

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 66.071.6

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ГАЗОГИДРАТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ CO_2
И H_2S ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ МЕТАНСОДЕРЖАЩЕЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

© 2023 г. М. С. Кудрявцева^{a,b,*}, А. Н. Петухов^{b,c}, Д. Н. Шаблыкин^b,
Е. А. Степанова^{b,c}, В. М. Воротынцев^b

^aНижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

^bНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^cРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: kudryavtseva.m.s@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.08.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Исследовано влияние температуры и давления процесса на коэффициент газогидратного распределения CO_2 и H_2S в модельной метансодержащей газовой смеси CH_4 (89.00 мол. %) – CO_2 (5.00 мол. %) – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол. %) – N_2 (2.00 мол. %) – H_2S (1.00 мол. %), содержащей компоненты природного газа. Моделирование проведено при низком (4.00 МПа) и высоком (8.00 МПа) давлении в диапазоне температур 272.15–278.15 К. Показана различная температурная зависимость коэффициентов газогидратного распределения компонентов природного газа. Получено, что максимальный коэффициент газогидратного распределения CO_2 и H_2S , равный 1.24 и 31.83, соответственно, наблюдается при температуре процесса, равной 272.15 К и давлении, равном 8.00 МПа. Установлено, что присутствие $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ в природном газе приводит к уменьшению коэффициента газогидратного распределения CO_2 . Сделан вывод, что для эффективного концентрирования CO_2 в газогидратной фазе необходимо использовать месторождения природного газа с низким содержанием $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$.

Ключевые слова: газовые гидраты, коэффициент газогидратного распределения, диоксид углерода, сероводород

DOI: 10.31857/S0044453723040192, **EDN:** TGDRBZ

Природный газ играет важную роль в различных секторах экономики, например, в производстве электроэнергии, в системах отопления, в качестве топлива, а также является химическим сырьем. Присутствие диоксида углерода (CO_2) в природном газе недопустимо, так как CO_2 снижает теплотворную способность и может блокировать поступление природного газа, кроме того, возможно коррозионное воздействие на трубопровод природного газа. Согласно ГОСТ 5542-2014, в горючем природном газе промышленного и коммунально-бытового назначения молярная доля CO_2 должна быть не более 2.50%. Присутствие сероводорода (H_2S) в природном газе недопустимо из-за корродирующих свойств H_2S , отравляющего действия H_2S на большинство катализаторов, загрязнения атмосферы. Согласно ГОСТ 5542-2014, в горючем природном газе промышленного и коммунально-бытового назначения массовая концентрация H_2S должна быть не более 0.02 г/м³.

В настоящее время основные технологии разделения и очистки природного газа от кислых газов, в частности, от CO_2 и H_2S , – абсорбция, адсорбция и мембранное газоразделение [1–3]. Однако они характеризуются высокими энергозатратами и негативным воздействием на окружающую среду.

В обзоре [4] показано широкое применение технологии гидратообразования в процессах разделения. Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения – включения (клатраты), характеризующиеся строго определенной структурой для различных газов [5]. Основные структуры газовых гидратов – кубическая структура-I (КС-I) с параметром решетки, равным 1.20 нм и кубическая структура-II (КС-II), параметр решетки которой составляет 1.73–1.74 нм. У КС-I элементарная ячейка построена из 46 молекул воды, в ней имеются две малые полости и шесть больших. У КС-II элементарная ячейка построена из 136 молекул воды. Ячейка содержит 16 малых и 8 больших полостей [6]. Преимуще-

ства технологии гидратообразования – низкие энергозатраты, так как процесс возможен при температурах выше 273.15 К; простота конструкции установки; высокая эффективность газоразделения благодаря различию давлений диссоциации газовых гидратов; высокая емкость газа в газогидратной фазе; легкая масштабируемость технологии газогидратной кристаллизации; единственным материалом является вода, которую можно использовать повторно.

