

Определение области кристаллизации диоксида углерода при охлаждении природного газа.

И.В. Витченко¹, С.З. Имаев^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Центральный аэрогидродинамический институт им. профессора Н.Е. Жуковского

ВВЕДЕНИЕ

Основой любых низкотемпературных процессов переработки природных газов, содержащих углекислый газ, является принцип предварительной сепарации CO_2 , что обусловлено стремлением избежать возможное образование кристаллического CO_2 в технологических элементах установок. Однако, в настоящее время интенсивно развиваются технологии переработки природных газов, в которых низкотемпературная обработка газов осуществляется без предварительной сепарации углекислого газа.

В этих технологиях низкотемпературный процесс переработки газа, содержащего CO_2 , осуществляется двумя способами:

- за счет понижения температуры кристаллизации CO_2 в газе, путем изменения химического состава газа, или
- за счет осуществления процессов конденсации и сепарации компонентов газа за очень короткое время, в течение которого образование кристаллического CO_2 невозможно.

В работе [1] подробно описан механизм реализации способа низкотемпературной очистки природного газа от CO_2 , в котором понижение температуры кристаллизации CO_2 в газе осуществляется посредством добавления в газ большого количества широкой фракции легких

углеводородов (ШФЛУ). Похожий принцип использовался ранее в установках очистки природных газов от CO_2 , реализующих метод Райана-Холмса [2].

В статьях [3-4] детально рассмотрен способ сверхзвуковой обработки природного газа, содержащего CO_2 . В этом способе окончательная очистка газа от кислых газов осуществляется в устройствах сверхзвуковой сепарации, в которых конденсация и сепарация CO_2 проводится в закрученном сверхзвуковом потоке. Кристаллизация CO_2 в данной технологии не успевает проходить, за счет очень короткого времени проведения процесса сепарации.

Успешное развитие описанных технологий переработки природных газов невозможно без развития совершенных методик, позволяющих правильно диагностировать области возможного образования кристаллического CO_2 в смесях со сложным химическим составом.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Следует отметить, что многие программные комплексы, широко используемые для моделирования процессов переработки природных газов, не позволяют корректно определять температуру кристаллизации CO_2 не только для многокомпонентных систем, но и для бинарных, например, «метан-диоксид углерода». Это связано с особенностями поведения таких систем при определенных термобарических условиях, которые нагляднее всего можно представить на фазовых диаграммах. Типичная фазовая диаграмма для бинарной смеси «метан-диоксид углерода» представлена на рисунке 1.

