

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Разработка адсорбера для осушки
природного газа под давлением 15-20 МПа**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Гончаренко Антона Михайловича

Научный руководитель

доцент, к. х. н.
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

И. А. Никифоров
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д. х. н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р. И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2021

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Адсорберы относятся к нетиповым видам оборудования. Они изготавливаются по индивидуальным проектам. Определение многих характерных величин, влияющих на эффективность ведения процесса вычисляют на основе практических рекомендаций.

Актуальность данной работы заключается в создании такой математической модели процесса адсорбции, которая: отражала бы реальные параметры процесса, физико-химические свойства реагентов, материалов и продуктов; учитывала бы геометрию и конструктивные особенности аппаратов; давала возможность выбора наиболее эффективного и перспективного режима работы установки.

Для магистерской работы выбран технологический процесс тонкой очистки природного газа от воды, углеводородов и минеральных примесей методом одноступенчатой адсорбционной осушки.

Цель работы: разработка модели адсорбера и технологического режима его работы для получения высокочистого сухого природного газа с минимальным содержанием извлекаемых компонентов.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи:**

- 1) изучены новые технические решения, которые могут быть применены в целях модернизации процесса адсорбции;
- 2) рассмотрены перспективные типы адсорбентов, используемые в рассматриваемом процессе осушки природного газа;
- 3) произведено моделирование адсорбера и технологической схемы адсорбции, применяемых для тонкой очистки природного газа от нежелательных компонентов, и представлен оптимальный технологический режим работы установки с возможностью получения продуктовой смеси, концентрация примесей в которой удовлетворяет требованиям нормативно-технической документации.

Литературный обзор на тему магистерской работы включает в себя: основные сведения и понятия о процессе адсорбции; приведение современных

патентных изобретений в области модернизации устройств адсорберов; детальное рассмотрение факторов, оказывающих влияние на эффективность работы адсорбционных аппаратов.

Расчёт и моделирование процесса очистки природного газа, а также выявление зависимостей между принципиальными режимными параметрами адсорбции осуществлялись с помощью пакета моделирующих программ УТК.

Структура магистерской работы. Магистерская работа включает в себя обозначения и сокращения, введение, 2 раздела, 9 подразделов, заключение и список использованных источников. Выпускная квалификационная работа изложена на 50 листах, содержит 8 таблиц и 13 рисунков. Разделы:

- 1 Литературный обзор (включая 5 подразделов);
- 2 Практическая часть (включая 4 подраздела).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первый раздел посвящен анализу научной литературы на выбранную тему. В первую очередь, представлены теоретические сведения о процессе адсорбции. Даны ключевые понятия и их определения. Приведены фундаментальные законы, описывающие зависимость между важнейшими параметрами процесса. Представлены наиболее распространенные типы изотерм адсорбции. Указаны важнейшие характеристики поглотителя, используемого в процессе.

Далее приводятся основные типы адсорберов, применяемые в промышленности: аппараты с неподвижным слоем адсорбента; аппараты с движущимся слоем адсорбента; аппараты с механическим транспортированием адсорбента; аппараты с псевдооживленным слоем адсорбента. [1]

Рассмотрены патентные изобретения конструкций адсорбционных аппаратов:

- аппарат для процесса короткоциклового безнагревной адсорбции с вмонтированным внутрь корпуса теплообменным элементом (змеевиком для подачи теплоносителя на стадии регенерации), а также дополнительными слоями гравия и колосниковой решеткой для увеличения равномерности потока по высоте адсорбера и степени улавливания влаги; [2]
- адсорбер с нижней и верхней распределительными решетками, состоящими из горизонтальной сетки Джонсона с вертикальными стаканами из такой же сетки, заглубленными в слой адсорбента, что обеспечивает улавливание твердых частиц, капель аэрозоля и пылинок адсорбента, выносимых очищенным газом из слоя, а также надежную эксплуатацию аппарата, предотвращение концентрирования примесей и дезактивации поглотителя; [3]
- аппарат для проведения адсорбции, отличающийся универсальностью конструктивного решения тем, что характеризуется надежностью работы

