

DOI: 10.15593/2224-9400/2024.2.10
УДК 665.663.9, 665.664.22

Научная статья

**Н.А. Мандрыгин, А.В. Долгих,
Р.Д. Арасланов, И.А. Вялых**

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БЛОКА ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Процесс демеркаптанизации (ДМК) позволяет получить широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ) высокого качества. Зачастую для очистки углеводородных газов используются адсорбционные или абсорбционные (хемосорбционные) методы очистки, однако в данной работе рассмотрен экстракционный способ очистки газа. Его суть заключается в экстракции меркаптанов щелочным раствором с последующей окислительной регенерацией насыщенного меркаптидами экстрагента в присутствии катализатора. Экстракция – это процесс извлечение одного или нескольких компонентов из растворов или твердых тел с помощью избирательных растворителей (экстрагентов). Она является главной стадией в очистке потока углеводородов блока ДМК от меркаптанов. Наиболее эффективным процесс экстракции становится при использовании многостадийной схемы производства, так степень извлечения целевых компонентов существенно повышается. Поэтому из-за значительного содержания сернистых соединений в сырье требуется проводить экстракцию в несколько стадий. Использование двухстадийной очистки ШФЛУ позволит на первой стадии удалить сероводород и диоксид углерода, а на второй стадии – повторной экстракции: меркаптановую серу и оставшиеся кислые соединения.

Актуальной проблемой существующего блока ДМК установки низкотемпературной конденсации и ректификации является маленькая производительность по сырью и большое содержание меркаптанов и сернистых соединений в готовом продукте. Для решения данной проблемы проведена модернизация существующей установки с использованием программного обеспечения Aspen.

В результате проведенных расчетов установлено, что модернизация по внедрению дополнительного аппарата фороочистки позволит значительно снизить количество кислых соединений (меркаптанов, сероводорода и углекислого газа) в ШФЛУ.

Ключевые слова: *экстракция, щелочной раствор, меркаптаны, сернистые соединения, ШФЛУ.*

**N.A. Mandrygin, A.V. Dolgikh,
R.D. Araslanov, I.A. Vyalykh**

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

MATHEMATICAL MODELLING OF DEMERCAPTANISATION UNIT FOR WIDE FRACTION OF LIGHT HYDROCARBONS

Demercaptanization process (DMC) allows to obtain a broad fraction of light hydrocarbons (NGL) of high quality. Often adsorption or absorption (chemisorption) purification methods are used to purify hydrocarbon gases, but in this paper we consider the extraction method of gas purification. Its essence consists in the extraction of mercaptans with an alkaline solution followed by oxidative regeneration of mercaptide-saturated extractant in the presence of a catalyst. Extraction is the process of extracting one or more components from solutions or solids using selective solvents (extractants).

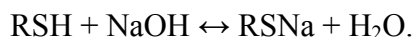
It is the main stage in the purification of the DMC unit hydrocarbon stream from mercaptans. The extraction process becomes most effective when a multistage production scheme is used, as the degree of extraction of target components is significantly increased. Therefore, due to the significant content of sulfur compounds in the feedstock it is necessary to carry out extraction in several stages. The use of two-stage purification of NGL will allow to remove hydrogen sulfide and carbon dioxide at the first stage, and at the second stage repeated extraction will remove mercaptan sulfur and remaining acidic compounds.

The current problem of the existing DMK unit of the low-temperature condensation and rectification is small feedstock throughput and high content of mercaptans and sulfur compounds in the finished product. To solve this problem, the existing unit was modernized using Aspen software.

As a result of calculations it was found that introduction of additional phoro-treatment unit allows to significantly purify NGL from sulfur compounds and mercaptans.

Keywords: *extraction, alkaline solution, mercaptans, sulfur compounds, NGL.*

Процесс экстракции используется достаточно часто на нефтеперерабатывающих и нефтехимических производствах. Он необходим для выделения целевых компонентов для последующих производств [1–3]. Суть процесса демеркаптанизации ШФЛУ заключается в избирательном растворении нежелательных компонентов в щелочном растворе, в результате сернистые вещества, сероводород и углекислый газ реагируют со щелочью и удаляются из потока. Промышленной альтернативой удалению сероводорода и углекислого газа может являться аминовая или поташная очистка, однако удаление меркаптанов возможно только с помощью щелочи [4]:



Сам процесс удаление меркаптанов – это гетерофазная химическая реакция, скорость которой зависит от температуры протекания процесса, а также диффузии компонентов. Поскольку данный процесс уже является хорошо изученным, то для прогнозирования эффективности установки актуально использовать математическое моделирование. Это подразумевает под собой изучение объекта путем его замены математической моделью, которая упрощает проведение необходимых исследований.

