

Определение зоны кристаллизации CO₂ в схемах низкотемпературной сепарации природного газа

И.В. Витченко

Московский физико-технический институт (государственный университет)

Введение

За последние годы одним из самых перспективных и динамично развивающихся методов низкотемпературной сепарации газа является «3S» технология (SuperSonicSeparator). Эта технология, основанная на особенностях аэродинамики, уже неоднократно доказала свои преимущества в сепарации компонент и потому активно внедряется в производство по всему миру.

Основной сферой применения «3S» сепаратора на сегодняшний день является решение задач газовой промышленности, связанных с:

- подготовкой газа к транспорту (дегидратация и выделение тяжелых углеводородов);
- сепарацией пропан-бутанов (LPG);
- сепарацией этана.

Но «3S» технология имеет очень перспективные показатели и широкую область для научных исследований не только по улучшению эффективности использования в данных направлениях, но и по расширению возможностей «3S» технологии и сфер ее применения. Безусловно, одним из таких перспективных направлений является сепарация кислых компонент, содержащихся в природном газе. В частности, диоксида углерода CO₂ (углекислого газа).

Проблема извлечения диоксида углерода стоит уже давно. В настоящее время значительное количество добываемого газа (природного и попутного нефтяного) содержит кислые компоненты – сероводород и диоксид углерода. Содержание этих веществ в газах разных месторождений изменяется в широких пределах от долей до десятков процентов. Диоксид углерода в присутствии воды образует кислоты, которые вызывают химическую и электрохимическую коррозию металлов. Присутствие значительного количества CO₂ в газе снижает его теплоту сгорания, которая регламентируется.

Эти причины привели к разработке и промышленной реализации множества способов очистки углеводородных газов от кислых компонент. Самыми распространенными в мировой практике способами очистки природного газа от диоксида углерода являются:

- аминовые процессы с использованием этаноламинов (в качестве поглотителя обычно применяют моноэтаноламин);
- очистка газа физическими абсорбентами;
- адсорбционная очистка газа с использованием цеолитов (типа СаА);
- мембранные технологии извлечения.

Все эти методы имеют свои преимущества и недостатки, но среди них можно выделить общий экономический фактор – высокую стоимость данных технологий при очистке газов с высокой концентрацией CO_2 . Поэтому поиск новых решений и создание инновационных технологий в данной области продолжается, и одним из таких решений может стать технология «3S» сепарация.

Процесс извлечения CO_2 с использованием 3S-технологии очень схож с обычными процессами 3S-сепарации компонент C_{5+} , C_{3+} и C_{2+} за исключением некоторых конструктивных особенностей, связанных с необходимостью увеличения скорости потока в соплах (увеличение чисел Маха), и возможности попадания в область кристаллизации CO_2 .

Как уже отмечалось ранее, главным вопросом в очистке природного газа от диоксида углерода при низкотемпературном процессе является попадание в область кристаллизации CO_2 и возможное образование его твердой фазы (углекислого снега). Очевидно, что любое образование твердой кристаллической фазы на элементах конструкций любой низкотемпературной установки является неблагоприятным фактором, который может привести к нежелательным последствиям, вплоть до нарушений нормальных технологических режимов работы криогенных аппаратов и их поломки. Поэтому к данному вопросу стоит относиться со всей степенью серьезности.

Эта особенность диоксида углерода в газовой смеси ставит перед нами две интересные задачи:

1. Исследование возможностей 3S-сепарации CO_2 в докристаллической области;
2. Более тщательное исследование сепарации CO_2 в области кристаллизации с возможным образованием твердой фазы.

Стоит отметить, что в силу инновационности данной технологии в этом направлении проведено очень мало исследований и, в целом, процессы сепарации, кристаллизации, образования твердой фазы диоксида углерода в литературе освещены довольно скудно. Поэтому настоящая работа представляется весьма актуальной и ценной, результаты которой могут стать хорошим подспорьем для дальнейших исследований сепарации диоксида углерода с использованием 3S-технологии.

Моделирование областей кристаллизации диоксида углерода для природного газа заданного состава

При выявлении областей кристаллизации CO_2 важным фактором является определение температуры начала выпадения твердого диоксида углерода. В ходе исследований при моделировании низкотемпературных процессов (особенно в области кристаллизации CO_2) используемое программное обеспечение AspenHYSYS не всегда давало корректные результаты. Этот факт, а также отсутствие возможности расчета количества выпавшей твердой фазы диоксида углерода, поставили задачу по созданию программного продукта, позволяющего решать эти конкретные задачи.

