствор МДЭА на сходе в абсорбер 1	Массовая концентрация CO ₂ , не более	МИ №4	6 г/дм ³

Вывод к главе 3:

Предложен способ модернизации существующей технологии очистки природного газа ПАО «КуйбышевАзот», заключающейся в осуществлении МДЭА-очистки природного газа от содержащихся в нем кислых газов после стадии гидрирования сероорганических соединений.

Представлено описание модернизируемой технологии, дана характеристика участникам процесса, а также предложен план аналитического контроля стадии очистки.

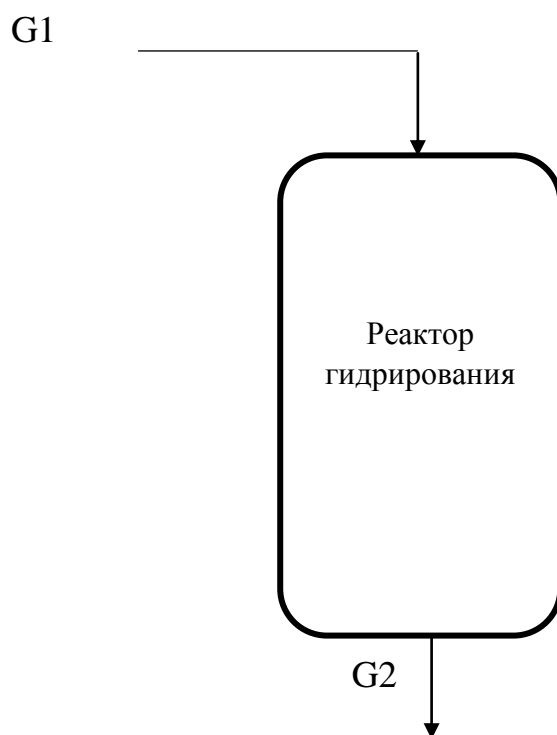
Глава 4. Расчетная часть

В расчете стадии очистки природного газа используется состав газа с максимально возможным содержанием диоксида углерода и общей серы.

4.1. Расчет стадии гидрирования сероорганических соединений

4.1.1 Материальный баланс

Схема материальных потоков реактора гидрирования сераорганических соединений представлена на рисунке 7.



G1 – Природный газ с азот-водородной смесью; G2 – газ после гидрирования

Рисунок 7– Схема материальных потоков процесса гидрирования сернистых соединений

Исходные данные к расчету материального баланса реактора гидрирования:

1. Расход природного газа с АВС на установку $50000 \text{ м}^3/\text{ч}$;

2. Количество серосодержащих соединений в исходной смеси:
сероводород – 20 мг/м³; меркаптановая сера – 60 мг/м³.

Количество серосодержащих соединений в составе природного газа:

$$G_{S\text{общ}}^1 = \varphi_S \cdot V_1, \quad (17)$$

где φ_S – содержание соединений серы в потоке G1, мг/м³;

V_1 – объемный расход природного газа, м³/ч.

$$G_{S\text{общ}}^1 = (20 + 60) \cdot 10^{-6} \cdot 50000 = 4 \text{ кг/ч}$$

Из них:

- сероводорода

$$G_{H_2S}^1 = 0,2 * 4 = 0,8 \text{ кг/ч}$$

- меркаптановой серы (в виде метилмеркаптана)

$$G_{CH_3SH}^1 = 0,6 * 4 = 2,4 \text{ кг/ч}$$

Мольный расход компонентов рассчитывается по формуле:

$$g_i = \frac{G_i}{M_i}, \quad (18)$$

где M_i – молярная масса компонента, кг/кмоль.

Тогда:

- сероводорода

$$g_{H_2S}^1 = \frac{0,8}{34} = 0,0235 \text{ кмоль/ч}$$

- метилмеркаптана

$$g_{CH_3SH}^1 = \frac{2,4}{48} = 0,05 \text{ кмоль/ч}$$

Объемы компонентов смеси можно рассчитать по формуле:

$$V_i = g_i \cdot V_m, \quad (19)$$

где $V_m = 22,4 \text{ м}^3$ – молярный объем.

Тогда:

- сероводорода

$$V_{H_2S}^1 = 0,0235 \cdot 22,4 = 0,526 \text{ м}^3/\text{ч}$$

- метилмеркаптана

$$V_{CH_3SH}^1 = 0,05 \cdot 22,4 = 1,12 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Содержание в природном газе углеводородов составляет:

$$V_1 = 50000 - V_{H_2S}^1 - V_{CH_3SH}^1 \quad (20)$$

$$V_1 = 50000 - 0,526 - 1,12 = 49998,354 \text{ м}^3$$

Согласно данным таблицы 1 содержание метана в смеси 92,41%. Тогда объемный расход метана составит:

$$V_{CH_4}^1 = 0,9241 \cdot V_1 \quad (21)$$

$$V_{CH_4}^1 = 0,9241 \cdot 49998,354 = 46203,479 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Мольный расход метана:

$$g_{CH_4}^1 = \frac{V_{CH_4}^1}{V_m} = \frac{46203,479}{22,4} = 2062,655 \text{ кмоль/ч}$$

Массовый расход метана:

$$G_{CH_4}^1 = g_{CH_4}^1 \cdot M_{CH_4} = 2062,655 \cdot 16 = 33002,48 \text{ кг/ч}$$

