

РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА АБСОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ОТ H_2S и CO_2 РАСТВОРОМ МДЭА

Кузнецова Виктория Михайловна

магистр

Петров Денис Игоревич

магистр

Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт
(Технический Университет), г. Санкт-Петербург

Аннотация. Среди всех химических методов очистки газов от H_2S и CO_2 широкое распространение получили процессы, основанные на применении водных растворов алканоломинов, которые способны обеспечить степень очистки углеводородных газов до 99,9%. Большое практическое применение получили органические реагенты на основе моно- и диэтаноламина. Для селективного извлечения H_2S и CO_2 используется метилдиэтаноламин (МДЭА). Поэтому появилась необходимость рассчитать количество абсорбента для очистки углеводородных газов от сероводорода и диоксида углерода регенерированным 45% водным раствором метилдиэтаноламина (МДЭА).

Ключевые слова: метилдиэтаноламин, абсорбция, углеводородные газы.

Состав газа (% об.):

- CH_4 – 85,0
- C_2H_6 – 4,5
- C_3H_8 – 2,0
- C_4H_{10} – 0,9
- C_5H_{12} – 0,1
- N_2 – 4,0
- H_2S – 2,0
- CO_2 – 1,5
- Давление в абсорбере $p = 6$ МПа;
- Температура газового сырья на входе в абсорбер $30\text{ }^\circ\text{C}$;
- Температура регенирированного водного раствора МДЭА $t = 38\text{ }^\circ\text{C}$;
- Производительность установки по исходному газу $V_0 = 200000\text{ м}^3/\text{ч}$ (н.у.);
- Количества сероводорода и диоксида углерода в очищенном газе составляют соответственно $7\text{ мг}/\text{м}^3$ и 0,15% об.;

- Количество серосодержащих и углекислотных компонентов в расчете на H_2S и CO_2 составляет в регенерированном растворе МДЭА соответственно $5 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ кмоль/моль МДЭА;

Минимальный удельный расход поглотителя рассчитывается по уравнению [1] с учетом температуры насыщенного раствора на выходе из абсорбера, м³/м³:

$$q_p = \frac{0,0446 \cdot [y_{\text{H}_2\text{S}} + (1-\varphi) \cdot n \cdot y_{\text{H}_2\text{S}}]}{C_{\text{ж}} \cdot \left[1 + \frac{K}{C_{\text{ж}}} \left(\frac{y_{\text{H}_2\text{S}}}{m_{\text{H}_2\text{S}}} + \left[\frac{(1-\varphi) \cdot n \cdot y_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_2}}\right] - (\alpha_{\text{H}_2\text{S}_p} - n \cdot \alpha_{\text{CO}_2}_p)\right)\right]}, \quad (1)$$

где $y_{\text{H}_2\text{S}}$, y_{CO_2} – мольная доля компонента в газе;

$C_{\text{ж}}$ – концентрация амина в растворе, моль/л;

K – коэффициент перевода к нормальным условиям;

$m_{\text{H}_2\text{S}}$, m_{CO_2} – константы фазового равновесия H_2S и CO_2 в воде, кмоль/м³;

φ – селективность абсорбции H_2S из смесей его с CO_2 ;

α_i – содержание H_2S (CO_2) в регенерированном абсорбенте, моль/моль;

Для МДЭА $n = 1$.

Для того, чтобы определить температуру раствора в выходе, расчет будем проводить по схеме[1]:

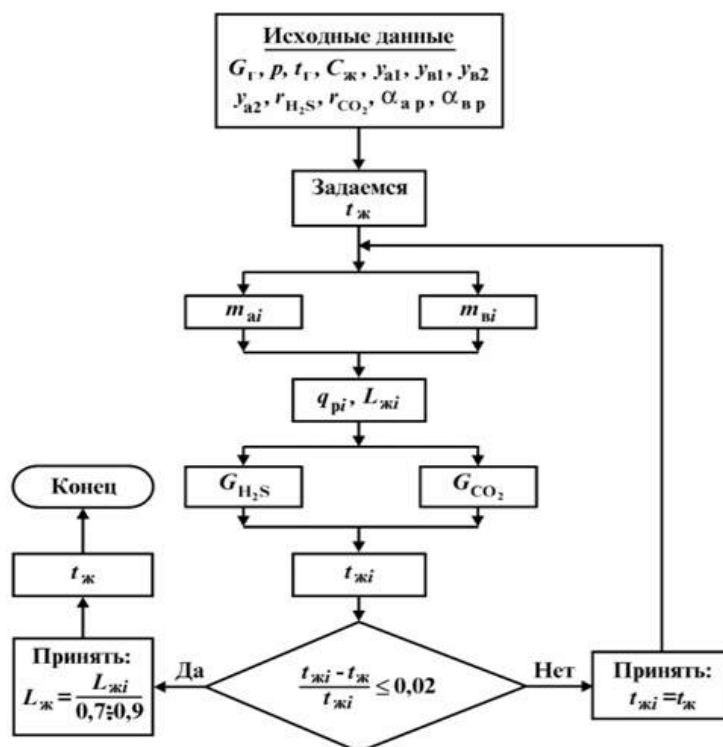


Рисунок 1. Блок-схема расчета количества поглотительного раствора амина

Зададимся начальной температурой равной температуре регенерированного раствора амина 38°C, в результате последней итерации получаем температуру 64°C:

Температура насыщенного раствора на выходе из абсорбера рассчитывается по формуле [1]:

$$t_{\text{нас}} = t_p + \frac{G_{\text{H}_2\text{S}} \cdot r_{\text{H}_2\text{S}} + G_{\text{CO}_2} \cdot r_{\text{CO}_2}}{G_p \cdot C_p} - \frac{G_c \cdot C_c \cdot (t_{2\Gamma} - t_{1\Gamma})}{G_p \cdot C_p} \quad (2)$$

где $G_{\text{H}_2\text{S}}$, G_{CO_2} – количества поглощенных H_2S и CO_2 , кг/ч;

$r_{\text{H}_2\text{S}}$, r_{CO_2} – теплоты адсорбции H_2S и CO_2 [1], кДж/кг;

C_p – теплоемкость раствора МДЭА [1], кДж/(кг*°C);

C_c – теплоемкость газа, кДж/(кг*°C);

$t_{1\Gamma}$, $t_{2\Gamma}$ – температура газа на входе и на выходе из абсорбера, °C.

Молярную концентрацию амина в растворе определяем по формуле, моль/л:

$$C_{\text{ж}} = \frac{\omega \cdot \rho_p}{M_{\text{МДЭА}}} = \frac{0,45 \cdot 1035}{119} = 3,914 \quad (3)$$

Примем среднюю плотность для всех температур 1035 кг/м³, поскольку она не сильно меняется в зависимости от температуры.

где ω – массовая концентрация МДЭА в растворе;

ρ_p – плотность раствора при заданной температуре t , моль/л;