В ходе данной исследовательской работы была написана программа ENGO-CO₂, в которой реализован алгоритм определения температуры начала выпадения твердого диоксида углерода. Проанализировав имеющиеся модели в отечественной и зарубежной литературе [2, 9, 10], был выбран алгоритм вычисления Баталина О. Ю. и Брусилковского А. Н., основанный на модифицированном уравнении состояния Пенга–Робинсона, в силу его адаптации для криогенных температур с помощью корректировки коэффициентов парного взаимодействия.

В нашем случае выпадение твердого диоксида углерода возможно из двух состояний: однофазного (газового) и двухфазного (парожидкостного). Заметим, что при изменении термодинамических условий состав газа и жидкости будет изменяться не только за счет перераспределения компонентов между этими двумя фазами, но и за счет выпадения диоксида углерода в твердую фазу.

Итак, задача формулируется следующим образом. Задан состав системы n_i , температура T и давление p . Требуется рассчитать фазовое состояние, а именно, определится ли при заданных T и p твердый CO_2 .

В качестве исходного соотношения используется условие фазового равновесия:

$$RT \ln \frac{f_i^L(T, p)}{f_i^f(T, p^{Sf})} = v_i^S (p - p^{Sf}) \quad (1)$$

где $f_i^L(T, p)$ – летучесть компонентов в твердой фазе, $v_i^S = \text{const}$ – постоянный молярный объем несжимаемой твердой фазы, p^{Sf} – некоторая точка на кривой сублимации, f_i^L – летучесть однокомпонентного флюида при давлении сублимации.

Летучесть газа и жидкости определяется по адаптированному уравнению состояния Пенга–Робинсона для криогенных температур.

При заданных T и p в жидкости либо газе может раствориться лишь строго определенное количество твердого диоксида углерода. Поэтому, зная общее количество

CO₂ в исходной системе и его растворимость, можно рассчитать количество CO₂ в твердой фазе.

Общая идея алгоритма заключается в итерационном последовательном приближении (уточнении от итерации к итерации) количества твердой фазы и состава флюидов. Для определения состава флюидной части (жидкости и газа) выполняется расчет парожидкостного равновесия. По полученному составу газа и жидкости рассчитывается температура T_в, при которой начинается выпадение твердого CO₂. Для этого уравнение (1) решается относительно температуры T методом подбора. Это значение, при котором выполняется уравнение (1), и будет T_в.

Если T_в < T, то при заданных термобарических условиях выпадение твердой фазы произойти не может.

Практика расчетов показывает, что в области температур ниже критической алгоритм устойчив. То есть он хорошо подходит для моделирования низкотемпературных процессов. Для оценки погрешности было проведено сопоставление результатов расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными [7, 11-16]. Например, для системы CO₂ – CH₄ – C₂H₆ – C₃H₈:

Молярный состав смеси				T _{эксперимент} , °К	T _{расчет} , °К	T _р – T _э , °К
CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈			
0,6741	0,2242	0,0686	0,0331	208,2	207,62	-0,58
0,6566	0,1761	0,0424	0,1249	208,2	208,09	-0,11
0,4976	0,3200	0,1225	0,0599	205,2	205,18	-0,02
0,4888	0,2381	0,0676	0,2055	205,2	205,67	0,47
0,3151	0,4147	0,1774	0,0928	200,2	200,41	0,21
0,1530	0,4447	0,2749	0,1247	190,2	190,92	0,72

Таблица 1 – Условия выпадения твердого CO₂ из смеси CO₂ – CH₄ – C₂H₆ – C₃H₈

Средняя погрешность определения температуры выпадения твердого диоксида углерода составляет 1°К, это вполне приемлемая точность для практических целей.

Сравнение с ведущими программными продуктами

Как уже отмечалось ранее, потребность в создании программы ENGO-CO2 возникла из-за нестабильной работы, неправильных решений и расхождения с данными, имеющимися в литературе, программного пакета Aspen HYSYS в данной области. Поэтому основное сравнение результатов моделирования будет вестись именно с ним. Также было проведено сопоставление полученных результатов с опубликованными и

демонстрационными материалами таких дорогостоящих программных комплексов, как ProMax и ProSim [9, 10].