Аналогичным образом рассчитываем каждый компонент природного газа. Результаты расчета приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Состав потока G1

Компонент	кг/кмоль	% об.	м ³ /ч	кмоль/ч	кг/ч
H ₂ S	34	1 · 10 ⁻⁵	0,526	0,02	0,80
CH ₃ SH	48	2,2 · 10 ⁻⁵	1,12	0,05	2,40
CH ₄	16	92,41	46203,479	2062,66	33002,48
C ₂ H ₆	30	0,55	274,991	12,28	368,29
C ₃ H ₈	44	0,27	134,996	6,03	265,17
C ₄ H ₁₀	58	0,04	19,999	0,89	51,78
CO ₂	44	3,5	1749,942	78,12	3437,39
H ₂	2	1,72	859,972	38,39	76,78
N ₂	28	1,51	754,975	33,70	943,72
Итого:		100	50000	2232,14	38148,8

В процессе гидрирования протекает реакция (22):



Рассчитаем количество водорода, необходимого на реакцию:

$$g_{H_2} = g_{CH_3SH}^1 = 0,05 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2} = 0,05 \cdot 2 = 0,1 \text{ кг/ч}$$

$$V_{H_2} = 0,05 \cdot 22,4 = 1,12 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество водорода, покидающее реактор в составе потока G2:

$$g_{H_2}^2 = g_{H_2}^1 - g_{H_2} = 38,39 - 0,05 = 38,34 \text{ кмоль/ч}$$

$$V_{H_2}^2 = 38,34 \cdot 22,4 = 858,816 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$G_{H_2}^2 = 38,34 \cdot 2 = 76,68 \text{ кг/ч}$$

Количество сероводорода, образовавшегося в результате реакции (22):

$$g_{H_2S} = g_{CH_3SH}^1 = 0,05 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2S} = 0,05 \cdot 34 = 1,7 \text{ кг/ч}$$

$$V_{H_2S} = 0,05 \cdot 22,4 = 1,12 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Общее количество сероводорода, покидающего реактор гидрирования:

$$g_{H_2S}^2 = g_{H_2S}^1 + g_{H_2S}^{(6)} = 0,02 + 0,05 = 0,07 \text{ кмоль/ч}$$

$$V_{H_2S}^2 = 0,07 \cdot 22,4 = 1,568 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$G_{H_2S}^2 = 0,07 \cdot 34 = 2,38 \text{ кг/ч}$$

Количество метана, образовавшееся в результате реакции:

$$g_{CH_4} = g_{CH_3SH}^1 = 0,05 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{CH_4} = 0,05 \cdot 16 = 0,8 \text{ кг/ч}$$

$$V_{CH_4} = 0,05 \cdot 22,4 = 1,12 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество метана, покидающего реактор в составе потока G2:

$$g_{CH_4}^2 = g_{CH_4}^1 + g_{CH_4} = 2062,66 + 0,05 = 2062,71 \text{ кмоль/ч}$$

$$V_{CH_4}^3 = 2062,71 \cdot 22,4 = 46204,704 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$G_{CH_4}^3 = 2062,71 \cdot 16 = 33003,36 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс процесса представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Материальный баланс реактора гидрирования

Компонент	Приход				Расход			
	м ³ /ч	кмоль/ч	кг/ч	% масс.	м ³ /ч	кмоль/ч	кг/ч	% масс.
H ₂ S	0,526	0,02	0,80	0,002	1,568	0,07	2,38	0,006
CH ₃ SH	1,12	0,05	2,40	0,006				
CH ₄	46203,479	2062,66	33002,48	86,510	46204,704	2062,71	33003,36	86,512
C ₂ H ₆	274,991	12,28	368,29	0,965	274,991	12,28	368,29	0,965
C ₃ H ₈	134,996	6,03	265,17	0,695	134,996	6,03	265,17	0,695
C ₄ H ₁₀	19,999	0,89	51,78	0,136	19,999	0,89	51,78	0,136
CO ₂	1749,942	78,12	3437,39	9,010	1749,942	78,12	3437,39	9,010
H ₂	859,972	38,39	76,78	0,201	858,816	38,34	76,68	0,201
N ₂	754,975	33,70	943,72	2,474	754,975	33,70	943,72	2,474
Итого:	50000	2232,14	38148,8	100,000	50000	2232,14	38148,8	100,000

4.1.2 Тепловой баланс стадии гидрирования

Исходные данные для расчета:

1. Температура сырья на входе в реактор 370°C;
2. Температура на выходе из реактора 360°C
3. Тепловой эффект реакции (22) составляет 59 кДж/моль [16];

Общее уравнение теплового баланса процесса:

$$T_1 + T_2 = T_3 + T_4 + T_5, \quad (23)$$

где T_1 – тепло экзотермической реакции, кДж/ч;

T_2 – физическое тепло компонентов сырья, кДж/ч;

T_3 – физическое тепло компонентов продукта, кДж/ч;

T_4 – потери тепла в окружающую среду, кДж/ч;

T_5 – тепло от теплоносителя, кДж/ч.

