

## С Е К Ц И Я 8

# ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

### ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА СЖИЖЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В АРКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Грива Д.В.<sup>1,2</sup>

Научный руководитель профессор Л.М. Ульев

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>АО «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа», г. Томск, Россия

К наиболее перспективным направлениям исследования в газоперерабатывающей промышленности относится исследование методов повышения энергоэффективности процесса сжижения природного газа. Особое значение приобретает вопрос минимизации высоких капитальных затрат, которыми являются большие криогенные теплообменники (пластинчато-ребристые и спиральнолитые) и компрессоры высокой мощности. Целью настоящей работы является создание методического подхода к выбору наиболее энергоэффективного решения проведения процесса сжижения природного газа для снижения затрат производства в арктических условиях.

К составу природного газа, поступающего на сжижение, предъявляются особые требования по содержанию ртути, углекислого газа и воды. Ртуть оказывает разрушительное воздействие на алюминиевые пластинчато-ребристые и спиральнолитые теплообменники, что является одной из дорогостоящих составляющих блока сжижения природного газа [5]. Состав подготовленного природного газа перспективного месторождения на севере Красноярского Края, соответствующий нормативным требованиям [2] представлен в таблице.

Таблица

Состав природного газа, подаваемого на сжижение

Компонент	Мольная доля
CH <sub>4</sub>	0,978809
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,012891
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,001755
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,001167
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,000639
<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,000626
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,000261
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,000362
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,000289
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,000155
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0,000032
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0,000010
N <sub>2</sub>	0,001680
CO <sub>2</sub>	0,001142
H <sub>2</sub> O	0,000002
CH <sub>3</sub> OH	0,000133
He	0,000047
H <sub>2</sub>	0,000001

Проектирование блока сжижения природного газа начинается с технико-экономического обоснования выбора технологической схемы, которое заключается в рассмотрении вариантов с различными холодильными циклами с учетом климатических условий района расположения объекта.

Эволюция технологий сжижения начиналась с каскадных технологий и простых холодильных циклов, состоящих из чистых компонентов (пропан, этилен и метан). Особенностью классического каскадного процесса сжижения является более точное приближение кривой хладагента к кривой охлаждения природного газа за счет использования трех чистых потоков в отдельных контурах. Такое ведение процесса несет за собой затраты на дополнительное оборудование, более высокие эксплуатационные расходы и большую площадь установки. Модернизированные установки представляют собой непрерывное охлаждение потока природного газа с использованием подобранной смеси хладагентов. Оптимальный состав смешанного хладагента определяется составом сырья, давлением сырья, давлением на установке сжижения и температурой окружающей среды.

В рамках выполняемого исследования поставлены такие задачи, как подбор оптимальных условий проведения процесса сжижения, уменьшение площади поверхности теплопередачи и потребляемой энергии.

## СЕКЦИЯ 8. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Для крупнотоннажного производства в арктических условиях выбраны для сравнения технологии СЗМР (процесс со смешанным хладагентом и предварительным пропановым охлаждением) и DMR (процесс с двойным смешанным хладагентом).

При технологическом моделировании следует придерживаться оптимальных термодинамических характеристик процесса. Первым шагом является изучение свойств и состава природного газа. По фазовым диаграммам природного газа и хладагентов определены оптимальные термобарические условия сжижения с учетом поведения фазового состояния при снижении температуры. Здесь уместно обратить внимание на то, что с повышением давления в системе степень конденсации компонентов при постоянной температуре увеличивается. Соответственно, чем выше давление сжижения природного газа, тем меньше количество теплоты для отвода. На рисунке построены кривые охлаждения природного газа при 3, 4, 5, 6 и 6,5 МПа.

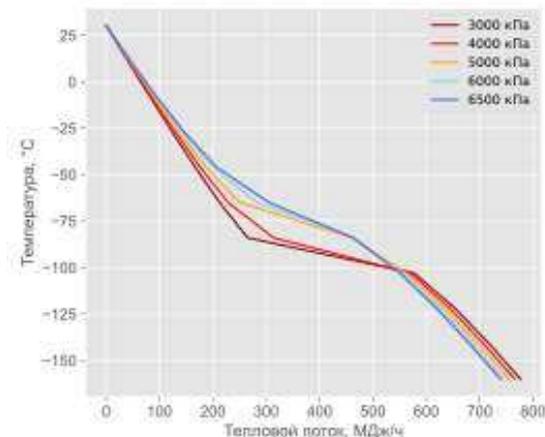


Рис. Кривые охлаждения природного газа

После определения термобарических условий протекания процесса построены стационарные модели в Aspen Hysys [3]. Так как подбор составов хладагентов является предметом самостоятельного исследования, выходящего за рамки нашей работы, были приняты составы по литературным данным в первом приближении [6].

В рамках работы принята производительность перспективной технологической линии производства СПГ, по которой проведен анализ влияния расходов хладагентов и произведен подбор их соотношений, что позволило снизить удельное энергопотребление компрессорами и получить минимальные значения  $K \cdot F$  (произведение коэффициента теплопередачи на площадь поверхности теплообмена). В связи со сложным конструктивным расчетом многопоточного пластинчато-ребристого теплообменника, наличием фазовых переходов и отсутствием ГОСТа для расчета площади поверхности теплопередачи была разработана методика с применением пинч-анализа. Согласно статье [1] для такого типа аппаратов приняты пленочные коэффициенты теплоотдачи, по которым рассчитаны коэффициенты теплопередачи и соответствующие площади в ПО Pinch 2.0 [4]. Программа позволяет рассчитать суммарную площадь поверхности теплообмена целого аппарата, приняв допущение об ограниченном взаимодействии потоков (горячие потоки взаимодействуют только с холодными, между собой не взаимодействуют, и наоборот).