Программа позволяет определить температуру начала кристаллизации CO_2 по заданному давлению, и давление, при котором начинается образование твердой фазы, для конкретной температуры для многокомпонентных смесей (до 9 компонент, таких как CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, N_2).

На основании результатов моделирования для наглядности удобно строить фазовые диаграммы. Качественная фазовая диаграмма для двухкомпонентной системы «метан – диоксид углерода» ($\text{CH}_4\text{–CO}_2$) представлена на Рис. 1.

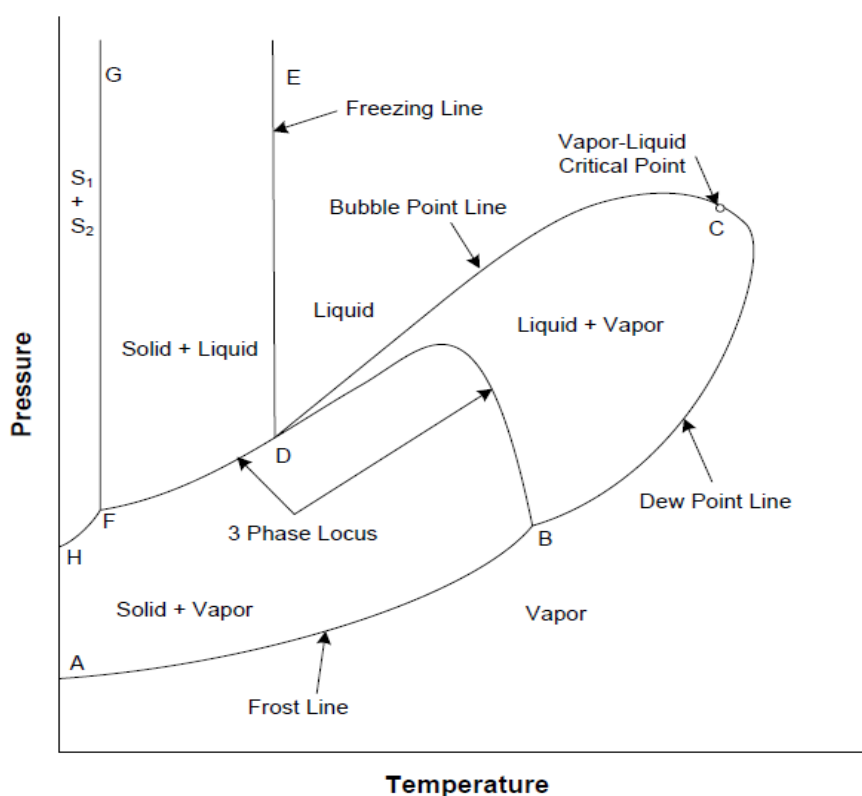


Рис. 1 – Качественная диаграмма «давление – температура» для системы $\text{CH}_4\text{ – CO}_2$

Приведем графическую иллюстрацию результатов для системы, содержащей 8,73 % диоксида углерода (Рис. 2). Наглядно видно, что кривая, построенная по данным HYSYS (оранжевая кривая), имеет довольно странный вид за счет наличия скачка, которого быть не должно. Причем хорошо прослеживается четкое разделение на так называемую «Frost Line» (линию начала образования твердого CO_2 из газовой смеси, то есть границу газ / твердый CO_2 + газ (линия AB)) и «Freezing Line» (линию начала образования твердого CO_2 из жидкости, то есть границу жидкость / твердый CO_2 + жидкость (линия DE)). Стоит отметить, что моделирование «Freezing Line» не представляет для нас практического

интереса, потому что в этом случае образование твердого диоксида углерода происходит из полностью жидкостной смеси, что неприемлемо для 3S-сепаратора.

Данные расчетов и сравнение с другими программами.