и высокой эффективностью использования поглотительной способности адсорбента за счет создания условий равномерного распределения потока газа в поперечном сечении адсорбера благодаря размещению по центру продольной оси конического стакана и отверстий в перфорированной перегородке. [4]

Представлен литературный обзор применяемых в процессе адсорбентов. Наиболее часто при осушке природного газа применяются активный Al_2O_3 , силикагели и цеолиты. Последний тип адсорбентов представляет собой широкий класс материалов, исследование и модернизация которых происходит в настоящее время все более активно.

Проведенное авторами Ткаченко И. Г., Сусликовым С. П. и др. исследование по поиску эффективного метода очистки ПГ привело к разработке последовательной двухступенчатой схемы адсорбции с комбинированными слоями нескольких адсорбентов (рисунок 1). В первом блоке в слой адсорбентов загружают модифицированный мелкопористый силикагель (0,01-0,50 масс. % углерода), причем, контактирование осуществляют при соотношении поглотителя к силикагелю, равном 5-20 об. % от общей загрузки комбинированного слоя адсорбентов. Осушителем во втором блоке является отечественный узкопористый синтетический цеолит КА в виде гранул различного диаметра, динамическая емкость по парам воды которого составляет: для гранул диаметром 2,9 мм – не менее 130 мг/см^3 , для гранул диаметром 2,0 мм – не менее 140 мг/см^3 . Использование двухступенчатой адсорбции ПГ, с отделением жидкой фазы, содержащей C_{5+} , метанол и воду, в первом адсорбционном блоке и последующим обезвоживанием жидкой фазы во втором адсорбционном блоке позволяет решить проблему селективного разделения газовой, водной и жидкой УВ фаз. Отделяемая таким образом вода имеет высокую степень очистки, а жидкая УВ фаза улучшает эксплуатационные характеристики и увеличивается в объеме за счет обогащения кислородсодержащими соединениями.