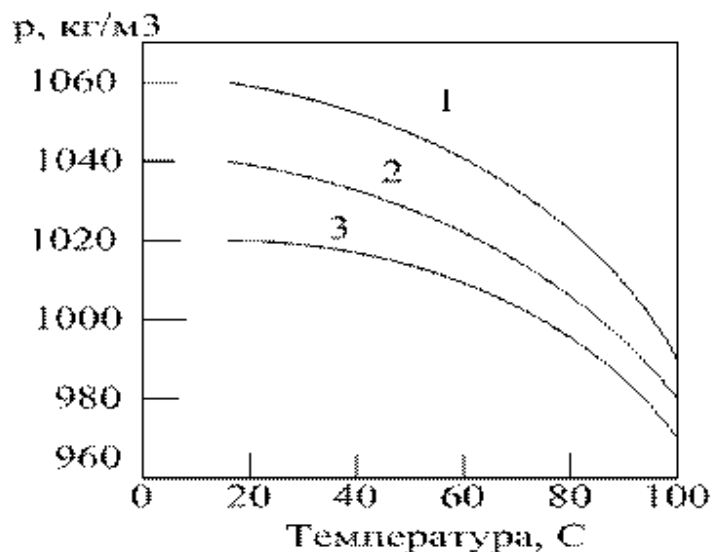


Рисунок 2. Зависимость плотности водных растворов МДЭА от температуры при различной массовой доли МДЭА, %: 1-60; 2-40; 3-20[1]

$M_{\text{МДЭА}}$ – молярная масса МДЭА.

Коэффициент перевода к нормальным условиям:

$$K = \frac{10 \cdot p \cdot 273}{22,4 \cdot (273 + t)} = \frac{10 \cdot 6 \cdot 273}{22,4 \cdot (273 + 64)} = 2,17 \quad (4)$$

где p – общее давление абсорбции, МПа;

t – температура раствора, °C;

Константы фазового равновесия по уравнениям [1]:

$$\begin{aligned}m_{H_2S} &= 0,257 + 0,00716t = 0,257 + 0,00716 \cdot 64 = 0,715 \text{ кмоль/м}^3 \\m_{CO_2} &= 0,6 + 0,028t = 0,6 + 0,028 \cdot 64 = 2,392 \text{ кмоль/м}^3\end{aligned}\quad (5,6)$$

Селективность абсорбции из (1) определяется по формуле:

$$\varphi = \frac{C_{yx CO_2}}{C_{ex CO_2}} = \frac{0,15}{1,5} = 0,1 \quad (7)$$

Минимальный расход поглотителя, м³/м³:

$$q_p = \frac{0,0446 \cdot [0,02 + (1 - 0,1) \cdot 1 \cdot 0,02]}{3,91 \cdot (1 + \frac{2,351}{3,91} \cdot (\frac{0,02}{0,529} + (\frac{(1 - 0,1) \cdot 1 \cdot 0,015}{1,664}) - (0,0005 - 0,0003)_p))} = 0,000477 \text{ м}^3/\text{м}^3 \quad (8)$$

Практическая кратность циркуляции равна:

$$q_{p \text{ прак}} = q_p / (0,9 - 0,7) \quad (9)$$

Для обеспечения необходимой степени извлечения кислых газов выберем коэффициент 0,7, тогда:

$$q_{p \text{ прак}} = 0,000477 / 0,7 = 0,0006815 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Массовый расход раствора МДЭА, идущего на абсорбцию, кг/ч:

$$G_p = q_{p \text{ прак}} \cdot V_0 \cdot \rho_p = 0,0006815 \cdot 200000 \cdot 1035 = 141100, \quad (10)$$

Найдём объемный расход воды в абсорбенте, м³/ч:

$$V_{H_2O} = \frac{G_p \cdot \omega_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{141100 \cdot 0,55}{993} = 78,16 \quad (11)$$

Материальный баланс абсорбера

Мольные расходы компонентов в газе рассчитываются по формуле, кмоль/ч:

$$N_{ci} = \frac{V_0 \cdot y_{ci}'}{22,4}, \quad (12)$$

где y_i' – мольная доля компонента в газе;

Массовые расходы компонентов, кг/ч:

$$G_{ci} = N_{ci} \cdot M_i, \quad (13)$$

где M_i – молярная масса компонента, кг/кмоль;

Массовая доля компонента:

$$y_{ci} = \frac{G_{ci}}{\sum G_{ci}} \quad (14)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав и расходы компонентов неочищенного газа