Для реализации данного расчета составлены потоковые таблицы исследуемых процессов сжижения и построены составные кривые (графики изменения температуры системы холодных и горячих потоков при изменении их суммарной потоковой энтальпии). Потоки для цифрового образа системы теплообмена были просегментированы методом многомерной нелинейной регрессии с целью учета больших локальных изменений удельной теплоемкости, обусловленных фазовыми переходами компонентов. По проведенному анализу составных кривых задача по построению сеточной диаграммы решалась методом пороговой задачи, в связи с большими движущими силами (разность температур) и отсутствием области пинча.

Главным результатом исследования является методика выбора энергоэффективного решения проведения процесса сжижения природного газа в рамках перспективных СПГ-проектов в арктическом поясе, заключающаяся в подборе технологических условий, при которых используются теплообменники с оптимальной площадью поверхности теплопередачи и компрессоры с минимальной суммарной мощностью.

### Литература

1. Alyaseen N. O. M., Mehrzad S., Saffarian M. R. Modeling and Design of a Multistream Plate-Fin Heat Exchanger in the Air Separation Units by Pinch Technology // International Journal of Chemical Engineering. – 2023. – Т. 2023. – № 1. – С. 9204268.
2. ГОСТ 34894-2022 Газ природный сжиженный. Технические условия [Электронный ресурс]. <https://docs.cntd.ru/document/1200193617?ysclid=lt59quuma46271606>.
3. Кузнецов О. А. Основы работы в программе Aspen HYSYS. – Directmedia, 2015.
4. Ульев Л.М. Введение в пинч-анализ: учебное пособие для вузов / Л.М. Ульев. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2024. – 208 с.
5. Федорова Е. Б. Комплексное научно-технологическое обоснование производства сжиженного природного газа: 05.17. 07: дис. – Е.Б. Федорова, 2019.

6. Федорова Е. Б. Современное состояние и развитие мировой индустрии сжиженного природного газа: технологии и оборудование. – 2011.

### ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА СТРУКТУРНО-ОРИЕНТИРОВАННОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ

Григораш М.С., Чузлов В.А.

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Тяжелые нефтяные фракции, как и непосредственно нефть, являются многокомпонентными системами углеводородов разных классов с различной структурой. Описание таких смесей может быть осуществлено с помощью группировки углеводородов в широкие категории классов соединений или интервалов кипения с упрощённым представлением схемы превращений в процессе переработки. Детальное представление молекул углеводородов усложняет процесс описания химических превращений, однако дает возможность оценить свойства и состав сырья и продуктов реакционного процесса, определить выходы ключевых компонентов или получить фракционный состав смеси углеводородов.

Метод структурно-ориентированного объединения (SOL) [4] позволяет охарактеризовать молекулу углеводорода с помощью вектора из 22 структурных приращений. Структурные приращения представляют собой ключевые структурные особенности, которые может иметь органическое вещество: бензольное или нафтеновое кольцо, алкильная и алифатическая цепь, наличие серы, азота или кислорода. Однако разные молекулы с одинаковым набором структурных групп, то есть структурные изомеры, будут представлены как одно и то же вещество, например, 1,2-диэтилбензол будет идентичен 1-метил, 1-пропил бензолу, но в то же время данные вещества отличаются от бутилбензола, который будет иметь другой вектор.

Данный вектор обеспечивает основу для создания схемы превращений и кинетических уравнений, включающих тысячи компонентов и многие тысячи реакций. Описание хода реакций должно регулироваться определённым набором правил, который составляет для определенного химического процесса.

Также данный метод обеспечивает определение различных параметров молекул благодаря комбинированию с методами определения физико-химических свойств, включая температуру кипения, критические параметры, энтальпию и другие.

Цель данной работы – составить модель формирования углеводородного состава с помощью метода структурно-ориентированного объединения и определения основных характеристик как индивидуальных углеводородов, так и смеси веществ.

Смесь углеводородов может состоять из огромного количества индивидуальных веществ разного строения, однако для представления молекул требуется лишь небольшой набор структурных групп: для парафинов это алифатическая цепь, нафтенов – нафтеновое кольцо и др. Вид и характеристика каждого из приращений представлен в таблице.

Таблица

Структурные приращения и их характеристика

Структурное приращение	Обозначение	Характеристика
Ароматические приращения	A6	Ароматическое (бензольное) кольцо
	A4	Приращение к ароматическому кольцу, для создания конденсированных многокольцевых структур
	A2	Ароматическое приращение для представления многокольцевой структуры (пирен)
Нафтеновые приращения	N6	Нафтеновое кольцо (циклогексан)
	N5	Нафтеновое кольцо (циклопентан)
	N4	Дополнительные приращения нафтенового кольца, которые должны быть присоединены к нафтеновым или ароматическим кольцевым структурам
	N4	
	N2	
N1		
Приращения алкильной цепи	R	Количество атомов углерода в алкильной цепи или количество атомов углерода в алифатических молекулах
Разветвления алкильной цепи	br	Число разветвлений в алкильной цепи или алифатической молекуле
Наличие боковой цепи у кольчатых УВ	me	Количество алкильных цепей у нафтеновых или ароматических углеводородов
Степень ненасыщенности	ИН	Если колец нет, ИН = 1 для парафинов, ИН = 0 для моноолефинов и ИН = -1 для диолефинов. Если присутствуют нафтеновые кольца, ИН = -1 указывает на циклоолефин.