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂	CO ₂
% mole	88,26	1,57	0,59	0,08	0,08	0,02	0,01	0,66	8,73

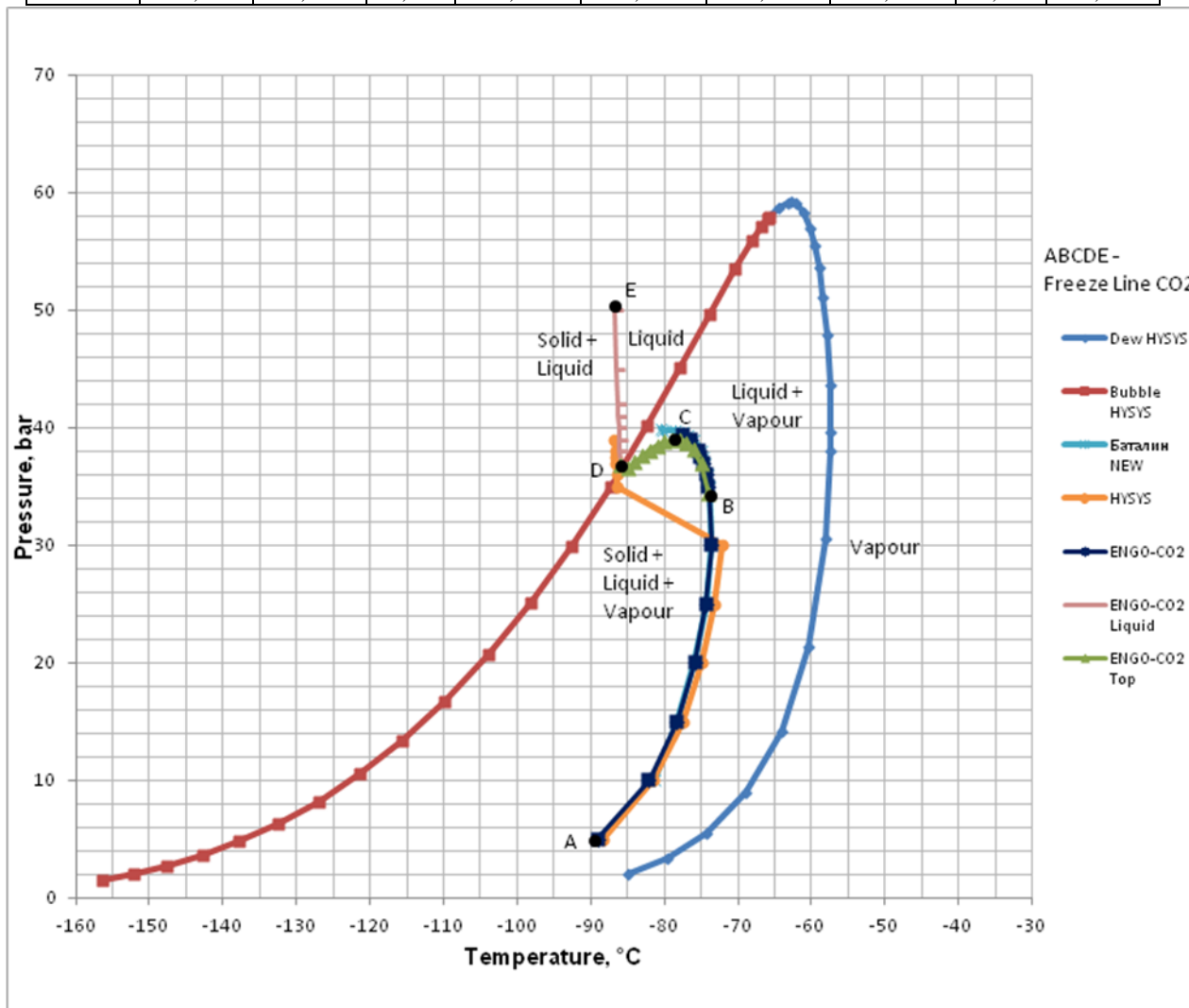


Рис. 2 – Фазовая диаграмма системы, содержащей 8,73% CO₂.

Для наглядности сравнения оставлены некоторые вспомогательные линии, выделенные разным цветом. Правильная кривая кристаллизации ABCDE, построенная с помощью программы ENGO-CO₂, имеет три основных участка: кривая AB (темно-синяя линия), на этом участке данные программы ENGO-CO₂ практически полностью совпадают с данными программы Баталина, поэтому голубой линии почти не видно под темно-синей, кривая BCD (зеленая линия) – «шапка», моделирование которой вызывает главные проблемы, как и у программы Баталина, так и у HYSYS, что ведет к потере целой области решений, где наблюдается кристаллизация CO₂, и кривая DE (розовая линия) – «Freezing Line».

Таким образом, с помощью этой фазовой диаграммы можно легко определить

области, в которых возможно образование твердой фазы CO₂.