Тепло от химической реакции (6) рассчитывается по формуле:

$$T_{(6)} = q \cdot g_{CH_3SH}^1, \quad (24)$$

где q – тепловой эффект реакции (6), кДж/моль;

$g_{CH_3SH}^1$ – расход метилмеркаптана на реакцию, моль/ч.

$$T_{(6)} = 59 \cdot 50 = 2950 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло компонентов сырья и продуктов процесса рассчитывается по формуле:

$$T_i = g_i \cdot c_i \cdot t, \quad (25)$$

где g_i – мольный расход компонента, кмоль/ч;

c_i – молярная теплоемкость компонента, кДж/(кмоль·К);

t – температура, °С.

Молярная теплоемкость компонентов может быть рассчитана по формулам:

- для неорганических соединений

$$c_i = a + bT + c/T^2 \quad (26)$$

- для органических соединений

$$c_i = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (27)$$

где, a, b, c, d – коэффициенты.

Значения коэффициентов, а также расчеты теплоемкостей компонентов сырья и продукта процесса сведены в таблицу 7.

Таблица 7 – Результаты расчета теплоемкостей компонентов

Компонент	a	b·10 ³	c·10 ⁶ / c·10 ⁻⁵ *	d·10 ⁹	c _p при T=643K	c _p при T=633K
H ₂ S	29,37	-15,40			39,27	39,12
CH ₃ SH					50,3	
CH ₄	17,45	60,46	1,117	-7,20	54,87	54,34
C ₂ H ₆	4,196	154,6	-89,09	16,82	70,24	71,63
C ₃ H ₈	3,305	235,9	-117,6	22,68	111,40	112,26
C ₄ H ₁₀	0,469	385,4	-198,9	39,97	174,67	176,87
CO ₂	44,14	9,04	-8,53		47,89	47,73
H ₂	27,28	3,26	0,502		29,50	29,47
N ₂	27,87	4,27			30,62	30,57

* c·10⁶ – для органических веществ; c·10⁻⁵ – для неорганических веществ;

Для расчета физического тепла компонентов сырья и продукта пользуемся формулой 12. Результаты расчета сведены в таблицу 8.

Таблица 8 – Расчет физического тепла потоков

Вещ-во	Поток G1 при t=370°C			Поток G2 при T=360°C		
	gi	ci	Ti, кДж/ч	gi	ci	Ti, кДж/ч
H ₂ S	0,02	39,27	290,60	0,07	39,12	985,82
CH ₃ SH	0,05	50,3	930,55			
CH ₄	2062,66	54,87	41875917,05	2062,71	54,34	40351558,10
C ₂ H ₆	12,28	70,24	319142,46	12,28	71,63	316661,90
C ₃ H ₈	6,03	111,40	248544,54	6,03	112,26	243694,01
C ₄ H ₁₀	0,89	174,67	57518,83	0,89	176,87	56669,15
CO ₂	78,12	47,89	1384231,72	78,12	47,73	1342320,34
H ₂	38,39	29,50	419026,85	38,34	29,47	406756,73
N ₂	33,70	30,62	381800,78	33,70	30,57	370875,24
Итого:	2232,14		44687403,38	2232,14		43089521,29

Общий приход тепла:

$$T_{\text{прих}} = T_1 + T_2 \quad (28)$$

$$T_{\text{прих}} = 2950 + 44687403,38 = 44690353,38 \text{ кДж/ч}$$

Т.к. дополнительного подвода или отвода тепла технологией не предусмотрено, найдем количество потерь тепла в окружающую среду через стенки реактора:

$$T_4 = T_{\text{прих}} - T_2 = 44690353,38 - 43089521,29 = 1600832,09 \text{ кДж/ч}$$

Количество потерь в % от прихода составляет:

$$\frac{1600832,09}{44690353,38} = 3,5 \%$$

Энергетический баланс процесса сведен в таблицу 9.

Таблица 9 – Энергетический баланс процесса

Приход	T, кДж/ч	%	Расход	T, кДж/ч	%
Тепло экзотермической реакции	2950	0,007	Тепло от продукта	43089521,29	96,418
Тепло от сырья	44687403,38	99,993	Потери тепла	1600832,09	3,582
Итого:	44690353,38	100,000	Итого:	44690353,38	96,418

4.2 Расчет стадии аминовой очистки

4.2.1 Материальный баланс

Схема материальных потоков процесса очистки природного газа представлена на рисунке 8.

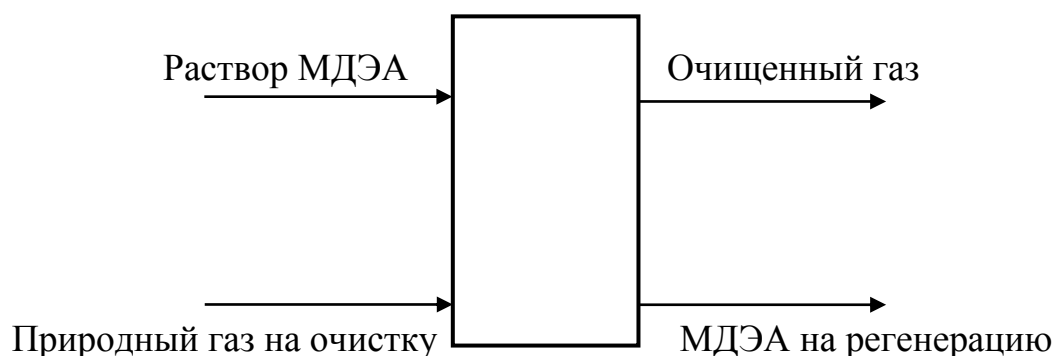


Рисунок 8 – Схема материальных потоков

Остаточное содержание сероводорода принимаем равным 5 ppm. Содержание диоксида углерода – 0,1% от исходного.