Компоненты	M, кг/кмоль	xi, масс. доля	Gi, кг/ч	y'ci, мол. доля	Ni, кмоль/ч
CH4	16,0	0,720	121428,57	0,850	7589,29
C2H6	30,1	0,072	12093,75	0,045	401,79
C3H8	44,1	0,047	7875,00	0,020	178,57
C4H10	58,1	0,028	4668,75	0,009	80,36
C5H12	72,2	0,004	644,64	0,001	8,93
N2	28,0	0,059	10000,00	0,040	357,14
H2S	34,1	0,036	6089,29	0,020	178,57
CO2	44,0	0,035	5892,86	0,015	133,93
Σ		1,000	168692,86	1,000	8928,57

Пересчитаем массовую концентрацию H2S в очищенном газе в мольную долю:

$$y'_{H_2S} = \frac{C_{H_2S} \cdot 22,4}{M_{H_2S}} = \frac{7 \cdot 10^{-6} \cdot 22,4}{34,1} = 0,0000046 \quad (15)$$

где C_{H_2S} – массовая концентрация сероводорода в газе, г/м³;

Количества метана, этана и пропана, растворяющихся в единицу времени, равны, м³/ч:

$$V_{CH_4} = \alpha_{CH_4} \cdot V_{H_2O} \cdot \frac{273}{t + 273} = 0,1 \cdot 78,16 \cdot \frac{273}{64 + 273} = 6,332 \text{ м}^3/\text{ч} \quad (16)$$

$$V_{C_2H_6} = \alpha_{C_2H_6} \cdot V_{H_2O} \cdot \frac{273}{t + 273} = 0,1 \cdot 78,16 \cdot \frac{273}{64 + 273} = 6,332 \text{ м}^3/\text{ч} \quad (17)$$

$$V_{C_3H_8} = \alpha_{C_3H_8} \cdot V_{H_2O} \cdot \frac{273}{t + 273} = 0,125 \cdot 78,16 \cdot \frac{273}{64 + 273} = 7,915 \text{ м}^3/\text{ч} \quad (18)$$

где α_{CH_4} , $\alpha_{C_2H_6}$, $\alpha_{C_3H_8}$, – растворимость метана, этана и пропана в воде при температуре t давления 6МПа м³/м³;

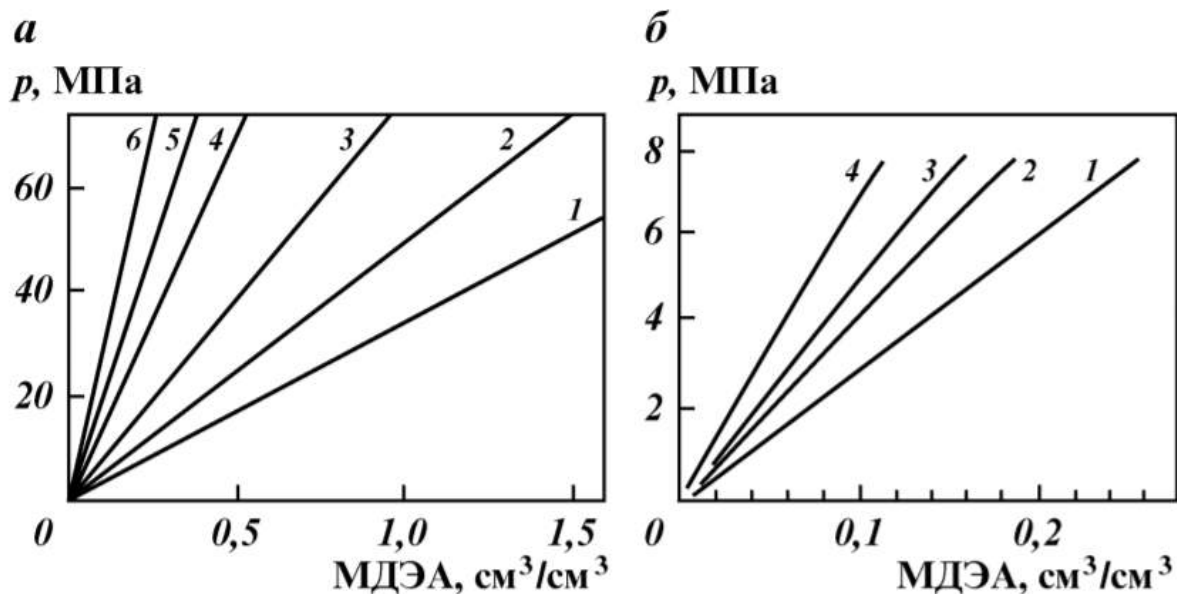


Рисунок 3. Изотермы растворимости в воде и водных растворах МДЭА:

а-метана, 1,2 – H₂O, 3 – 50% мас. МДЭА; 4,5,6 -33% мас. МДЭА, 1-20°C, 2- 40°C, 3- 20°C, 4-20°C, 5-40°C, 6-60°C, б –пропана; 1 – H₂O; 2,3,4 -33% МДЭА; 1 -20°C, 2-20°C, 3-40°C, 4- 60°C.

Объемный расход метана, этана и пропана в очищенном газе, м³/ч:

$$V_i^o = V_{ci} - V_i \quad (19)$$

Объемный расход H₂S и CO₂, м³/ч:

$$V_i^o = V_{ci} \cdot y_i' \quad (20)$$

Массовые расходы компонентов, кг/ч:

$$G_i = \frac{V_i^o \cdot M_i}{22,4}, \quad (21)$$

Таблица 2. Массовые расходы компонентов, поглощенных раствором МДЭА:

Компонент	G _{ки}
CH ₄	4,52
C ₂ H ₆	8,51
C ₃ H ₈	15,58
C ₄ H ₁₀	0
C ₅ H ₁₂	0
N ₂	0
H ₂ S	6089,26
CO ₂	5871,86
Сумма	11968,9

Расход газов, поглощенных раствором МДЭА, равен, кг/ч:

$$G_k = \sum G_{ci} - \sum G_i = 168983,30 - 156993,57 = 11989,73 \quad (22)$$

В соответствии с уравнением Менделеева-Клайперона унос паров воды с очищенным газом равняется [3], кг/ч:

$$G_{H_2O} = \frac{p_0}{p} \cdot \frac{p_{H_2O} \cdot V \cdot M_{H_2O}}{RT} = \frac{0,1}{6} \cdot \frac{14,55 \cdot 193003,86 \cdot 18}{8,314 \cdot 337} = 300,68 \quad (23)$$

где p_{H_2O} – парциальное давление паров воды над х`раствором МДЭА, кПа;

V – объемный расход очищенного газа, м³/ч.

Зависимость давления паров воды над растворами аминов с достаточной точностью описывается законом Рауля [1], кПа:

$$p_{H_2O} = X_{H_2O} \cdot p_o = 0,84 \cdot 17,32 = 14,55 \quad (24)$$

где X_{H_2O} – мольная доля воды в растворе;

p_0 – давление насыщенных паров чистой воды, кПа.

Уносом МДЭА за счет испарения можно пренебречь [3]. Механический унос раствора МДЭА принимаем по практическим данным [1], кг/ч:

$$G_a = 5,7 \quad (25)$$

Расход насыщенного кислыми компонентами водного раствора МДЭА, кг/ч:

$$G_n = G_p + G_k - G_{H_2O} - G_a = 141100 + 11989 - 300,68 - 5,7 = 152782,62 \quad (26)$$

Таблица 3. Состав и расходы компонентов очищенного газа

Компоненты	M, кг/кмоль	u_i , масс. доля	G_i , кг/ч	y'_i , мол. доля	N_i , кмоль/ч
CH ₄	16,0	0,775	121424,10	0,880802	7589,194
C ₂ H ₆	30,1	0,077	12085,35	0,046618	401,6727
C ₃ H ₈	44,1	0,050	7859,01	0,020686	178,2185
C ₄ H ₁₀	58,1	0,030	4668,75	0,009326	80,35714
C ₅ H ₁₂	72,2	0,004	644,64	0,001036	8,928571
N ₂	28,0	0,064	10000,00	0,04145	357,1429
H ₂ S	34,1	0,000	0,03	0,0000046	0,039635
CO ₂	44,0	0,000	21,00	0,0015	12,92435
Σ		1,000	156703,88	1,00	8628,717