Аналогично рассмотрим еще несколько систем с разным содержанием диоксида углерода и, используя данную методику, построим их фазовые диаграммы с кривой начала кристаллизации CO₂.

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	N ₂	CO ₂
% mole	86,03	1,67	0,81	0,18	0,19	0,04	0,03	0,92	10,13

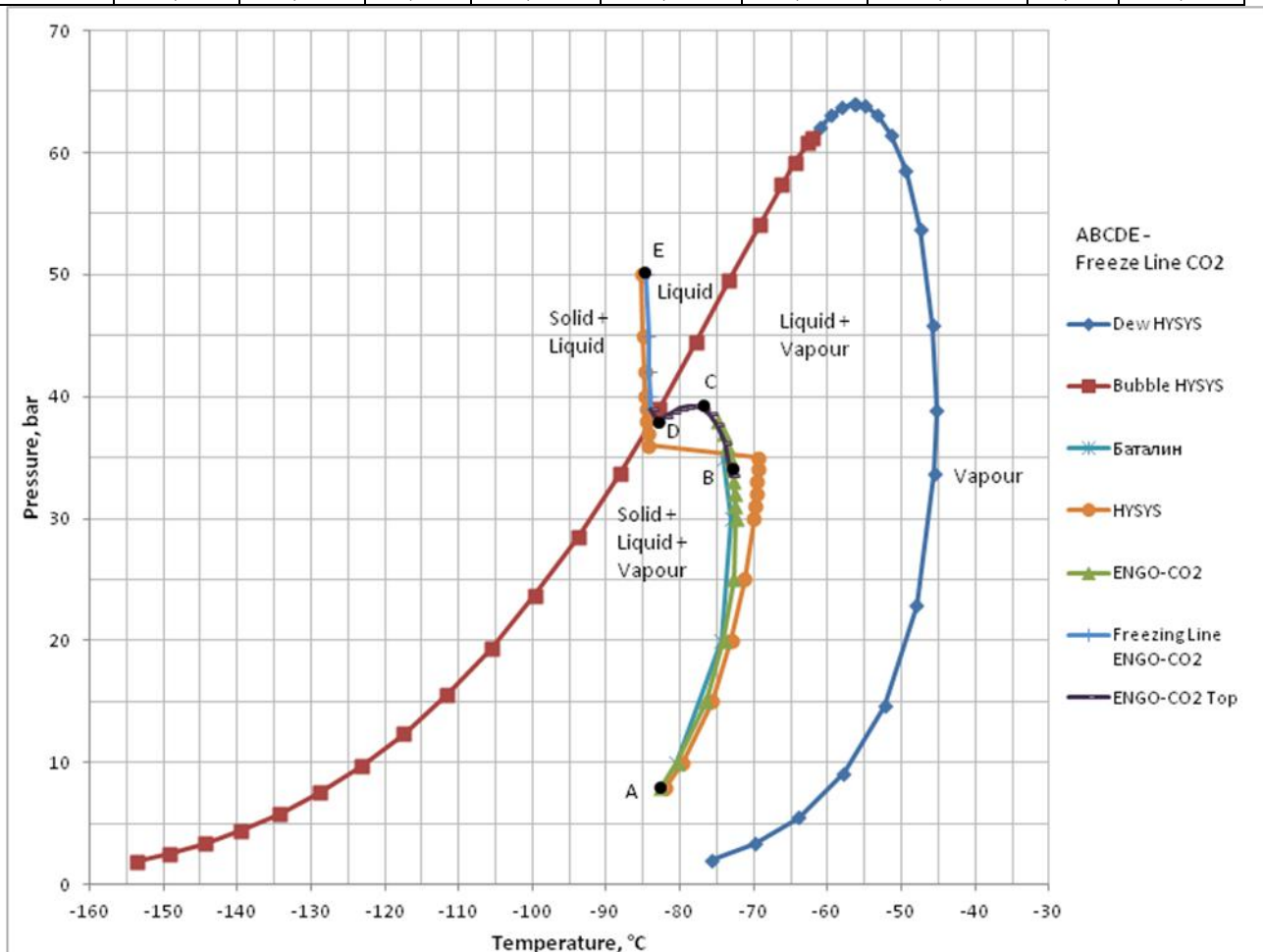


Рис. 3 – Фазовая диаграмма системы, содержащей 10,13% CO₂.