Количество поглощенного диоксида углерода:

$$G_{CO_2} = 0,999 \cdot G_{CO_2}^2 \quad (29)$$

$$G_{CO_2} = 0,999 \cdot 3437,39 = 3433,95 \text{ кг/ч}$$

$$g_{CO_2} = \frac{3433,95}{44} = 78,044 \text{ кмоль/ч}$$

Количество оставшегося диоксида:

$$G_{CO_2}^{ост} = 3437,39 - 3433,95 = 3,44 \text{ кг/ч}$$

$$g_{CO_2}^{ост} = \frac{3,44}{44} = 0,078 \text{ кмоль/ч}$$

Количество сероводорода в очищенном природном газе рассчитывается следующим образом:

$$G_{H_2S}^{ост} = 0,0005\% \cdot (G_2 - G_{CO_2} - G_{H_2S}^2 + G_{H_2S}^{ост})(30)$$

Тогда:

$$x = 0,000005 \cdot (38148,8 - 3433,95 - 2,38 + x)$$

$$x = G_{H_2S}^{ост} = 0,1735 \text{ кг/ч}$$

$$g_{H_2S}^{ост} = \frac{0,1735}{34} = 0,0051 \text{ кмоль/ч}$$

Количество извлеченного сероводорода:

$$G_{H_2S} = 2,38 - 0,1735 = 2,2065 \text{ кг/ч}$$

$$g_{H_2S} = \frac{2,2065}{34} = 0,0648 \text{ кмоль/ч}$$

В качестве абсорбента на установке применяется 40% раствор МДЭА, степень насыщения которого поддерживается 0,5 моль/моль [17].

Количество МДЭА, пошедшее на извлечение сероводорода:

$$g_{МДЭА1} = g_{H_2S} \cdot 0,5(31)$$

$$g_{МДЭА1} = 0,0648 \cdot 0,5 = 0,0324 \text{ кмоль/ч}$$

Количество МДЭА на извлечение углекислого газа:

$$g_{МДЭА2} = 78,044 \cdot 0,5 = 39,022 \text{ кмоль/ч}$$

Общее количество МДЭА:

$$g_{\text{МДЭА}} = g_{\text{МДЭА1}} + g_{\text{МДЭА2}} \quad (32)$$

$$g_{\text{МДЭА}} = 0,0324 + 39,022 = 39,0544 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{МДЭА}} = 39,0544 \cdot 207 = 8084,261 \text{ кг/ч}$$

Количество воды в 40% растворе МДЭА:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 8084,261 \cdot \frac{(100 - 40)}{40} = 12126,391 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс процесса представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Материальный баланс процесса

Компонент	кмоль/ч	кг/ч	% мас.
Статья прихода			
Природный газ на очистку, в т.ч.:	2232,14	38148,77	100
CH ₄	2062,71	33003,36	86,512
C ₂ H ₆	12,28	368,29	0,965
C ₃ H ₈	6,03	265,17	0,695
C ₄ H ₁₀	0,89	51,78	0,136
CO ₂	78,12	3437,39	9,010
H ₂	38,34	76,68	0,201
N ₂	33,70	943,72	2,474
H ₂ S	0,07	2,38	0,006
40% раствор МДЭА, в т.ч.:	712,74	20210,65	100
МДЭА	39,054	8084,261	40
H ₂ O	673,688	12126,391	60
Итого:	2944,88	58359,42	
Статья расхода			
Очищенный природный газ, в т.ч.:	2154,03	34712,613	100
CH ₄	2062,71	33003,36	95,08
C ₂ H ₆	12,28	368,29	1,06
C ₃ H ₈	6,03	265,17	0,76
C ₄ H ₁₀	0,89	51,78	0,15
CO ₂	0,078	3,44	0,01

Продолжение таблицы 10

H ₂	38,34	76,68	0,22
N ₂	33,70	943,72	2,72
H ₂ S	0,0051	0,1735	5·10 ⁻⁵
МДЭА на регенерацию, в т.ч.:	790,85	23646,81	100
МДЭА	39,054	8084,261	34,19
H ₂ O	673,688	12126,391	51,28
H ₂ S	0,0648	2,206	0,01
CO ₂	78,044	3433,95	14,52
Итого:	2944,88	58359,42	

4.2.2 Тепловой баланс аминовой очистки

Температура сырья на входе в абсорбер составляет 60°C.

Удельный тепловой эффект процесса абсорбции МДЭА кислых газов из природного составляет в среднем 50 кДж на 1 моль поглощённого газа [18].

Количество теплоты, выделяемое в процессе абсорбции:

$$T_1 = 50 \cdot (0,0648 + 78,044) = 3905,44 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Значения теплоемкостей компонентов сырья и продукта процесса сведены в таблицу 11 [19-20].

Таблица 11–Теплоемкость компонентов газа

Компонент	c _p при T=333K	c _p при T=343K
	кДж/кмоль*град	
H ₂ S	34,03	34,34
CH ₄	36,06	36,98
C ₂ H ₆	53,26	55,77
C ₃ H ₈	74,43	78,57
C ₄ H ₁₀	97,90	98,28

Продолжение таблицы 11

CO ₂	37,58	38,88
H ₂	28,81	28,81
N ₂	29,16	29,24

Расчет физического тепла газового потока представлен в таблице 12.