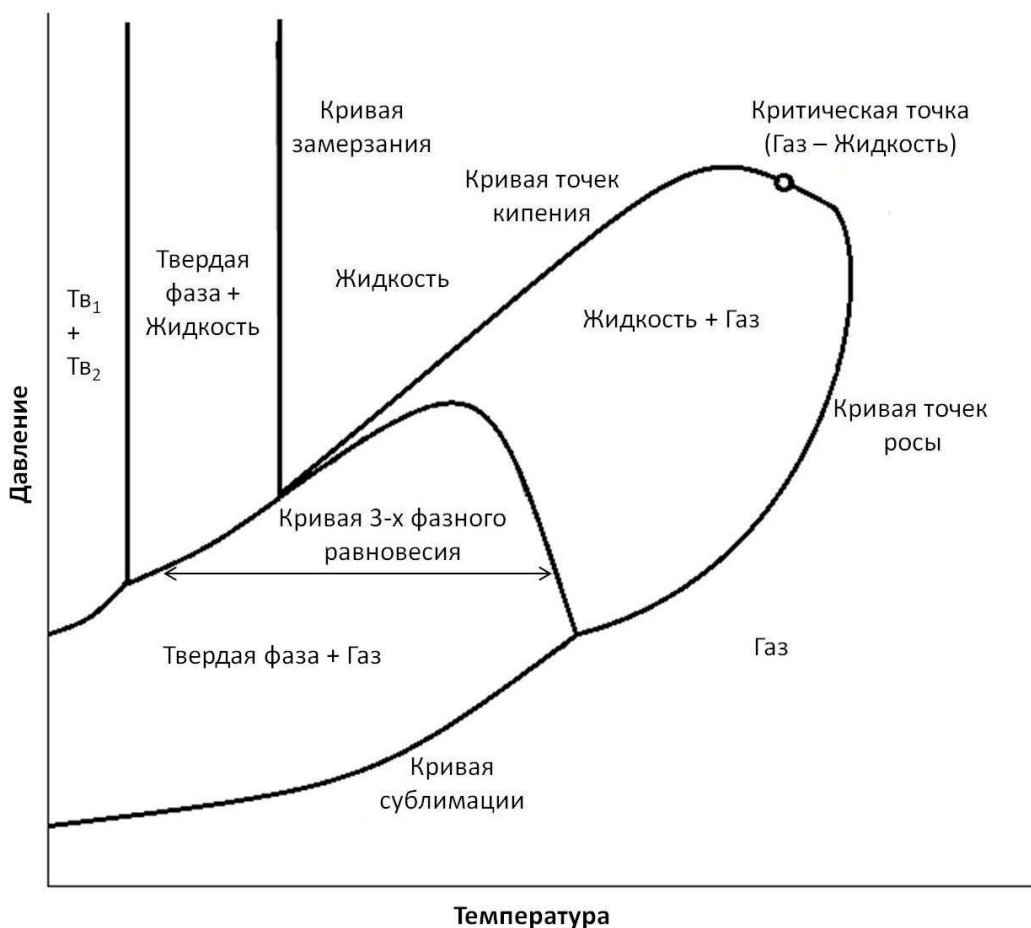


Рис. 1. Фазовая диаграмма для бинарной системы «CH₄-CO₂».

Например, для системы, содержащей 10% CO₂ и 90% CH₄, фазовая диаграмма выглядит следующим образом (Рис. 2). При давлении выше 41 бар на графике наблюдается «шапка», корректное определение которой и является наиболее трудной задачей для программ моделирования. Зачастую в результатах моделирования эта область просто пропадает, что приводит к серьезным ошибкам в вычислениях. Для сравнения, кривая кристаллизации CO₂, определенная по данным Aspen HYSYS, как раз имеет скачок, что приводит к потере целой области решения. «Кривая точек кристаллизации CO₂ по результатам моделирования» построена по данным программы, специально разработанной авторами, для определения температуры кристаллизации диоксида углерода.