	CH4	C2H6	C3H8	i-C4H10	n-C4H10	i-C5H12	n-C5H12	N2	CO2
% mole	80,3	1,36	0,56	0,07	0,08	0,02	0,01	0,67	16,93

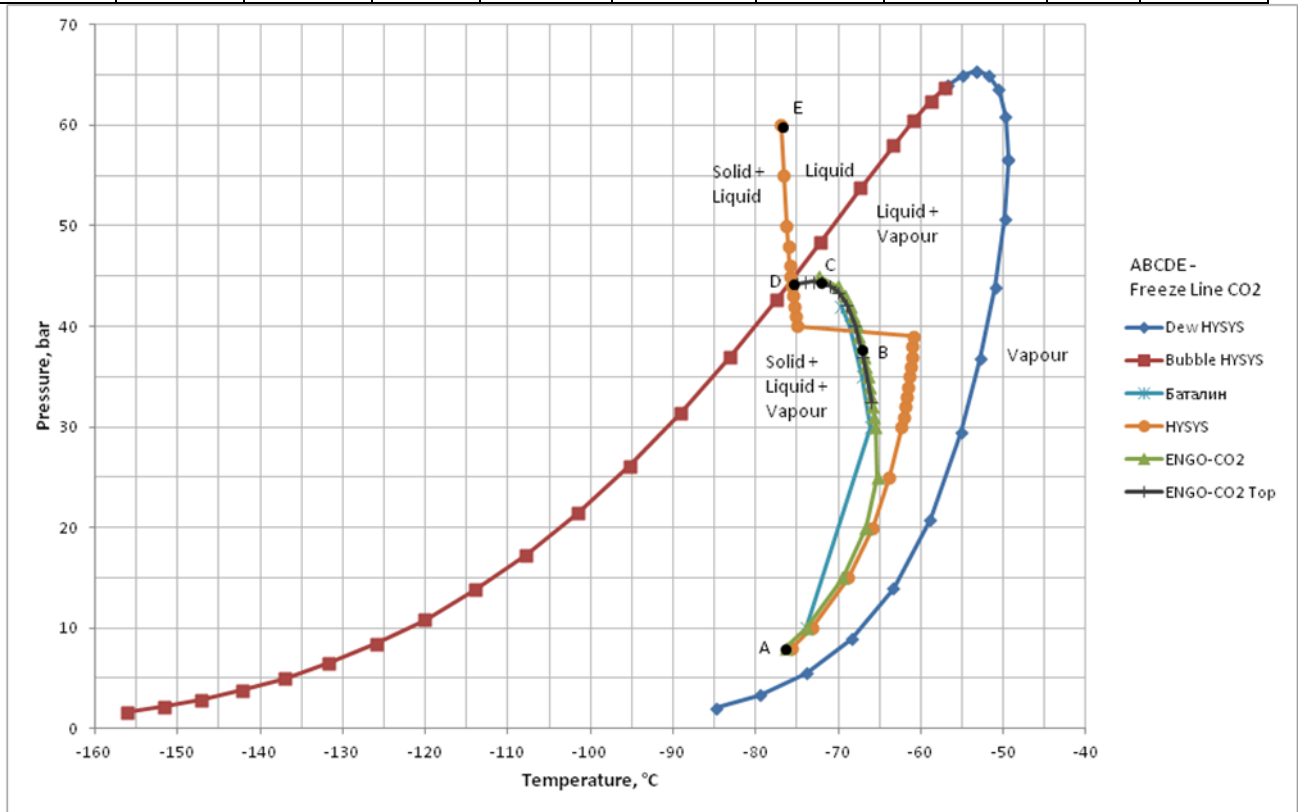


Рис. 4 – Фазовая диаграмма системы, содержащей 16,93% CO₂.

	CH4	C2H6	C3H8	i-C4H10	n-C4H10	i-C5H12	n-C5H12	N2	CO2
% mole	70,76	1,3	0,8	0,09	0,09	0,03	0,02	0,66	26,25