Температура регенерированного раствора амина составляет 50°C.

Теплоемкость 40%-ного раствора МДЭА:

$$C_{\text{МДЭА}} = 3,4 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град} [21]$$

Тепло поступающего раствора МДЭА:

$$T_{\text{р МДЭА вх}} = 3,4 \cdot 20210,65 \cdot 50 = 3435810,84 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Таблица 12 – Расчет теплоты входящего и выходящего газовых потоков

Вещ-во	Поток G1 при t=60°C			Поток G2 при T=70°C		
	gi	ci	Ti, кДж/ч	gi	ci	Ti, кДж/ч
CH ₄	2062,71	36,06	4462879,36	2062,71	36,98	5339531,11
C ₂ H ₆	12,28	53,26	39241,97	12,28	55,77	47939,89
C ₃ H ₈	6,03	74,43	26928,77	6,03	78,57	33164,40
C ₄ H ₁₀	0,89	97,90	5227,86	0,89	98,28	6122,84
CO ₂	78,12	37,58	176144,98	0,078	38,88	212,28
H ₂	38,34	28,81	66274,52	38,34	28,81	77320,28
N ₂	33,70	29,16	58961,52	33,70	29,24	68977,16
H ₂ S	0,07	34,03	142,93	0,0051	34,34	12,26
Итого:	2232,14		4835801,90	2154,03		5573280,22

Температура насыщенного раствора МДЭА 70°C. Тогда:

$$C_{p \text{ МДЭА вых}} = 3,5 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}$$

$$T_{p \text{ МДЭА вых}} = 3,5 \cdot 20210,65 \cdot 70 = 4951609,25 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло растворенных газов:

$$T_{CO_2 p} = 78,044 \cdot 38,88 \cdot 70 = 212404,55 \text{ кДж/ч}$$

$$T_{H_2S p} = 0,0648 \cdot 34,34 \cdot 70 = 155,76 \text{ кДж/ч}$$

Общее тепло насыщенного раствора МДЭА:

$$T_{\text{МДЭА нас}} = T_{p \text{ МДЭА вых}} + T_{CO_2 p} + T_{H_2S p} \quad (33)$$

$$T_{\text{МДЭА нас}} = 4951609,25 + 212404,55 + 155,76 = 5164169,56 \text{ кДж/ч}$$

При потерях тепла, равных 3% суммарный расход тепла:

$$\begin{aligned} T_{\text{расх}} &= 5573280,22 + 5164169,56 + \frac{3 \cdot (5573280,22 + 5164169,56)}{97} \\ &= 11069535,85 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Потери тепла:

$$T_{\text{потерь}} = \frac{3 \cdot (5573280,22 + 5164169,56)}{97} = 332086,07 \text{ кДж/ч}$$

Т.к. приход тепла должен быть равен расходу тепла, то:

$$T_1 + T_2 + T_3 = T_{\text{прих}} = T_{\text{расх}} \quad (34)$$

где T_3 – подводимое тепло.

$$T_3 = 11069535,85 - 3905,44 - 4835801,90 = 6229828,51 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс процесса абсорбции представлен в табл. 13.

Таблица 13 – Тепловой баланс процесса абсорбции

Приход	Т, кДж/ч	%	Расход	Т, кДж/ч	%
Тепло экзотермической реакции	3905,44	0,04	Тепло от продукта	5573280,22	50,35
Тепло от сырья	4835801,90	43,69	Потери тепла	332086,07	3,00
Подвод тепла	6229828,51	56,28			
Итого:	11069535,85	100,00	Итого:	11069535,85	53,35

4.3 Расчет абсорбера

В качестве абсорбера выбираем тарельчатую вертикальную колонну с переменным диаметром. В качестве тарелок принимаем ситчатые конструкции, однако две верхних тарелки в аппарате должны быть колпачковыми для предотвращения уноса капель жидкости с очищенным продуктом. Выбор такого абсорбера обусловлен большей эффективностью тарельчатой колонны по сравнению с насадочной.

Рассчитаем основные размеры аппарата.

Площадь поперечного сечения колонны может быть определена по уравнению:

$$F_k = \frac{V}{V_{\text{доп}}} \quad (35)$$

где V – сумма объемов сырья и растворителя, м³/ч;

$V_{\text{доп}}$ – допустимая объемная скорость, м³/(м²*ч).

$V_{\text{доп}}$ обычно принимается в пределах 20-40 м³/м²*ч. [22]

Производительность экстрактора по растворителю (водной фазе):

$$V = \frac{G_{p \text{ МДЭА}}}{\rho_{p \text{ МДЭА}}}, \quad (36)$$

где $G_{p \text{ МДЭА}}$ – массовый расход абсорбента, кг/с;

$\rho_{p \text{ МДЭА}} = 1017$ – плотность абсорбента при температуре 50°C, кг/м³[21].

$$V = \frac{20210,65}{1017} = 19,87 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Производительность экстрактора по сырью рассчитывается по формуле (м³/с):

$$V_{\text{пг}} = G_{\text{пг}}/\rho_{\text{пг}}, \quad (37)$$

где $G_{\text{пг}}$ – массовый расход природного газа, кг/с;

$\rho_{\text{пг}}$ – плотность природного газа, кг/м³.