Теоретические оценки энергии показывают, что технология газогидратной кристаллизации для удаления CO_2 и H_2S из биогаза жизнеспособна и конкурентоспособна по сравнению с другими конвенциональными методами разделения [7]. Технология газогидратной кристаллизации для очистки SF_6 менее энергоемка, чем адсорбция при переменном давлении, технология сжижения и технология криогенного замораживания [8].

Образование газовых гидратов как технология разделения демонстрирует огромный потенциал как с физической осуществимости (с точки зрения выполнения сложных разделений), так и с учетом предполагаемого критерия более низких энергозатрат. Таким образом, данную технологию следует рассматривать как перспективную экологически безопасную технологию, которая в будущем найдет широкое применение, возможно, заменив ряд существующих процессов разделения.

В настоящее время экспериментальные исследования процесса гидратообразования природного газа проводятся на метансодержащих смесях с небольшим количеством компонентов [9–17]. В связи с этим существует необходимость моделирования выделения кислых газов CO_2 и H_2S из многокомпонентных газовых смесей, содержащих компоненты природного газа. Кроме того, о гидратообразовании $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ мало данных [18].

Для обеспечения оптимальных условий и дальнейшего его транспорта природный газ должен поступать на установки комплексной подготовки газа под давлением не ниже 4.00–6.00 МПа, в зависимости от рабочего давления магистрального газопровода [19]. В связи с этим цель работы – моделирование коэффициентов газогидратного распределения CO_2 и H_2S в модельной газовой смеси I: CH_4 (89.00 мол. %) – CO_2 (5.00 мол. %) – $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол. %) – N_2 (2.00 мол. %) – H_2S (1.00 мол. %) в температурном диапазоне 272.15–278.15 К при низком и высоком устьевом давлении, равном 4.00 и 8.00 МПа соответственно.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

С целью определения эффективности распределения газов в газогидратной фазе проведено

математическое моделирование. Доля заполненных газом газогидратных полостей (θ_{ji}) следует из изотермы Ленгмюра [20]:

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji}P_j}{1 + \sum C_{ji}P_j}, \quad (1)$$

где C_{ji} – константа Ленгмюра, 1/МПа; P_j – давление j -го газа, МПа; средняя доля заполненных газом газогидратных полостей ($\langle \theta_{ji} \rangle$):

$$\langle \theta_{ji} \rangle = \sum_i N_i \theta_{ji}, \quad (2)$$

где N_i – доля i -го типа полостей (малых/больших) в газовом гидрате.

Наиболее общепринятый метод расчета констант Ленгмюра основан на межмолекулярном взаимодействии между гидратообразователем и молекулами воды в газогидратной полости [21]. Согласно методу Ван-дер-Ваальса и Платтеу, с использованием теории ячеек Леннарда-Джонса и Девоншира для расчета констант Ленгмюра, уравнение, связывающее константы Ленгмюра (C_{ji}) со сферически сглаженной ячеечной потенциальной функцией $w_{qji}(r)$ на радиальном расстоянии (r) от центра газогидратной полости до газовой молекулы выглядит следующим образом:

$$C_{ji} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{qi}} \exp \frac{w_{qji}(r)}{kT} r^2 dr, \quad (3)$$

где j – тип газовой молекулы; i – тип газогидратной полости; q – количество слоев молекул воды; R_{qi} – радиус газогидратной полости q -го слоя, Å; $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К – константа Больцмана; T – температура процесса гидратообразования, К.

Для определения сферически сглаженной ячеечной потенциальной функции использовались параметры потенциала Кихара [22, 23]:

$$w_{qji}(r) = 2Z_{qi}\epsilon_j \left[\frac{\sigma_j^{12}}{R_{qi}^{11} \cdot r} \left(B_{qji}^{10} + \frac{a_j}{R_{qi}} B_{qji}^{11} \right) - \frac{\sigma_j^6}{R_{qi}^5 \cdot r} \left(B_{qji}^4 + \frac{a_j}{R_{qi}} B_{qji}^5 \right) \right], \quad (4)$$