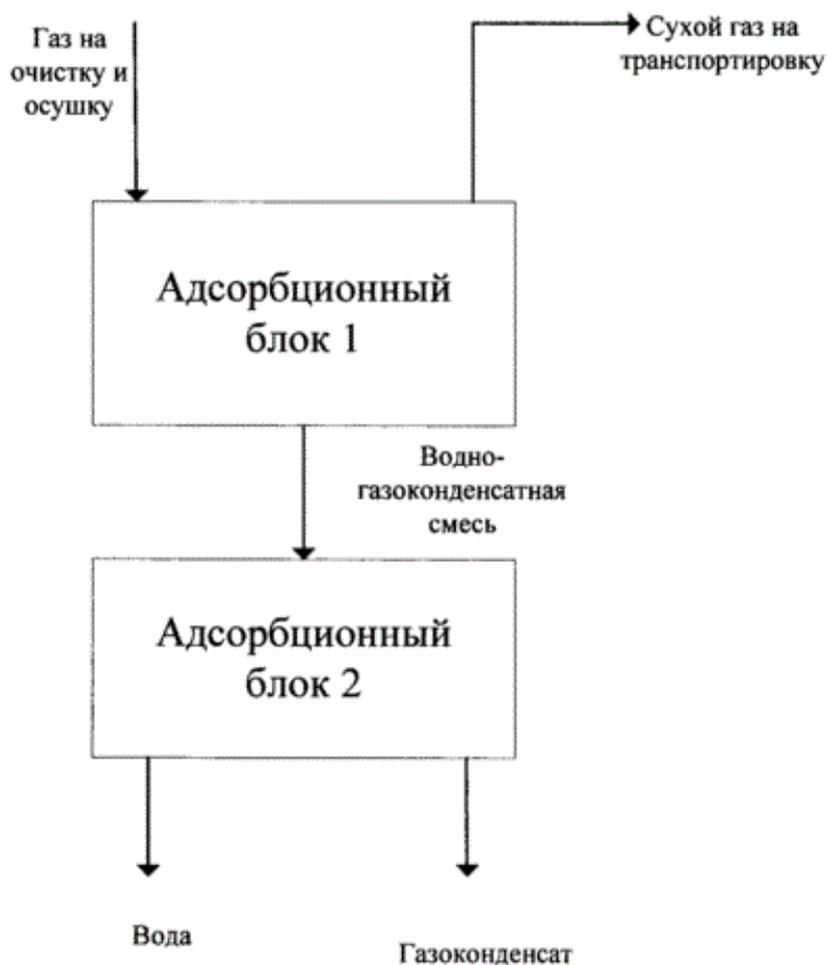


Рисунок 1 – Блок-схема двухступенчатой адсорбции

Регенерация цеолита по данной схеме осуществляется азотно-воздушной смесью при температуре до 400 °С. Вытесненные из пор цеолита пары воды охлаждаются в холодильнике, вода анализируется на остаточное содержание метанола и УВ либо отправляется в систему промышленной канализации на биологическую доочистку, либо сбрасывается в водоем. Целевой продукт второго адсорбционного блока – обезвоженная метанольно-газоконденсатная смесь – используется в качестве основы для производства высокооктановых бензинов. [5]

Адсорбционная способность цеолитов NaX, CaA и NaCaA при комнатной температуре уже под давлением несколько мм рт. ст. близка к адсорбционной способности при максимальном насыщении, что подтверждается в работах Рахматкариевой Ф. Г. и Сергунина А. С. Это указывает на перспективность

использования цеолитов (особенно, СаА и NaСаА) для осушки ПГ с невысоким содержанием водяных паров.

Подвижность молекул воды в цеолитовой матрице заторможена, состояние воды близко к твердо-подобному ($\Delta S_a < -15$ Дж/моль · К). Время установления равновесия при малых заполнениях замедлено (до 35 часов), а при высоких процесс ускоряется и равновесие устанавливается за несколько часов. Отличительной особенностью адсорбции паров в цеолитах NaX, СаА и NaСаА является относительно малая зависимость адсорбционной способности от температуры. Даже при 100 °С, когда адсорбционная способность силикагеля и окиси алюминия незначительна, цеолиты способны поглощать большое количество воды. [6,7]

Авторами Махмудовой Л. Ш. и др. проанализирована эффективность и применимость различных цеолитов для осушки и очистки от H₂S, CO₂ и NO₂, меркаптанов. Выявлено, что наиболее эффективным адсорбентом для осушки газа является цеолит NaX, а цеолит СаА – для поглощения CO₂ диоксида углерода из газового потока. Показано, что комбинированный слой «крупнопористый силикагель КСКГ – мелкопористый силикагель КСМГ – цеолит NaX» может быть применим к работе в реальных условиях НПЗ использован и использован для осушки и очистки газа от меркаптанов, влаги, CO₂ и NO₂. Причем, показано, что коксообразование при регенерации в цеолитах со связующим агентом значительно выше, чем для цеолитов без связующего. [8]

Однако, далеко не все цеолиты пригодны к применению в процессах тонкой очистки. Так, Парануком А. А. и Хрисониди В. А. экспериментально подтверждается нецелесообразность использование цеолита марки КА_{СО} при больших концентрациях воды в исходном сырье. По результатам исследования раствора адсорбции сделан вывод о возможном протекании хемосорбции. При вынесении подобных результатов на рассмотрение необходимо также учитывать условия проведения опытов. [9]

Далее в работе рассмотрен порядок расчета адсорбционной установки согласно одной из методик для инженерных расчетов.

1. Определяется удельная цикловая производительность:

$$q^{\bullet} = \frac{1-c_0}{c_0-c} (\Delta a_1) + \frac{c_0}{c_0-c} (\Delta a_2), \quad (1)$$

где q^{\bullet} – цикловая производительность установки, $\frac{\text{нм}^3_{\text{продукта}}}{\text{м}^3_{\text{сорбента}}}$;

c_0, c – содержание более сорбирующегося компонента во входном потоке и в продуктивном;

$\Delta a_1, \Delta a_2$ – разность значений адсорбции более и менее сорбирующегося компонентов при максимальном и минимальном давлениях, $\frac{\text{нм}^3}{\text{м}^3_{\text{сорбента}}}$.