Средняя плотность природного газа составляет $\rho_{\text{пг}} = 575$ кг/м³. Тогда:

$$V_{\text{пг}} = \frac{38148,77}{575} = 66,35 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Суммарный объем:

$$V = 19,87 + 66,35 = 86,22 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Принимаем $V_{\text{доп}} = 20$. Тогда:

$$F = \frac{86,22}{20} = 4,31 \text{ м}^2$$

Средний диаметр колонны находится из формулы:

$$F = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (38)$$

Тогда:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 3,65}{3,14}} = 2,15 \text{ м}$$

Из ряда стандартных диаметров колонных аппаратов принимаем диаметр нижней части колонны $d_n = 2,4$ м; диаметр верхней части колонны $d_v = 2$ м.

В соответствии с ОСТ 26-805-73 выбираем стандартные ситчатые тарелки для рассчитанного диаметра аппарата. Для нижней части абсорбера рабочее сечение тарелки составляет $3,16 \text{ м}^2$, диаметротверстий 4 мм, шаг отверстий 10 мм, относительное свободное сечение тарелки 10%.

Для верхней части абсорбера рабочее сечение тарелки составляет $2,09 \text{ м}^2$, диаметр отверстий 4 мм, шаг отверстий 10 мм, относительное свободное сечение тарелки 8%.

В соответствии с ОСТ 26-01-66-86 выбираем стандартные колпачковые тарелки с диаметром 1920 мм. Количество колпачков на тарелке 117 шт. Диаметр колпачка 100 мм, высота 55 мм. Относительное свободное сечение тарелки 12,4%.

Числотейоретических тарелок можно найти по формуле[22]:

$$n = - \frac{\ln(C_1/C_2)}{\ln(E+1)} \quad (39)$$

где E – степень абсорбции (извлечения);

C_1 – концентрация извлекаемых компонентов в исходном природном газе;

C_2 - концентрация извлекаемых компонентов в очищенном природном газе

Степень абсорбции:

$$E = \frac{M_{\text{погл}}}{M_{\text{исх}}} \quad (40)$$

где $M_{\text{погл}}$ – масса поглощённых компонентов, кг;

$M_{\text{исх}}$ – масса компонентов в исходной смеси.

$$E = \frac{3433,95 + 2,2065}{3437,39 + 2,38} = 99,89\%$$

$$n = -\frac{\ln\left(\frac{0,0831}{78,19}\right)}{\ln(0,9989 + 1)} = 10$$

Число действительных тарелок:

$$N = \frac{n}{\eta} \quad (41)$$

КПД колпачковых и ситчатых тарелок составляет от 0,5 до 0,7. Принимаем $\eta = 0,6$. Тогда действительное число тарелок:

$$N = \frac{10}{0,6} = 17 \text{ шт.}$$

Принимаем число тарелок в колонне с запасом $n=19$.

Расстояние между тарелками принимаем равным $h = 450$ мм. Тогда высота тарельчатой части:

$$H_{\text{т}} = (n - 1)h \quad (42)$$

$$H_{\text{т}} = (19 - 1) \cdot 500 = 9000 \text{ мм} = 9 \text{ м}$$

Высота абсорбера:

$$H_{\text{аб}} = H_{\text{т}} + h_1 + h_2 \quad (43)$$

Рекомендуется принимать:

$h_1 = 1$ м – высота сепарационного пространства.

Геометрические размеры нижней отстойной зоны рассчитываются из условия обеспечения пребывания в ней среды в течение 10-15 мин. Тогда:

$$h_2 = \frac{V}{4 \cdot F} \quad (44)$$

$$h_2 = \frac{73,15}{4 \cdot 3,65} = 5 \text{ м}$$

Тогда:

$$H_{аб} = 9 + 1 + 5 = 15 \text{ м}$$

Расчеты выполнены в соответствии с методиками, представленными в источниках [23-27].

Выводы в главе 4:

Расчитаны материальный и тепловой балансы процесса МДЭА очистки, определена степень очистки и состав природного газа на выходе из абсорбера. Получено количество теплоты, необходимое для подвода в зону очистки.

Определены основные размеры и количество тарелок проектируемого абсорбера.

Заключение

В представленной бакалаврской работе предложен способ модернизации стадии очистки природного газа от соединений серы установки получения аммиака ПАО «КуйбышевАзот». Предложенный способ позволит очищать поступающий на установку природный газ от соединений серы и диоксида углерода, при этом концентрация сероводорода в очищенном газе не будет превышать 5 ppm, концентрация диоксида углерода – 0,01%.

Данные показатели могут быть достигнуты при применении алканаминовой очистки природного газа после стадии гидрирования сероорганических соединений.

В работе предложена схема очистки природного газа, включающая в себя абсорбционную очистку раствором МДЭА после стадии гидрирования сероорганических соединений.

Произведен расчет стадии гидрирования сероорганических соединений, а именно материальный и тепловой балансы. В результате расчета получен состав газовой смеси на выходе из реактора гидрирования.

Произведен расчет материального и теплового балансов стадии МДЭА очистки природного газа от сероводорода и диоксида углерода. Получен необходимый расход абсорбента, а также требуемый дополнительный подвод теплоты в зону абсорбции для достижения требуемой температуры процесса.