где Z_{qi} – координационный номер газогидратной полости, ϵ_j – глубина межмолекулярной потенциальной ямы, Дж; σ_j – расстояние между молекулярными ядрами, при котором потенциал бинарного взаимодействия равен нулю, Å; a_j – радиус ядра взаимодействующих молекул, Å;

$$B_{qji}^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R_{qi}} - \frac{a_j}{R_{qi}} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_{qi}} - \frac{a_j}{R_{qi}} \right)^{-n} \right], \quad (5)$$

$n = 4, 5, 10, 11.$

Второй и третий слой молекул воды влияет на стабильность газового гидрата [24], следовательно, общий потенциал ячейки определяется тремя слоями молекул воды:

$$w_{qi}(r) = w_{1ji}(r) + w_{2ji}(r) + w_{3ji}(r), \quad (6)$$

где $w_{1ji}(r)$, $w_{2ji}(r)$ и $w_{3ji}(r)$ – вклад в потенциал ячейки первого, второго и третьего слоя молекул воды соответственно.

Использовались следующие параметры потенциала Кихара [19]:

	$a, \text{Å}$	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, \text{K}$
CH ₄	0.383	3.144	155.593
CO ₂	0.681	2.976	175.405
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0.938	3.517	197.254
N ₂	0.353	3.135	127.426
H ₂ S	0.360	3.100	212.047

Распределение молекул основного и примесного газов в газогидратных полостях характеризуется коэффициентом газогидратного распределения (K_j) [25]:

$$K_j = \frac{\langle \theta_{ji} \rangle \sum P_j}{P_j \sum \langle \theta_{ji} \rangle}. \quad (7)$$

Коэффициент газогидратного распределения является основным параметром, характеризующим эффективность разделения с использованием технологии газогидратной кристаллизации. Экспериментальная верификация методики расчета коэффициента газогидратного распределения проведена нами на системе II: CH₄ (94.85 мол. %) – CO₂ (5.00 мол. %) – Xe (0.15 мол. %) [26].

Расчеты по уравнениям (1)–(7) выполнены с использованием кода, написанного в Aspen Custom Modeler V10.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коэффициент газогидратного распределения зависит от многих факторов, например, от температуры и давления процесса. В связи с этим рассмотрим зависимость коэффициентов газогидратного распределения компонентов в газовой смеси I в температурном диапазоне 272.15–278.15 К при 4.00 и 8.00 МПа (табл. 1).

Из табл. 1 можно сделать вывод, что коэффициенты газогидратного распределения CH₄, N₂ увеличиваются при увеличении температуры и давления процесса. Однако коэффициенты газогидратного распределения H₂S, CO₂, *n*-C₄H₁₀ увеличиваются при уменьшении температуры и увеличении давления процесса. Вероятно, это связа-

Таблица 1. Зависимость коэффициентов газогидратного распределения компонентов (K_j) в газовой смеси I (CH₄ (89.00 мол. %) – CO₂ (5.00 мол. %) – *n*-C₄H₁₀ (3.00 мол. %) – N₂ (2.00 мол. %) – H₂S (1.00 мол. %) от температуры и давления процесса

T, K	$P, \text{МПа}$	CH ₄	H ₂ S	CO ₂	N ₂	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀
272.15	4.00	0.70	29.50	1.13	0.15	4.12
	8.00	0.76	31.83	1.24	0.16	4.54
275.15	4.00	0.71	28.59	1.13	0.15	3.87
	8.00	0.76	30.74	1.23	0.17	4.22
278.15	4.00	0.72	27.72	1.13	0.16	3.65
	8.00	0.77	29.72	1.22	0.17	3.93

но с конкурирующей адсорбцией за заполнение газогидратных полостей при уменьшении температуры процесса. Преимущества конкурирующей адсорбции при уменьшении температуры объясняются высоким сродством к заполнению газогидратной полости, следовательно, большей силой Ван-дер-Ваальса.