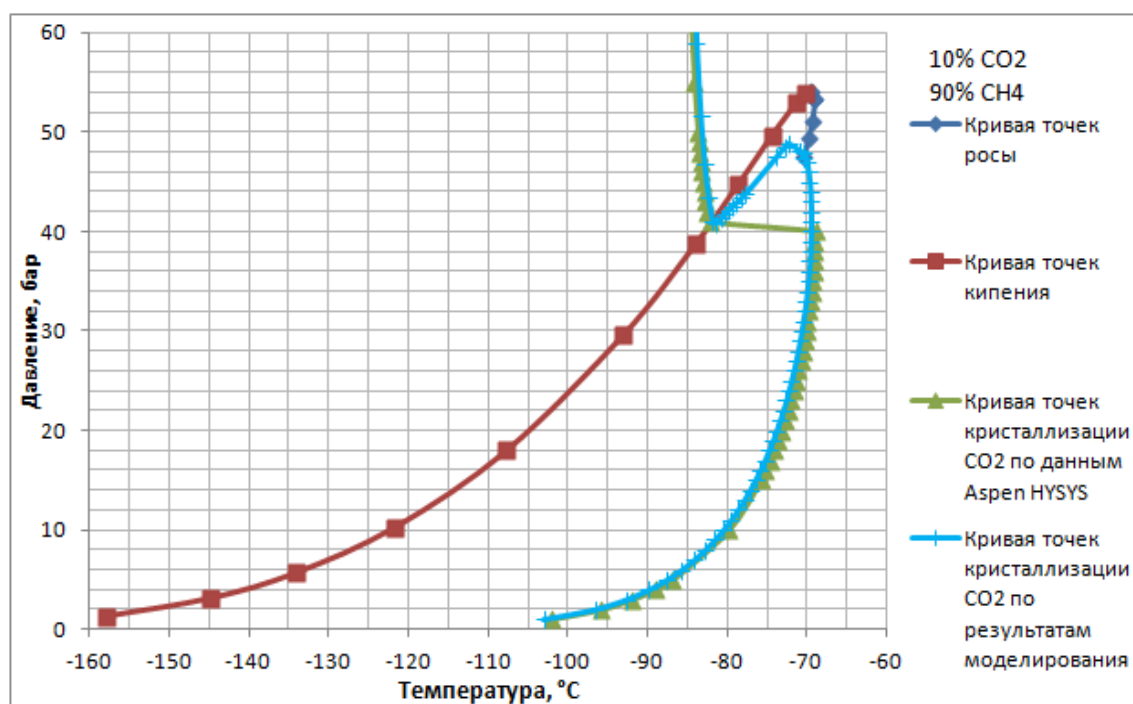


Рис. 2. Фазовая диаграмма для бинарной системы «метан-СО₂», содержащей 10% СО₂.

ПРЕДЛАГАЕМАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЛАСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СО₂ В СМЕСЯХ ГАЗОВ

В данной работе за основу был выбран алгоритм вычисления О.Ю. Баталина и А.И. Брусиловского [5], основанный на модифицированном уравнении состояния Пенга–Робинсона [6], в силу его хорошей адаптации для криогенных температур с помощью корректировки коэффициентов парного взаимодействия.

Некоторые другие модели базируются на уравнении состояния Соаве-Редлиха-Квонга [7] с дополнительной корректировкой коэффициентов; но, согласно оценкам, сделанным в работе [5], уравнение Пенга-Робинсона дает более точные результаты в жидкой фазе, поэтому именно оно и было выбрано для расчетов.

В основе математической модели лежит равенство химических потенциалов каждой компоненты в каждой фазе и, соответственно, летучестей. Индексы V, L, S обозначают газовую, жидкую и твердую фазы:

$$\mu_i^V = \mu_i^L = \mu_i^S \quad (1)$$

В качестве исходного соотношения используется условие фазового равновесия:

$$RT \ln \frac{f_i^L(T,p)}{f_i^f(T,p^{Sf})} = v_i^S (p - p^{Sf}) \quad (2)$$

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 вычисляется по следующему уравнению с учетом адаптированного уравнения состояния Пенга–Робинсона для криогенных температур:

$$\begin{aligned} \ln f_i = \ln(n_i p) - \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{(C_m - D_m)} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N n_j a_{ij}}{a_m} - \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \right) \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \\ + \frac{B_i}{z - B_m} - \frac{A_m}{C_m - D_m} \left(\frac{C_i}{z + C_m} - \frac{D_i}{z + D_m} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

где f_i и n_i – летучесть и доля i -ого компонента смеси, p – давление, а остальные переменные являются коэффициентами, подробную структуру которых можно найти в книге О.Ю. Баталина и А.И. Брусиловского [5].

Таким образом, используя данные соотношения, в зависимости от термобарических условий определяется температура начала кристаллизации CO_2 для многокомпонентных смесей заданного состава.

Данный алгоритм, как и многие его аналоги, сталкивался с трудностями в вычислениях в области высоких давлений, где наблюдается несколько фазовых переходов при изобарическом охлаждении. Это связано с неопределенностью нахождения температуры начала кристаллизации CO_2 , когда одному значению давления соответствует несколько точек фазовых превращений. Дополнительная оптимизация вычислений в данных областях позволила корректно определять точки фазовых переходов и находить значение температуры начала образования твердой фазы диоксида углерода.

Поэтому использование оптимизированного алгоритма вычислений дало возможность получать надежные результаты не только в области низких, но и в области высоких давлений, что позволяет строить полноценные фазовые диаграммы для заданных бинарных и многофазных систем.

ОПИСАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ ПО ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ

Возможности разработанного программного продукта можно продемонстрировать несколькими примерами его использования:

Пример 1. На рис. 3 представлена фазовая диаграмма системы, содержащей 15% CO_2 и 85% CH_4 . Кривые точек росы и кипения построены по данным программы Aspen HYSYS, кривая кристаллизации CO_2 – по данным специально разработанной программы для определения температуры кристаллизации диоксида углерода. Для описания поведения системы рассмотрим изобарическое охлаждение смеси при давлениях 44 и 48 бар.

При давлении 44 бар система из газообразного состояния при охлаждении ниже температуры $-60,68$ °C переходит в газожидкостное состояние. При дальнейшем охлаждении при температуре $-65,02$ °C начинается процесс кристаллизации CO_2 , и система переходит в состояние

«газ + твердая фаза», после чего при температуре $-77,33\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигает состояния «жидкость + твердая фаза».

Что же касается изобарического охлаждения при давлении 48 бар, то тут система переходит из газообразного состояния в газожидкостное при температуре $-60,06\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем при $-67,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается кристаллизация CO_2 , но при достижении отметки в $-71,02\text{ }^{\circ}\text{C}$ система вновь полностью перейдет в газожидкостное состояние. Далее при температуре $-73,76\text{ }^{\circ}\text{C}$ система полностью перейдет в жидкую фазу, а уже при достижении $-75,65\text{ }^{\circ}\text{C}$ снова начнется формирование твердой фазы, и система окажется в состоянии «жидкость + твердая фаза».