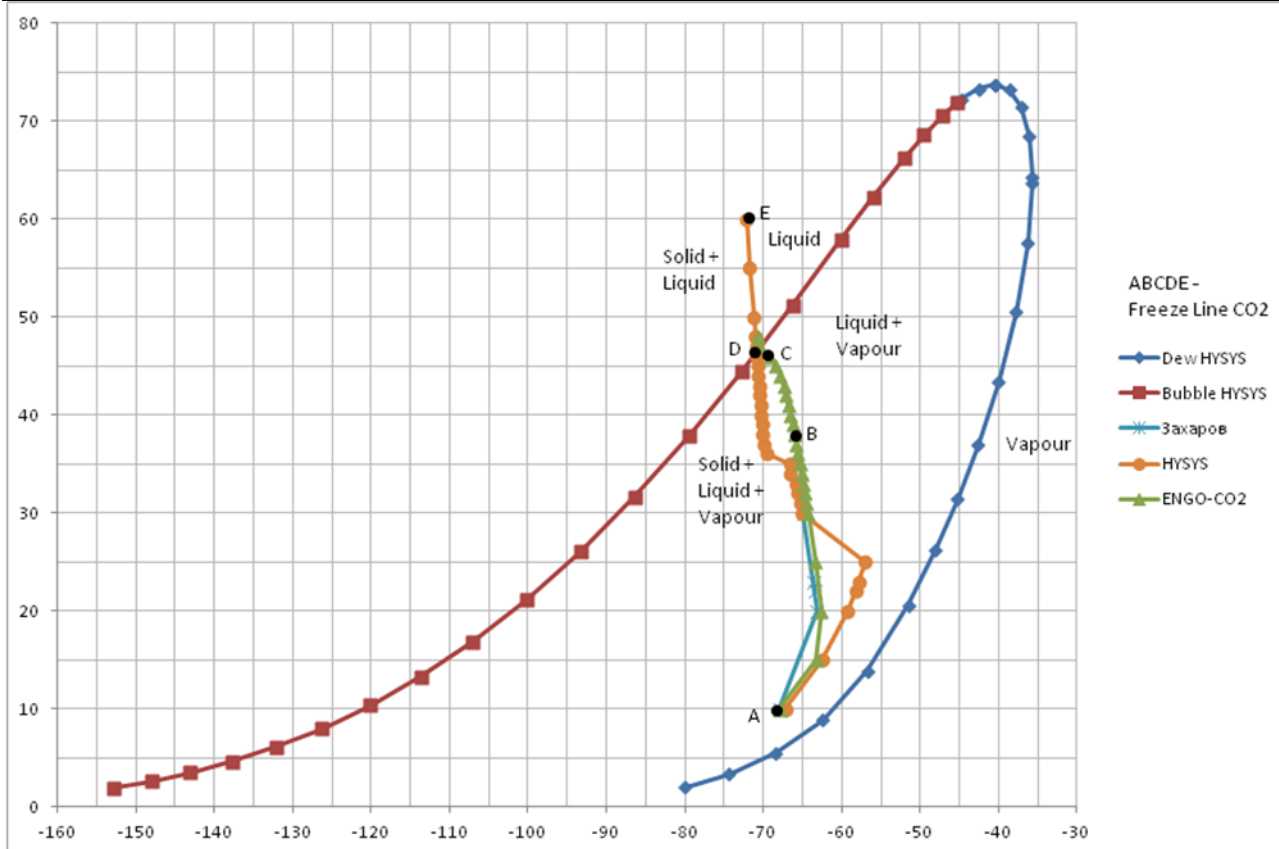


Рис. 5 – Фазовая диаграмма системы, содержащей 26,25% CO₂.

Полученные результаты хорошо согласуются с качественными диаграммами и предсказаниями поведения подобных смесей. К сожалению, в литературе содержится очень мало экспериментальных данных, и результаты некоторых из них вызывают дискуссии и критику среди специалистов, поэтому довольно сложно однозначно говорить об объективности сравнения моделирования с некоторыми источниками, но с наиболее признанными экспериментальными данными результаты программы согласуются довольно хорошо. Это же касается и сравнения с опубликованными и демонстрационными материалами программных комплексов ProMax и PROSIM.

Также было проведено сопоставление результатов с данными, предоставленными Баталиным О.Ю., среднее расхождение с которыми составляет менее 0,5 °K. Стоит отметить, что программа Баталина не считает во многих областях и не может дать полное представление о кривой кристаллизации CO₂, в то время, как программа ENGO-CO2 позволяет полностью моделировать эту кривую кристаллизации, включая, так называемые, «Frost line» и «Freezing line».