Из табл. 1 видно, что максимальный коэффициент газогидратного распределения имеет H₂S, следовательно, из рассматриваемых компонентов природного газа H₂S наиболее эффективно концентрируется в газогидратной фазе. Максимальный коэффициент газогидратного распределения CO₂ и H₂S, равный 1.24 и 31.83, соответственно, наблюдается при $T = 272.15 \text{ K}$ и $P = 8.00 \text{ МПа}$. Это объясняется лучшей газовой адсорбцией в газогидратных полостях при более низкой температуре процесса и увеличением сжимаемости газов в газогидратных полостях при высоком давлении, что приводит к увеличению концентрирования газов в газогидратной фазе. Кроме того, из табл. 1 можно сделать вывод, что *n*-C₄H₁₀ обладает хорошими адсорбирующими свойствами в газогидратной фазе.

Далее рассмотрим зависимость доли заполненных газом малых и больших газогидратных полостей в газовой смеси I от температуры и давления процесса (табл. 2, 3).

Газовая смесь I образует КС-II. Из табл. 2, 3 следует, что *n*-C₄H₁₀ занимает только большие газогидратные полости КС-II в связи с его большим молекулярным диаметром. Молекулярные диаметры рассматриваемых газов уменьшаются в следующем порядке: $d(\textit{n}\text{-C}_4\text{H}_{10}) = 7.10 \text{ Å} > d(\text{CO}_2) = 5.12 \text{ Å} > d(\text{H}_2\text{S}) = 4.58 \text{ Å} > d(\text{CH}_4) = 4.36 \text{ Å} > d(\text{N}_2) = 4.10 \text{ Å}$ [19]. H₂S занимает преимущественно малые газогидратные полости, CO₂ – преимущественно большие газогидратные полости. В связи с этим присутствие *n*-C₄H₁₀ в природном газе приводит к уменьшению коэффициента газогидратного распределения CO₂. Таким образом, для

Таблица 2. Зависимость доли (θ_1) заполненных газом малых газогидратных полостей в газовой смеси I от температуры и давления процесса

T, K	P, MPa	CH_4	H_2S	CO_2	N_2	$n-C_4H_{10}$
272.15	4.00	0.58	0.31	0.01	3.30×10^{-2}	0
	8.00	0.65	0.28	0.01	4.30×10^{-2}	0
275.15	4.00	0.58	0.30	0.01	3.30×10^{-2}	0
	8.00	0.65	0.27	0.01	4.30×10^{-2}	0
278.15	4.00	0.58	0.29	0.01	3.40×10^{-2}	0
	8.00	0.65	0.26	0.01	4.40×10^{-2}	0

Таблица 3. Зависимость доли (θ_2) заполненных газом больших газогидратных полостей в газовой смеси I от температуры и давления процесса

T, K	P, MPa	CH_4	H_2S	CO_2	N_2	$n-C_4H_{10}$
272.15	4.00	0.61	0.06	0.12	3.10×10^{-2}	0.19
	8.00	0.70	0.06	0.12	4.00×10^{-2}	0.11
275.15	4.00	0.62	0.06	0.12	3.10×10^{-2}	0.18
	8.00	0.70	0.05	0.12	4.10×10^{-2}	0.11
278.15	4.00	0.63	0.06	0.12	3.20×10^{-2}	0.17
	8.00	0.71	0.05	0.12	4.20×10^{-2}	0.10

эффективного концентрирования CO_2 в газогидратной фазе необходимо использовать месторождения природного газа с низким содержанием $n-C_4H_{10}$. В дальнейшем CO_2 и $n-C_4H_{10}$ можно разделить с использованием технологии низкотемпературной ректификации, в связи с большим различием температур кипения компонентов.

Средний диаметр малых и больших газогидратных полостей КС-II составляет 7.82 и 9.46 Å, соответственно [20]. Газовые молекулы не могут находиться ближе 2.50–3.00 Å от стенок газогидратной полости [27]. Таким образом, существуют физико-химические/структурные ограничения при заполнении молекулами $n-C_4H_{10}$ малых газогидратных полостей КС-II. Суммарное заполнение малых и больших газогидратных полостей при $T = 275.15 K$ и $P = 4.00 MPa$ составляет 90.79 и 97.98%, соответственно, т.е. малые и большие газогидратные полости заполнены газовыми молекулами почти полностью, газовый гидрат стабилен.