2. С учетом кинетических факторов выражение для реальной цикловой производительности записывается в виде:

$$q_{\Sigma} = q^{\bullet} - \frac{\Delta V_{\Phi}}{2V}, \quad (2)$$

где q_{Σ} – реальная цикловая производительность, $\frac{\text{м}^3}{\text{м}^3_{\text{сорбента}}}$;

ΔV_{Φ} – ширина размытия адсорбционного фронта, м^3 ,

V – объем слоя адсорбента, м^3 .

3. Ширина размытия фронта может быть оценена по уравнению Ван-Деемтера:

$$\Delta V_{\Phi} = \left(\frac{AS^2}{G_{\text{прод}}} + BS + CG_{\text{прод}} \right) P, \quad (3)$$

где A, B, C – экспериментальные константы;

$G_{\text{прод}}$ – расход продукта при нормальных условиях, $\text{нм}^3/\text{ч}$;

S – сечение адсорбционного аппарата, м^2 ;

P – давление, атм.

4. Определяется объем слоя адсорбента из соотношения:

$$V = \frac{2G_{\text{прод}}\tau_{\text{пц}} + \Delta V_{\Phi}}{2q^{\bullet}}, \quad (4)$$

где $\tau_{\text{пц}}$ – время полуцикла, ч.

5. Далее находят необходимую массу адсорбента и расход продуктового газа через компрессор:

$$M_{\text{сорбента}} = n \left(\frac{\pi}{4} D^2 L \right) \rho_{\text{нас}}; \quad (5)$$

$$G_0 = \chi \frac{M_{\text{сорбента}}}{2\tau_{\text{пц}} \rho_{\text{нас}}} \left[q_{\Sigma} + (\Delta a_1 + \Delta a_2) + \frac{P}{P_0} \right], \quad (6)$$

где χ – коэффициент, обычно равный 1,2-1,3;

P, P_0 – максимальное и нормальное давление газа, атм;

$M_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента в установке;

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

Указаны недостатки данной методики и подтверждена актуальность работы в контексте создания математических моделей, позволяющих учитывать: вариант многоадсорберной установки; более двух компонентов в разделяемой смеси; сложность геометрии аппаратов; нестационарные нагрузки на установку по давлениям на входе и выходе, составу разделяемой смеси. [10]

Представлена принципиальная схема процесса адсорбционной осушки газа. Рассмотрены преимущества и недостатки данной схемы. Ключевые элементы схемы послужили прототипом для создания будущей технологической схемы установки процесса адсорбции. [11]

Второй раздел представляет собой практическую часть работы, в которой сначала приводятся зависимости, послужившие основой создания модели адсорбера и учитывающие важнейшие параметры процесса.

Рассматриваемая расширенная модель адсорбера основана на решении уравнения адсорбции Тота для произвольного слоя адсорбента

$$Q_i = \frac{Q_{\text{max},i} \cdot P_i \cdot K_i}{1 + \sum_{i=1}^n \left[(1 + (P_i K_i)^{t_i})^{1/t_i} - 1 \right]}, \quad (7)$$

где Q_i – степень адсорбции i компонента;

$Q_{\text{max},i}$ – максимальная степень адсорбции i компонента;

P_i – парциальное давление i компонента i , Па;

K_i – константа Генри i компонента;

$$K_i = K_{0i} \cdot e^{\frac{Q_{sti}}{RT}}, \quad (8)$$

где K_{0i} – предэкспоненциальный множитель уравнения Генри;

Q_{sti} – теплота адсорбции;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, °С;

t_i – параметр неоднородности адсорбционной системы.