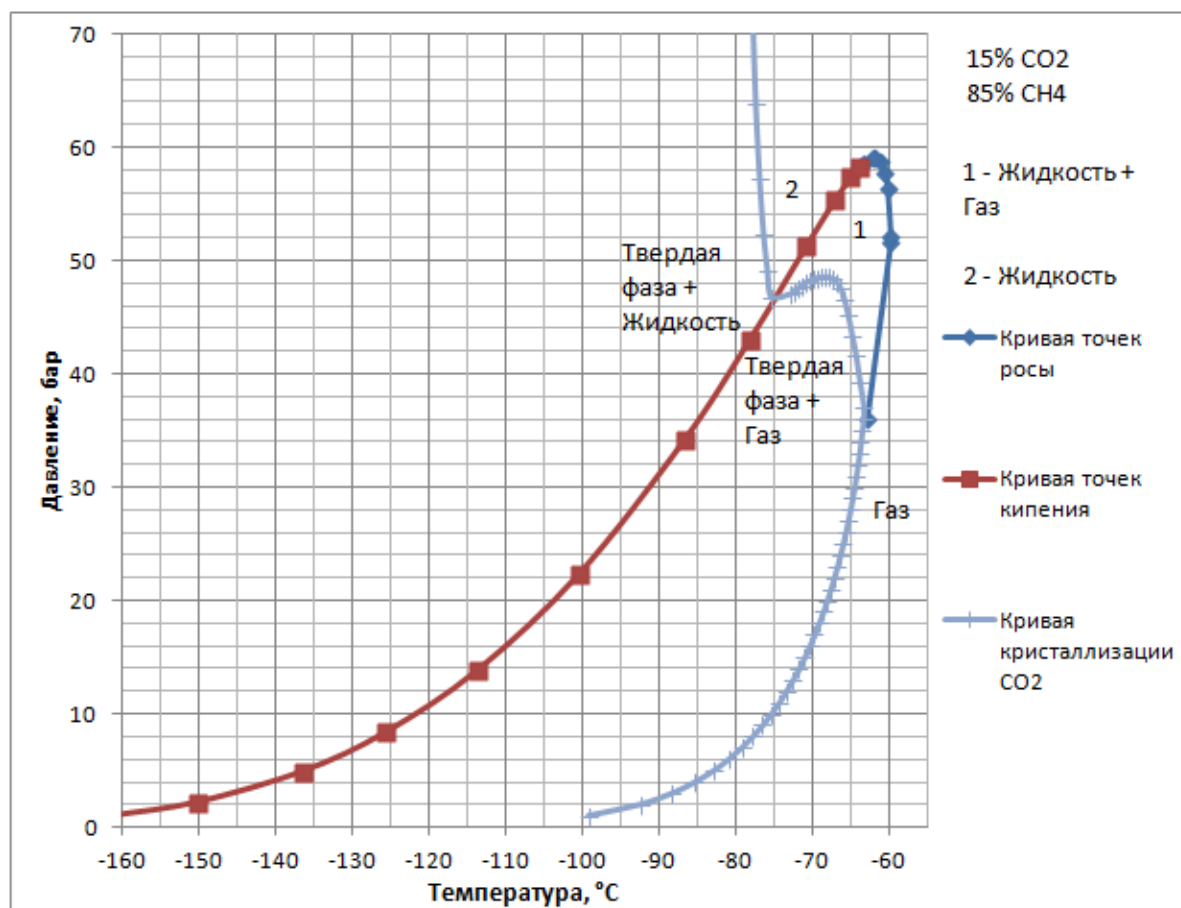


Рис. 3. Фазовая диаграмма для бинарной системы, содержащей 15% CO_2 .

Пример 2. В качестве многокомпонентной системы рассмотрим смесь, содержащую 5% CO_2 , 93% CH_4 , 1,5% C_2H_6 и 0,5% C_3H_8 . Фазовая диаграмма данной системы представлена на рис. 4. Отличительной особенностью фазовых диаграмм многокомпонентных систем от бинарных является то, что у них сосуществование трех фаз является не линией трехфазного равновесия, а целой областью, где наблюдается равновесие «газ + жидкость + твердая фаза».

В качестве примера возьмем изобарическое охлаждение при 30 бар. Система при температуре $-76,01\text{ }^\circ\text{C}$ переходит из газового состояния в газожидкостное, где при дальнейшем охлаждении до $-80,93\text{ }^\circ\text{C}$ попадает в область «газ + жидкость + твердая фаза», в которой находится до температуры $-92,11\text{ }^\circ\text{C}$, ниже которой до температуры $-93,26\text{ }^\circ\text{C}$ вновь наблюдается газожидкостное состояние. В диапазоне температур от $-93,26\text{ }^\circ\text{C}$ до $-95,52\text{ }^\circ\text{C}$ система будет находиться полностью в жидкой фазе. То есть между температурами $-92,11\text{ }^\circ\text{C}$ и $-95,52\text{ }^\circ\text{C}$ образование твердой фазы углекислоты не происходит. При охлаждении ниже температуры $-95,52\text{ }^\circ\text{C}$ идет кристаллизация CO_2 , поэтому система переходит в область «жидкость + твердая фаза».

Также стоит отметить, что при давлениях ниже 15 бар возможно попадание в безжидкостную область, где существуют только газовая и твердая фазы. На рис. 4 эта область обозначена «1».