Таким образом, на сегодняшний день программа ENGO-CO₂ позволяет полностью моделировать кривую кристаллизации CO₂ в системах, содержащих до 9 представленных компонент, и строить фазовые диаграммы на основании полученных результатов. Программа требует дальнейшей разработки для улучшения качества работы, точности вычислений, создания удобного интерфейса, устранения возможных ошибок и оптимизации работы. Перспективами развития могут являться возможность расчета количества выпавшего твердого CO₂, перерасчета количества каждой фазы с учетом наличия третьей фазы и возможность прогнозирования результатов для проведения экспериментов.

Заключение

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- 1) Процесс извлечения диоксида углерода из природного газа с использованием 3S – сепаратора, безусловно, является очень перспективным направлением развития технологий газопереработки.
- 2) Технология 3S – сепарации может успешно применяться как для газов с высоким содержанием CO₂, так и для газов с низким содержанием.
- 3) Предложенная методика определения областей кристаллизации CO₂, реализованная в программном комплексе ENGO-CO₂, продемонстрировала прекрасные результаты в сравнении с мощными дорогостоящими конкурентами и позволила выполнять поставленные задачи по изучению процесса сепарации CO₂ в канале 3S-сепаратора.
- 4) Использование созданного программного комплекса ENGO-CO₂ позволяет устранить проблему «исчезновения» части решения и возникновения скачка в HYSYS и полностью моделировать «Frost Line», определяя условия начала образования твердой фазы CO₂.
- 5) Созданный программный комплекс позволяет строить точные фазовые диаграммы для систем с разным содержанием диоксида углерода.

В завершении хочется отметить, что 3S – технология является достаточно новой, а потому предоставляет широкие возможности по ее изучению, многие из которых являются весьма перспективными. Поэтому сферы ее применения требуют глубоких детальных исследований, выходящих далеко за рамки данной работы.

Список литературы

1. Андреев О.П., Минигулов Р.М., Коротников Р.В., Багиров Л.А., Имаев С.З. Технологические схемы УКПГ на основе 3S-технологии для северных нефтегазоконденсатных месторождений – Наука и техника в газовой промышленности. 2009. № 2. С. 4 – 10.
2. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. –М.: Недра, 1992.
3. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. – М.: Грааль, 2002.
4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972.
5. Войтенков Е.В. Сверхзвуковая технология очистки природного газа от CO₂. – 56-ая конференция МФТИ.
6. Данилов М.М. Особенности процесса получения твердого диоксида углерода в низкотемпературных турбодетандерах. - Санкт-Петербург, 2003.
7. Шейнина А.А., Колобродов В.Г., Карнацевич Л.В., Григорова Т.К., Хажмурадов М.А., Воробьева В.П. Фазовая диаграмма бинарной системы CH₄-CO₂– УФЖ. – 1999. – 44, №7, – С. 818 – 823.
8. Alfayorov V.I., Bagirov L.A., Dmitriev L.M., Feygin V., Imayev S., Lacey J.R. Supersonic nozzle efficiently separates natural gas components – Oil & Gas Journal, May 23, 2005, pp. 53 - 58.
9. Chafin S., Eggeman T. Beware the pitfalls of CO₂ freezing prediction.–AIChE, 2005.
10. Michael W. Hlavinka, Vicente N. Hernandez. Proper interpretation of freezing and hydrate prediction results from process simulation.–Bryan Research & Engineering, Inc., U.S.A.
11. Donnelly, H.G., and Katz, D.L. Phase Equilibria in the Carbon Dioxide-Methane System. – Ind. Eng. Chem., 46, 511, 1954.
12. Pikaar, M.J. A Study of Phase Equilibria in Hydrocarbon-CO₂ Systems. –Ph.D. Thesis, University of London, London, October, 1959.
13. Davis, J.A., Rodewald, N., and Kurata, F. Solid-Liquid-Vapor Phase Behavior of the Methane-Carbon Dioxide System. – AIChE Journal, 8, 537-539, 1962.
14. Sterner, C.J. Phase Equilibria in CO₂-Methane Systems – Adv. Cryogenic Eng., 6, 467-474, 1961.
15. Hwang, S-C, Lin, H-m, Chappellear, P.S., and Kobayashi, R. Dew Point Study in the Vapor-Liquid Region of the Methane-Carbon Dioxide System –J. Chem. Eng. Data, 21, 493-497, 1976.

16. Kurata, F. Solubility of Solid Carbon Dioxide in Pure Light Hydrocarbons and Mixtures of Light Hydrocarbons – GPA Research Report RR-10, Gas Processors Association, Feb., 1974.