Выражение (п) относится к параметрическим уравнениям адсорбции с тремя переменными и является эмпирической модификацией уравнения Ленгмюра, решение которого позволяет достаточно точно описывать адсорбционные системы в широком диапазоне значений. При низких значениях давления уравнение Тота превращается в уравнение Генри, а при значении параметра $t_i = 1$ – в уравнение Ленгмюра, и его решения при известном параметре неоднородности системы можно использовать для прогнозирования равновесия газовых смесей при высоких давлениях. [12]

При этом расчет скорости адсорбции r_a ведется по формуле:

$$r_a = \frac{A_a P x_w}{\sqrt{T}}, \quad (9)$$

где A_a – константа, численно равная $\frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k}}$;

P – давление, кПа;

x_w – объемная доля воды в ПГ;

T – температура, °С. [13]

Указаны исходные данные для проведения расчета (таблицы 1 и 2).

Таблица 1 – Состав ПГ, взятого для моделирования адсорбции [14]

| Компонент | Концентрация, мольн. % |
|----------------|---------------------------|
| C_2H_6 | 1,94 |
| C_3H_8 | 0,43 |
| C_5H_{12} | 0,25 |
| CO | 0,39 |
| CH_4 | 95,72 |
| O_2 | 0,06 |
| i- C_5H_{12} | 0,03 |

Продолжение таблицы 1

| | |
|----------------------------------|------|
| i-C ₄ H ₁₀ | 0,05 |
| CO ₂ | 0,02 |
| H ₂ | 0,08 |
| H ₂ O | 0,65 |
| C ₄ H ₁₀ | 0,14 |
| N ₂ | 0,24 |

Таблица 2 – Характеристики адсорберов А-1,2,3

| Параметр и размерность | Значение |
|---|----------|
| Суммарный внутренний объем, м ³ | 20,00 |
| Объем твердой фазы (адсорбента), м ³ | 16,25 |
| Толщина стенки аппарата, м | 0,02 |
| Внешний диаметр аппарата, м | 2,16 |
| Масса корпуса, кг | 12000,00 |
| Высота аппарата, м | 5,44 |
| Высота верхнего сегмента аппарата, м | 1,394 |
| Высота нижнего сегмента аппарата, м | 1,394 |
| Высота слоя (адсорбента), м | 4,42 |

После создания математической модели и проверки адекватности ее работы были исследованы влияние температуры и давления на концентрации извлекаемых компонентов на выходе из адсорбера. Результаты исследований приведены в работе в табличном и графическом виде.

В ходе проведенных исследований был выявлен наиболее оптимальный технологический режим проведения адсорбционной осушки ПГ, характеризующийся максимально возможной степенью извлечения нежелательных компонентов из смеси при выбранном диапазоне изменения значений параметров. Численные значения параметров такого режима сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Параметры технологического режима, выбранного в качестве оптимального для проведения очистки в процессе адсорбции

| Параметр технологического режима | Оптимальное значение |
|--|----------------------|
| F, м ³ /ч | 1967,37 |
| T, °C | 15,00 |
| P, МПа | 20,00 |
| L, % | 20,01 |
| ΔP, кПа | 16,27 |
| C (H ₂ O), ppm | 0,01 |
| C (CO ₂), ppm | 0,03 |
| C (CO), ppm | 0,00 |
| C (C ₅ H ₁₂), ppm | 0,00 |
| C (i-C ₅ H ₁₂), ppm | 0,00 |

Заключение. По результатам выполненной магистерской работы были сформулированы следующие выводы.

1. Проведен литературный обзор новых технических решений в области проектирования оборудования для проведения адсорбционных процессов с высокими показателями эффективности и интенсивности, а также рассмотрены перспективные типы адсорбентов, используемые в рассмотренном процессе осушки ПГ.

2. Разработанная математическая модель адсорбера и установки адсорбции для проведения осушки ПГ под давлением 19,5-20,5 МПа является адекватной и демонстрирует корректность отработки при изменении входных и внесении возмущающих воздействий.