Таблица 4. Материальный баланс абсорбера

Поток, поступающий в абсорбер	G_i , кг/ч	Поток, выводимый из абсорбера	G_i , кг/ч
Неочищенный газ G_c	168693	Очищенный газ G	156703
Регенерированный раствор МДЭА G_p	141100	Насыщенный кислыми компонентами раствора МДЭА G_n	152782
Сумма	309793		309480
		Потери	312,8

Температурный режим в абсорбере

Температура насыщенного раствора на выходе из абсорбера определяется температурой регенерированного раствора и выделяющейся теплотой реакции взаимодействия H₂S и CO₂ с амином.

Температура выходящего из абсорбера газа должна быть на 2 – 5 °С ниже температуры регенерированного абсорбента. Зададимся температурой выходящего газа равной 35 °С.

Температура насыщенного раствора на выходе из абсорбера рассчитывается по формуле [1]:

$$t_{нас} = t + \frac{G_{H_2S} \cdot r_{H_2S} + G_{CO_2} \cdot r_{CO_2}}{G_p \cdot C_p} - \frac{G_c \cdot C_c \cdot (t_{2Г} - t_{1Г})}{G_p \cdot C_p} \quad (27)$$

где G_{H_2S} , G_{CO_2} – количества поглощенных H₂S и CO₂, кг/ч;

r_{H_2S} , r_{CO_2} – теплоты адсорбции H_2S и CO_2 [1], кДж/кг;

C_p – теплоемкость раствора МДЭА [1], кДж/(кг*°C);

C_c – теплоемкость газа, кДж/(кг*°C);

$t_{1Г}$, $t_{2Г}$ – температура газа на входе и на выходе из абсорбера, °C.

Теплоемкость газа рассчитывается по правилу аддитивности, кДж/(кг*°C):

$$C_c = \sum \frac{C_{p_i}^{пар} \cdot X_i}{M_i} \cdot 4,18 = 2,448 \quad (28)$$

где $C_{p_i}^{пар}$ – теплоемкость газообразного компонента [4], кДж/(кг*°C);

Поскольку абсорбция обычно проводится при температурах до 100°C и теплоемкости в пределах 10-100 градусов не сильно отличаются, будем брать теплоемкости при 50°C.

Теплоты хемосорбции кислых компонентов принимаются равными $r_{CO_2}=1340$ кДж/кг; $r_{H_2S} = 1047$ кДж/кг.

Температура насыщенного раствора на выходе из абсорбера, °C:

$$t_{нас} = 38 + \frac{6089,26 \cdot 1047 + 5871,86 \cdot 1340}{141100 \cdot 3,3} - \frac{168692,86 \cdot 2,531 \cdot (35 - 30)}{141100 \cdot 3,3} = 64 \quad (29)$$

Список литературы:

1. Мурин В.И. Технология переработки природного газа и газового конденсата. Справочник/ В.И. Мурин, Н.Н. Кисленко, Ю.В. Сурков и др. – М.: Недра, 2002. – 517 с.
2. Кузнецов А.А. Расчет основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов. Справочное пособие/ А.А. Кузнецов, Е. Н. Судаков – М.: Химия, 1983. – 225 с.
3. Бусыгина Н.В. Технология переработки природного газа и газового конденсата/ Н.В. Бусыгина, И.Г. Бусыгин. – Оренбург: ИПК «Газпромпечатъ» ООО «Оренбурггазпромсервис», 2002. – 432 с.
4. Рид Р. Свойства газов и жидкостей/ Р.Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Ленинград «Химия», 1982. – 591 с.