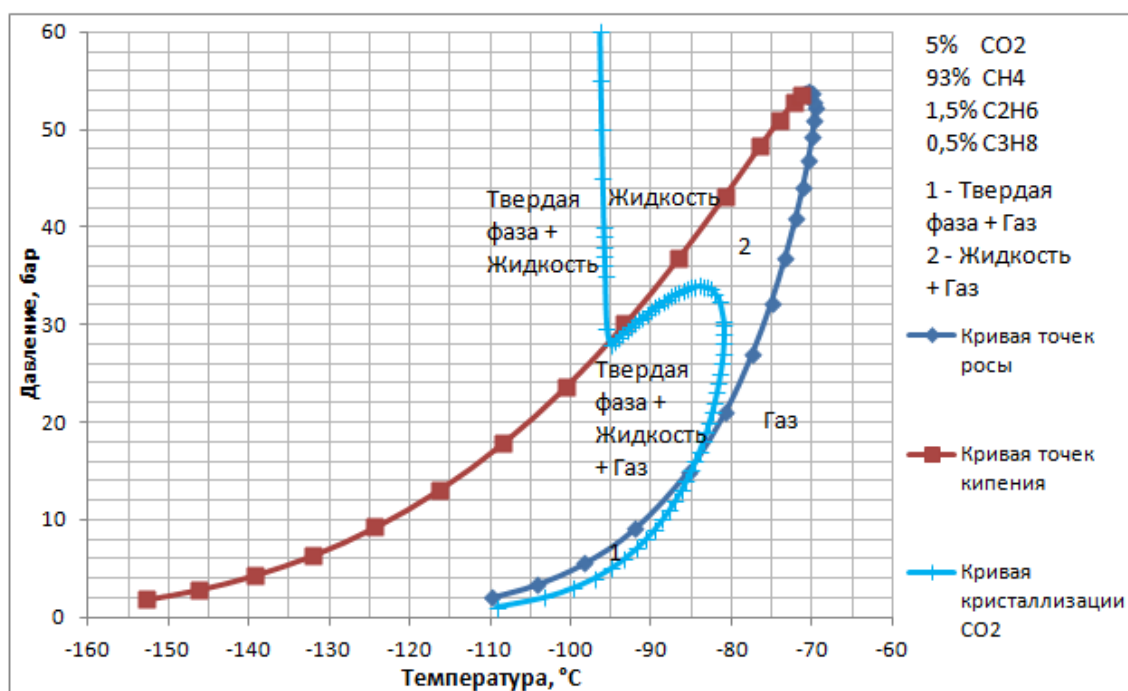


Рис. 4. Фазовая диаграмма для четырехкомпонентной системы, содержащей 5% CO₂.

СРАВНЕНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОЙ МЕТОДИКИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Безусловно, избежать ошибок с исчезновением части решений и неточностью вычислений позволило бы сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными, но результатов таких экспериментов по определению температуры кристаллизации CO₂ опубликовано немного, и общепризнанными считаются всего несколько работ 60-70х годов. Все эти работы относятся к системам с относительно небольшим содержанием CO₂ (менее 10% mol.). Поэтому особо ценными представляются недавние результаты, опубликованные в работе [8], где концентрация CO₂ варьируется от 0,108 до 0,542. Эти данные использовались для сравнения с результатами, полученными в ходе моделирования по разработанной в данной работе методике. На рис. 4 и рис. 5 представлены

фазовые диаграммы для систем с концентрацией CO₂ 10,8 % mol. и 54,2 % mol. соответственно.

На графиках наглядно показано, что результаты моделирования хорошо соотносятся с результатами эксперимента, в то время как результат Aspen HYSYS для 10,8 % CO₂ при высоком давлении отличается от эксперимента более чем на 13,5 °С.