3. Проведено исследование зависимости содержания извлекаемых компонентов ПГ от температуры и давления, выявлена применимость существующих законов к моделированию адсорбционной очистки многокомпонентных смесей.

4. Зафиксированные концентрации извлекаемых компонентов на выходе из адсорбера удовлетворяют требованиям стандартов по содержанию нежелательных примесей в товарном продукте, а значения параметров при этом могут рекомендованы в качестве стационарного технологического режима для проведения очистки ПГ на опытной или опытно-промышленной установке.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Баранов, Д. А. Процессы и аппараты химической технологии : учебное пособие для СПО / Д. А. Баранов. – 4-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 408 с. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/171841> (дата обращения: 02.06.2021). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
- 2 Пат. 2686142 Российская Федерация. Адсорбер для проведения процесса короткоциклового безнагревной адсорбции / И. А. Мнушкин. – Заявка № 2018125987 от 13.07.2018 ; опубл. 24.04.2019, Бюл. № 12.
- 3 Пат. 2569349 Российская Федерация. Адсорбер для очистки газов / И. А. Мнушкин. – Заявка № 2014136822/05 от 10.09.2014 ; опубл. 20.11.2015, Бюл. № 32.
- 4 Пат. 2530112 Российская Федерация. Адсорбер вертикальный с неподвижным слоем адсорбента / Е. А. Бессонный, П. Д. Машковцев, А. В. Михайлов, В. М. Сидоров. – Заявка № 2012134380/05 от 10.08.2012 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 28
- 5 Пат. 2652192 Российская Федерация. Способ осушки и очистки природных газов / И. Г. Ткаченко, С. П. Сусликов [и др.] – Заявка № 2016100693 от 11.01.2016 ; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 12
- 6 Рахматкариева, Ф. Г. Изотермы и изостеры адсорбции паров воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA / Ф. Г. Рахматкариева [и др.] // Universum : химия и биология : электрон научн. журн. / 2001. – № 8 (74) – С. 48-54.
- 7 Сергунин, А. С. Исследование динамики адсорбции и десорбции паров воды активным оксидом алюминия и цеолитом NaX / А. С. Сергунин, С. И. Симаненков, Н. Ц. Гатапова // Вестник ТГТУ. / 2012. – Т. 18. № 3. – С. 664-671.
- 8 Махмудова, Л. Ш. Осушка и очистка природного газа на цеолитах (обзор) / Л. Ш. Махмудова, Ж. Т. Хадисова, Х. Х. Ахмадова, З. А. Абдулмежидова // Сборник статей по итогам Международной научно-практической

- конференции (Таганрог, 14 декабря 2019 г.) / 2019. – В 2 ч. Ч. 1. – С. 159-166.
- 9 Паранук, А. А. Исследование адсорбционной емкости цеолита KA_{CO} / А. А. Паранук, В. А. Хрисониди // Успехи современного естествознания. / 2016. – № 9. – С. 29-33.
- 10 Матвейкин, В. Г. Математическое моделирование и управление процессов короткоцикловой безнагревной адсорбции / В. Г. Матвейкин, В. А. Погонин, С. Б. Путин, С. А. Скворцов. – М. : «Издательство Машиностроение-1», 2007. – 140 с.
- 11 ИТС 29-2017. Добыча природного газа. М. : Бюро НДТ, 2017. – 276 с.
- 12 Никифоров, И. А. Применение математической модели адсорбера в качестве инструмента для разработки и оптимизации адсорбционных режимов / И. А. Никифоров, А. А. Кривоносов, А. И. Никифоров, Е. А. Чесноков // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. / 2020. – Т. 20. Вып. 3. – С. 308-314.
- 13 Никифоров, И. А. Моделирование осушки природного газа при давлениях 20-25 МПа алюмогелем и цеолитом NaA 4A / И. А. Никифоров, А. А. Кривоносов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. / 2017. – Т. 17. Вып. 2. – С. 166-169.
- 14 ИТС 50-2017. Переработка природного и попутного газа. М. : Бюро НДТ, 2017. – 213 с.