Рассчитаны основные размеры абсорбера. В качестве абсорбера предложена вертикальная колонна, состоящая из двух секций, в каждую из которых подается раствор МДЭА. Абсорбент подается в верхнюю часть каждой секции, в то время как природный газ подается в низ колонны и движется противотоком к адсорбенту. Диаметр нижней части аппарата составляет 2,4 м, верхней – 2 м. Количество тарелок в аппарате составляет 19 шт, две из которых, располагаемые в верхней части абсорбера, являются колпачковыми, а остальные ситчатыми. Высота аппарата 15 м.

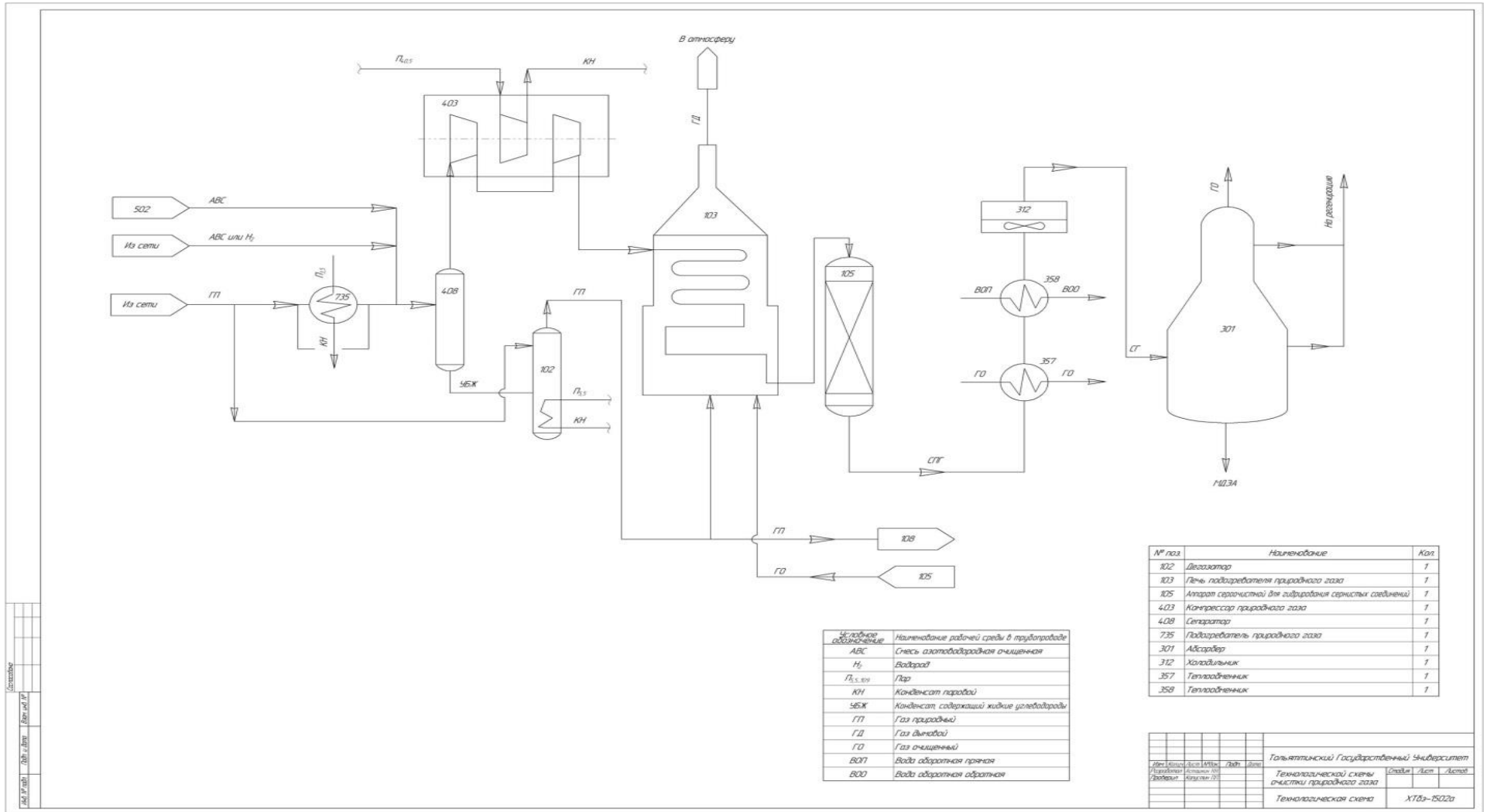
Список используемых источников

1. Балыбердина И. Т. Физические методы переработки и использования газа: Учебник для вузов. – М.: Недра, 1988. – 248 с.: ил.
2. Обрядчиков С. Н. Технология нефти (Ч. 2): Учебник для нефтяных вузов. 3-е изд. перераб. и доп. / Под ред. Д. И. Орочко. М; Л.: Гостоптехиздат, 1952. 408 с.
3. Бобров Н.Н. Применение топлива и смазочных материалов [Текст] : [Учеб.пособие для втузов СССР] / Н. Н. Бобров, П. И. Воропай ; Под общ. ред. Н. Н. Боброва. - Москва :Гостоптехиздат, 1962. - 346 с. :ил.
4. Dunleavy J. Sulfur as a Catalyst Poison / Platinum Metals Rev. №2 – 2006. P. 110.
5. Poels E. K., Beek W. P., Hoed W. Deactivation of fixed-bed nickel hydrogenation catalysts by sulfur / Fuel Vol. 74 No. 12, pp. 1800-1805, 1995.
6. Argyle M., Bartholomew C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review / Catalysts 2015, 5(1), 145-269.
7. Исмагилов Ф.Р., Вольцов А.А., Аминов О. Н. и др. Экология и новые технологии сероводородсодержащих газов. – Уфа: изд-во «Экология», 2000. – 214 с.
8. Вальберг Г.С. Природный газ в цементной промышленности. М.: Стройиздат, 1962. – 172 с.
9. Лебедев М. С., Филипповский Н. Ф. Повышение эффективности очистки природного газа от диоксида углерода перед сжижением на комплексе по производству СПГ на ГРС Новосвердловской ТЭЦ / Конференция молодых ученых, УралЭНИН, ФГАОУ ВО «УрФУ», 2017. – С. 9-12.
10. Annesini M. C., Piemonte V., Turchetti L. Carbon Formation in the Steam Reforming Process: a Thermodynamic Analysis Based on the Elemental Composition/ Dipartimento di IngegneriaChimica. – Roma, 2018.

11. Шкляр Р. Л., Мамаев А. В., Сиротин С.А. Неселективная абсорбция кислых газов водным раствором метилдиэтанолamina / Современные технологии переработки и использования газа. №1 (21). – 2015. – С. 17-21.
12. Xiao, J.; Li, C.-W.; Li, M.-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol. Chem. Eng. Sci. 2000, 55 (1), pp. 161-175.
13. Shimekit B., Mukhtar H. Natural Gas Purification Technologies – Major Advances for CO₂ Separation and Future Directions / Advances in Natural Gas Technolog. – 2011. - P. 235-270.
14. Лаврентьева И.А. Анализ применения новых сорбентов в процессах абсорбционной очистки технических и природных газов от сероводорода и углекислого газа / Доклад на семинаре ОАО Гипрогазоочисткаю – 2001.