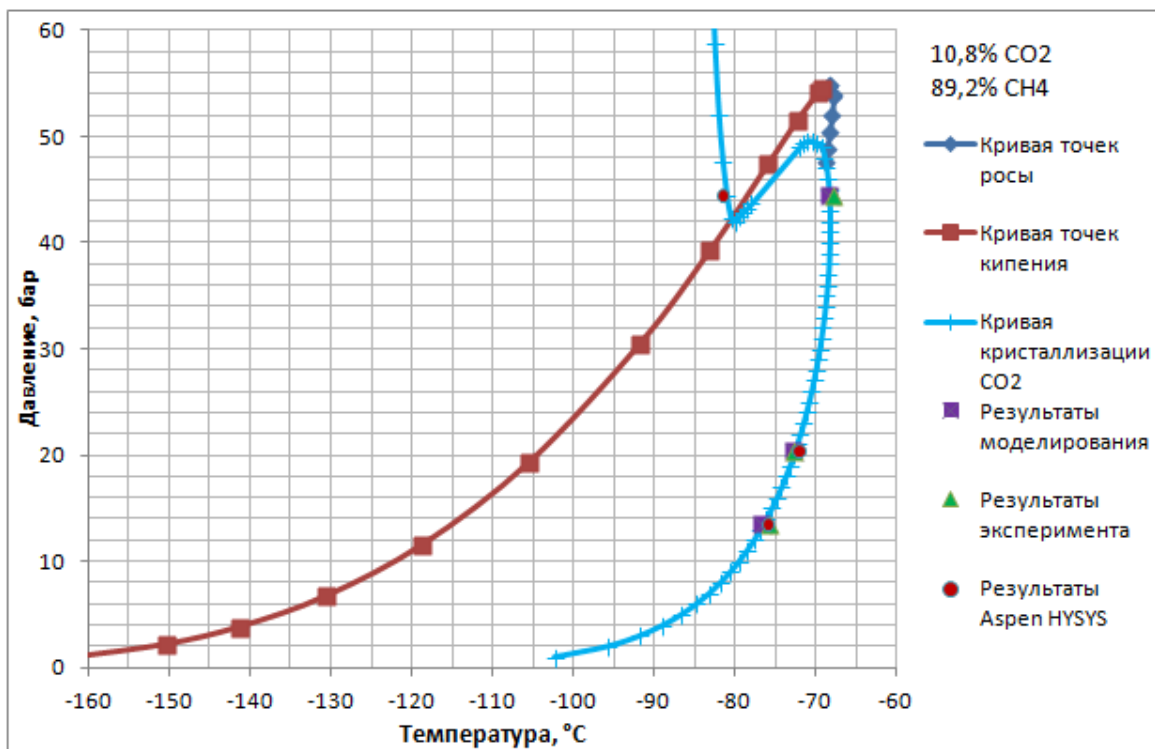


Рис. 5. Фазовая диаграмма для бинарной системы, содержащей 10,8% CO₂.

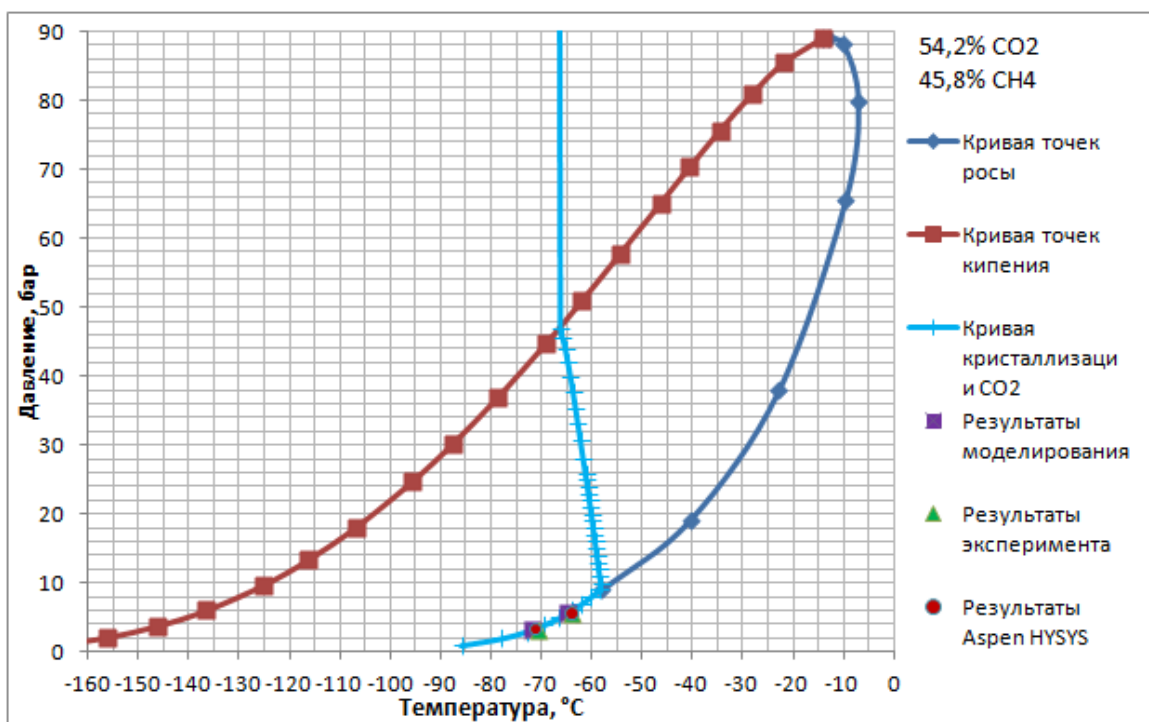


Рис. 6. Фазовая диаграмма для бинарной системы, содержащей 54,2% CO₂.

