

УДК 66.071.6

**М.С. Кудрявцева, Е.А. Степанова,
Д.Н. Шаблыкин, А.Н. Петухов**

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия

**ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА И
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ТЕХНОЛОГИИ ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ:
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ
ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВА СМЕСИ**

Аннотация. Проведено математическое моделирование возможности газогидратного извлечения сероводорода и диоксида углерода из природного газа. На основании полученных коэффициентов газогидратного распределения сделан вывод, что возможно эффективное газогидратное извлечение H_2S при температуре 268 К, давлении выше 6 МПа и начальной концентрации H_2S менее 5 об.%.

**M.S. Kudryavtseva, E.A. Stepanova,
D.N. Shablykin, A.N. Petukhov**

National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod
Nizhny Novgorod, Russia

**REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE AND CARBON DIOXIDE
FROM NATURAL GAS BASED ON GAS HYDRATE
CRYSTALLIZATION TECHNOLOGY: MATHEMATICAL
MODELING OF OPTIMAL TEMPERATURE, PRESSURE AND
MIXTURE' COMPOSITION**

Abstract. Mathematical modeling of the possibility of gas hydrate extraction of hydrogen sulfide and carbon dioxide from natural gas was carried out. Based on the obtained gas hydrate distribution coefficients, it was concluded that effective gas hydrate extraction of H_2S is possible at a temperature of 268 K, a pressure above 6 MPa and an initial H_2S concentration of less than 5 vol.%.

Природный газ является самым чистым видом топлива, обеспечивая 24% от общего потребления энергии. Согласно международному энергетическому агентству, спрос на природный газ

увеличивается со скоростью 2% в год. Прежде чем природный газ с месторождения поступит потребителю, необходима его очистка с целью удаления вредных примесей. Например, кислых газов – сероводорода (H_2S) и диоксида углерода (CO_2). Около 40% месторождений природного газа содержат высокие количества H_2S и CO_2 . Концентрация H_2S на Астраханском месторождении природного газа РФ может достигать 25 об.%, а концентрация CO_2 может составлять 50 об.%. Присутствие H_2S и CO_2 в природном газе недопустимо, т.к. их присутствие приводит к коррозии трубопровода, в низкотемпературных процессах CO_2 замерзает и откладывается на поверхности теплообменного оборудования, H_2S токсичен, опасен для окружающей среды и вреден для катализаторов, используемых в газопереработке.

Таким образом, природный газ должен быть очищен от H_2S и CO_2 . Конвенциональные технологии очистки природного газа (абсорбция, адсорбция, низкотемпературная ректификация) характеризуются высокими капитальными, операционными и эксплуатационными затратами, а также низкой производительностью, потерями растворителя и негативным воздействием на окружающую среду. В связи с этим, необходима разработка и внедрение энергоэффективной и экологически безопасной технологии разделения и очистки природного газа.

Одной из перспективных технологий газоразделения является технология газогидратной кристаллизации. Ее преимуществами являются низкие затраты энергии (т.к. процесс гидратообразования возможен при температурах выше 273.15 К и умеренных давлениях, в том числе при термобарических условиях, соответствующих блоку очистки природного газа), конструктивная простота модуля газогидратной кристаллизации и легкость масштабирования, высокая эффективность разделения из-за разницы в давлениях диссоциации газовых гидратов, единственным материалом является вода, которая может быть удалена на последующих стадиях, высокая емкость газа в газогидратной фазе из-за клатратной структуры газовых гидратов, благодаря которой 1 м³ газового гидрата может вмещать до 180 объемов чистого газа. Таким образом, технология газогидратной кристаллизации представляется энергоэффективной и экологически безопасной.

В случае природного газа, основным компонентом которого является метан (CH_4), вероятно, что газогидратная фаза будет обогащена H_2S и CO_2 по сравнению с CH_4 . Это связано с различным химическим средством CH_4 , H_2S , CO_2 в структуре газового гидрата.

Давление и температура блока очистки на различных месторождениях природного газа может значительно отличаться. Температура может составлять от 268.15 до 283.15 К, давление от 2.00 до 8.00 МПа [1-3]. Кроме того, состав месторождений природного газа может значительно отличаться [4-5]. В связи с этим, проведено математическое моделирование оптимальных условий процесса гидратообразования H_2S и CO_2 . Это позволит подобрать оптимальные месторождения природного газа.