15. Метилдиэтанолamin модифицированный специальный [Электронный ресурс] / [Точка доступа]: <https://sintez-oka.com/products/alkylethanolamines/mdea-ms/> Дата обращения: 11.03.2020.
16. Танатаров М.А., Ахметшина М.Н, Фасхутдинов Р.А. Технологические расчеты установок переработки нефти: Учеб.пособие для ВУЗов/ Танатаров М.А., Ахметшина М.Н, Фасхутдинов Р.А и др. М.: Химия, 1987 г.
17. Рахимов Б. Р., Абдуллаев Ф. Р. Применение водных растворовметилдиэтанолamina для очистки газов/ Вопросы науки и образования No1(2), 2017. – 125 с.
18. ØysteinJonassena, Inna Kimb, Hallvard F. Svendsen. Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) into aqueous Nmethyldiethanolamine(MDEA) and N,Ndimethylmonoethanolamine(DMMEA) / Energy Procedia 63 (2014). – Pp. 1890 – 1902.

19. Метан : Справочник / С. Ю. Пирогов, Л.А. Акулов, М.В. Ведерников [и др.]. - Санкт-Петербург : НПО "Профессионал", 2006. - 848 с.
20. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. Химическая термодинамика органических соединений / Пер. с англ. канд. хим. наук В. А. Левицкого и В. М. Сахарова. М.: Мир, 1971. – 870 с.
21. Технология переработки природного газа и конденсата: Т 38 / Справочник: в 2 ч. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. – Ч. 1. – 517 с.
22. Елизаров В.В., Елизаров Д.В., Мерзляков С.А. Определение действительных ступеней разделения по степени извлечения низкокипящего компонента / Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – С. 185-189.
23. Кузнецова В.М. Расчет количества абсорбента для очистки углеводородных газов от H₂S и CO₂ раствором МДЭА // Наука через призму времени.-2019.-№1 (22).
24. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.
25. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
26. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1977. – 576 с.
27. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.

Приложение А



Условные обозначения	Наименование рабочей среды в трубопроводе
ABC	Смесь азотобродячая очищенная
H ₂	Водород
П _{1.5.89}	Пар
КН	Конденсат паровой
УБЖ	Конденсат содержащий жидкие углеводороды
ГП	Газ природный
ГД	Газ дымовый
ГО	Газ очищенный
ВОП	Вода обратная прачная
ВОО	Вода обратная обратная

№ поз.	Наименование	Кол.
102	Дезигратор	1
103	Печь подогревателя природного газа	1
105	Аппарат сорбционный для гидрофобизации серы	1
403	Компрессор природного газа	1
408	Сепаратор	1
735	Подогреватель природного газа	1
301	Абсорбер	1
312	Холодильник	1
357	Теплообменник	1
358	Теплообменник	1

Дир. Института	Дир. Института	Дир. Института	Дир. Института	Дир. Института	Дир. Института	Дир. Института	Дир. Института	Дир. Института	Дир. Института
Проф. А.И. Иванов	Проф. С.В. Петров	Проф. М.А. Сидоров	Проф. И.П. Федотов	Проф. Г.Н. Морозов	Проф. К.С. Павлов	Проф. Л.Д. Попов	Проф. Я.С. Романов	Проф. Ф.И. Соколов	Проф. Х.В. Тимофеев
Технологическая схема									
Технологическая схема									
X729-1502a									

Приложение В