В таблице 1 представлены результаты моделирования в сравнении с результатами эксперимента. Среднее расхождение - ниже 1 °С (максимальное расхождение - 1,35), что еще раз доказывает надежность используемой методики.

CO ₂ = 0,108			
Р, кПа	Т, Эксп., °С	Т, Модел., °С	(Эксп. - Модел.)
2031	-72,65	-72,63	-0,02
4446	-67,85	-68,36	0,51
1342	-75,65	-76,57	0,92

CO ₂ = 0,178			
Р, кПа	Т, Эксп., °С	Т, Модел., °С	(Эксп. - Модел.)
2943	-62,85	-62,17	-0,68
1581	-68,05	-68,17	0,12
869	-75,75	-74,75	-1
497	-82,05	-80,96	-1,09

CO ₂ = 0,334			
P, кПа	T, Эксп., °C	T, Модел., °C	(Эксп. - Модел.)
1144	-63,65	-62,8	-0,85
727	-69,35	-68,44	-0,91
572	-70,55	-71,38	0,83
448	-73,65	-74,33	0,68
307	-78,95	-78,79	-0,16

CO ₂ = 0,424			
P, кПа	T, Эксп., °C	T, Модел., °C	(Эксп. - Модел.)
854	-63,65	-62,98	-0,67
478	-70,65	-70,4	-0,25
293	-76,65	-76,39	-0,26

CO ₂ = 0,542			
P, кПа	T, Эксп., °C	T, Модел., °C	(Эксп. - Модел.)
568	-64,05	-64,74	0,69
329	-70,45	-71,8	1,35

Таблица 1. Сравнение результатов эксперимента и моделирования

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная методика моделирования условий образования кристаллического CO₂ в смесях газов позволяет с хорошей точностью (менее 1 °C) определять температуру кристаллизации углекислоты. Данный вывод сделан на основе сравнения расчетных и экспериментальных данных, имеющих в литературе. Использование предложенной методики при разработке новых низкотемпературных процессов переработки газов позволяет обеспечить максимальную эффективность процессов, в сочетании с их безопасной эксплуатацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berstad, D., Anantharaman, R., Neska, P. Low-Temperature CO₂ removal from natural gas // *Energy Procedia*. – 2012. - № 26. - P. 41–48.
2. Holmes, A.S., Ryan, J.M. Cryogenic distillation separation of acid gases from methane — US patent. — 1982.
3. Имаев, С.З., Войтенков, Е.В. Перспективные технологии извлечения кислых компонентов из природных газов // *Нефтепромышленное дело*. – 2013. - № 4.- С. 17-23.
4. Imaev, S., Bagirov, L., Borisov, V., Voytenkov, E. New low temperature process of CO₂ recovery from natural gases // *Proceedings of the SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. Adelaide, Australia, 2014. – 9 p.
5. Баталин, О.Ю., Брусиловский, А.И., Захаров, М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. – М.: Недра, 1992.
6. Peng, D.Y., Robinson, D.B. A New Two-Constant Equation of State // *Ind. Eng. Chem. Fund.* - 1976. - Vol. 15. - № 1.
7. Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State // *Chemical Engineering Science*. - 1972. - № 27(6). - P. 1197-1203.
8. Longman, Z., Burgass, R., Chapoy, A., Tohidi, B., Solbraa, E. Measurement and modelling of CO₂ frost points in the CO₂-methane systems // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2011. – Vol. 56 (6). - P. 2971-2975.