Также одним из параметров, определяющих заполнение газогидратных полостей, служит давление диссоциации газовых гидратов ($P_{дис}$). Давления диссоциации рассматриваемой газовой смеси I, рассчитанные в Aspen HYSYS V10, при $T = 272.15, 275.15, 278.15 K$ составили 1.07, 1.52, 2.19 МПа соответственно. Давления диссоциации газовых гидратов индивидуальных компонентов природного газа при $T = 275.15 K$ уменьша-

ются в следующем порядке: $P_{дис}(N_2) = 19.90 MPa > P_{дис}(CH_4) = 3.14 MPa > P_{дис}(CO_2) = 1.39 MPa > P_{дис}(H_2S) = 0.11 MPa$. Данные газогидратного равновесия чистого $n-C_4H_{10}$ отсутствуют [17], так как индивидуальные газовые гидраты $n-C_4H_{10}$ не образуются [28]. Газ с меньшим давлением диссоциации газовых гидратов будет обладать лучшей способностью заполнить газогидратную полость. Следовательно, из рассматриваемых нами компонентов природного газа наиболее трудно заполняющим газогидратные полости является N_2 , а лучшими гидратообразующими свойствами обладает H_2S . Данное предположение подтверждает наибольшее значение коэффициента газогидратного распределения H_2S .

Таким образом, при исследовании влияния температуры и давления процесса на коэффициент газогидратного распределения CO_2 и H_2S сделан вывод о том, что для эффективного концентрирования CO_2 в газогидратной фазе необходимо использовать месторождения природного газа с низким содержанием $n-C_4H_{10}$.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (код проекта № 22-79-10222).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев А.И., Афанасьев Ю.М., Бекиров Т.М. и др. Технология переработки природного газа и конденсата. М.: Недра, 2002. 517 с.
2. Mokhtab 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.
3. Speight J.G. Natural Gas: a Basic Handbook. 2nd ed. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2018. 462 p.
4. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Vasheghani Farahani M. et al. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 5225.
5. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
6. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
7. Castellani B., Rossi F., Filipponi M. et al. // Biomass Bioenergy. 2014. V. 70. P. 330.
8. Kim K., Kim K.S., Lee J.E. et al. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 200. P. 29.
9. Sun Z.G., Fan S.S., Guo K.H. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. № 2. P. 313.
10. Chen L.T., Sun C.Y., Nie Y.Q. et al. // Ibid. 2009. V. 54. № 5. P. 1500.
11. Kakati H., Mandal A., Laik S. // J. Energy Chem. 2016. V. 25. № 3. P. 409.
12. Kumar R., Linga P., Moudrakovski I. et al. // AIChE J. 2008. V. 54. № 8. P. 2132.
13. Seo Y., Kang S.P., Lee J. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 5. P. 2316.

14. Broseta D., Dicharry C., Torr  J.-P. // Gas Hydrates 2: Geoscience Issues and Potential Industrial Applications. 2018. P. 285.
15. Ricaurte M., Dicharry C., Broseta D. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 2. P. 899.
16. Kamata Y., Oyama H., Shimada W. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. № 1R. P. 362.
17. Skiba S., Chashchin D., Semenov A. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. № 65. P. 32904.
18. Le Quang D., Le Quang D., Bouillot B. et al. // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 413. P. 10.
19. Фык М.И., Хрупко Е.И. Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений. Харьков: Фолио, 2015. 301 с.
20. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 721 p.
21. Lal B., Nashed O. Chemical Additives for Gas Hydrates. 1st ed. Cham: Springer, 2020. 94 p.
22. John V.T., Holder G.D. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 13. P. 1811.
23. Сергеева М.С., Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1737.
24. Holder G.D., John V.T. // Fluid Phase Equilib. 1983. V. 14. P. 353.
25. Воротынец В.М., Малышев В.М. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 1. С. 87.
26. Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N. et al. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2021. V. 86. P. 103740.
27. McKoy V., Sinanođlu O. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 12. P. 2946.
28. Булейко В.М., Григорьев Б.А., Истомин В.А. // Вести газовой науки. 2016. Т. 4. № 28. С. 108.