Моделирование проведено на модельных газовых смесях, приближенных к составу природного газа: CH_4 (концентрация нормирована) – C_2H_6 (4.00 об.%) – C_3H_8 (1.00 об.%) – $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (1.00 об.%) – CO_2 (1.50 об.%) – H_2S (0.30–22.50 об.%) – N_2 (5.00 об.%) (смесь 1) и CH_4 (концентрация нормирована) – C_2H_6 (4.00 об.%) – C_3H_8 (1.00 об.%) – $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (1.00 об.%) – CO_2 (0.15–21.55 об.%) – H_2S (1.50 об.%) – N_2 (5.00 об.%) (смесь 2).

Оценка эффективности проведена на основании коэффициентов газогидратного распределения (K_j). K_j характеризует извлечение рассматриваемого j -го газа в газогидратной фазе относительно газовой смеси:

$$K_j = \frac{\langle \theta_{ji} \rangle \cdot \Sigma f_j}{f_j \cdot \Sigma \langle \theta_{ji} \rangle}, \quad (1)$$

где $\langle \theta_{ji} \rangle$ – средняя доля i -ых газогидратных полостей, заполненных j -м газом; f_j – фугитивность j -го газа, МПа.

Из результатов математического моделирования получено, что при увеличении температуры процесса (в случае постоянной концентрации H_2S), коэффициент газогидратного распределения H_2S уменьшается. Это связано с тем, что при увеличении температуры (в случае постоянного давления), уменьшается растворимость газов, следовательно, меньше растворенного H_2S адсорбируется в газогидратных полостях.

При увеличении температуры процесса (в случае постоянной концентрации CO_2), коэффициент газогидратного распределения CO_2 увеличивается, но незначительно. Это не является общепринятой зависимостью. Происходит конкурирующая адсорбция в газогидратных полостях. Это связано с различным изменением отношения константы Ленгмюра к фугитивности для H_2S и CO_2 .

При увеличении давления процесса (при постоянных концентрациях H_2S и CO_2), коэффициент газогидратного распределения H_2S и CO_2 увеличивается.

При увеличении концентрации H_2S в исходной газовой смеси (при постоянном давлении и температуре), коэффициент

газогидратного распределения H_2S уменьшается. Несмотря на увеличение доли газогидратных полостей, заполненных H_2S (при увеличении концентрации H_2S), сжимаемость, следовательно, фугитивность H_2S уменьшается. Таким образом, определяющую роль в Ур. (1) имеет фугитивность газовой фазы, а не средняя доля газогидратных полостей, заполненных H_2S .

При увеличении концентрации CO_2 (при постоянном давлении и температуре), коэффициент газогидратного распределения CO_2 увеличивается незначительно. Это связано с малым изменением средней доли газогидратных полостей, заполненных CO_2 .

В случае исследованных параметров, максимальный коэффициент газогидратного распределения CO_2 составил 0.49 при $T=283.15$ К и $P=8.00$ МПа. Таким образом, в рассматриваемой газовой смеси CO_2 плохо концентрируется в газогидратной фазе. Следовательно, для его удаления необходимо применять другие методы газоразделения, например, мембраны. Максимальный коэффициент газогидратного распределения H_2S составил 42.05 при $T=268.15$ К и $P=8.00$ МПа. Таким образом, возможно эффективное газогидратное извлечение H_2S из природного газа на месторождении природного газа с низкими температурами (около 268.15 К), при давлении выше 6.00 МПа и начальной концентрации H_2S менее 5.00 об. %.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01060, <https://rscf.ru/project/23-79-01060/>.

Список использованных источников

1. Патент N 2576738 Российская Федерация, МПК F25J 3/08 (2006.01). Способ очистки природного газа и устройство для его осуществления : N 2014145778 : заявл. 14.11.2014 : опубл. 10.03.2016 / Крючков В.А. и др. - 19 с.
2. Gallagher J.E. Natural gas Measurement handbook. - Houston: Gulf Publishing Company, 2006. - 425 p.
3. Широкова Г.С., Елистратов М.В. Комплексная очистка природного газа для получения СПГ // Транспорт на альтернативном топливе. - 2011. - Т. 20, № 2. - С. 42-47.
4. Mokhatab S., Poe W.A., Mak J.Y. Handbook of natural gas transmission and processing: principles and practices: 4th ed. - Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2018. - 862 p.
5. Speight J.G. Natural gas: A basic handbook: 2nd ed. - Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2018. - 462 p.