Для исследования данного химического процесса подходит множество программных продуктов, начиная с PRO II, DWSIM, UniSim Design и заканчивая программным пакетом Aspen, используемых в промышленности [5]. Поскольку Aspen является лидером среди программного обеспечения при моделировании технологических процессов в нефтегазовой отрасли, то моделирование технологии демеркаптанизации ШФЛУ решено было произвести в этом программном обеспечении.

Обширный набор операторов, специализированные рабочие среды и надежный решатель позволяют пользователю использовать программный продукт не только для процесса демеркаптанизации, но и для любых нефтехимических технологий, направленных:

- на улучшение конструкции и производительности оборудования;
- контроль вопросов безопасности и технологии на предприятии;
- оптимизацию производительности процесса и производственные условия;
- определение возможности энергосбережения и сокращения выбросов парниковых газов;
- расчет экономического потенциала для получения прибыли на стадии проектирования.

В настоящее время на установке низкотемпературной конденсации и ректификации (НТКР) существует проблема с недостаточно эффективной очисткой сернистых соединений, которая усугубится при планируемом повышении производительности данного блока ДМК.

Ценность данного исследования состоит в построении математической модели процесса демеркаптанизации, что позволит оценивать изменение параметров реально работающей установки, не вмешиваясь в процесс [6, 7], а также определить необходимость модернизации производства при повышении загрузки установки по сырью на 30 %.

Экспериментальная часть. Построение модели начинается с выбора термодинамической системы, в которой возможно построение данной технологии. Поэтому в данном исследовании оценивалось мо-

делирование в нескольких системах (Peng Robinson, SRK, Asid Gas – Caustic Wash), наиболее оптимальным пакетом моделирования с точки зрения пула используемых компонентов, условий проведения процесса и скорости расчета экстракционных колонн показал себя пакет Asid Gas – Caustic Wash. Данный пакет показал себя высокоэффективным, так как способен работать с большинством кислых соединений и меркаптанами [5]. Необходимо также отметить, что в нем уже заложены все химические реакции, протекающие в данной системе, что упрощает процесс моделирования.

Принципиальная технологическая схема существующего блока НТКР приведена на рис. 1. Поступающий сжиженный газ в колонну экстракции 20С-1 предварительно охлаждается в теплообменнике 21Е-2 оборотной водой и направляется вниз экстракционного аппарата. В верх колонны подается 6 % мас. раствор щелочи. Очищенный продукт направляется в гравитационный сепаратор, где происходит отстой потока оставшейся щелочи и фракции легких углеводородов. Параметры работы экстрактора следующие: температура в верхней части – 47 °С, температура в нижней части – 44,7 °С, давление – 1,31 МПа, количество теоретических тарелок – 17.

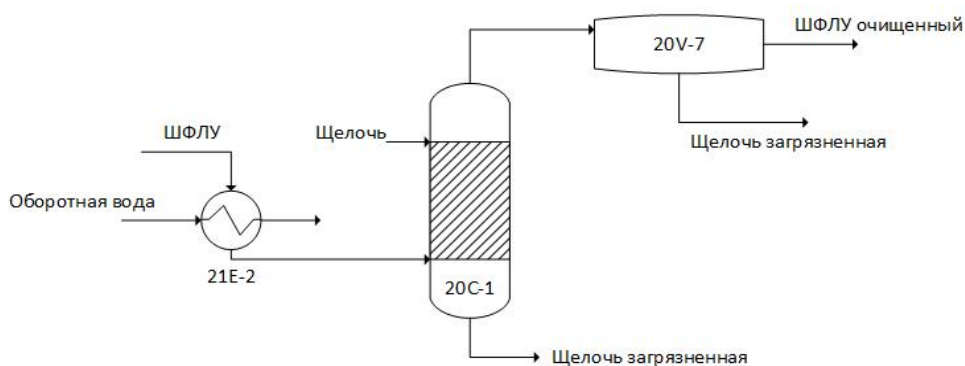


Рис. 1. Технологическая схема блока ДМК

Технологическая схема блока демеркаптаннизации после модернизации приведена далее на рис. 2. Данная схема рассчитана на большую загрузку по углеводородному сырью, а основным принципиальным отличием данного блока являются повышенные габариты первой экстракционной колонны (диаметр увеличился с 1,7 до 2,0 м), а также наличие второй экстракционной колонны для более тонкой очистки потока углеводородов [8, 9]. Термодинамические параметры модернизированной технологической системы близки к параметрам существующего процесса.

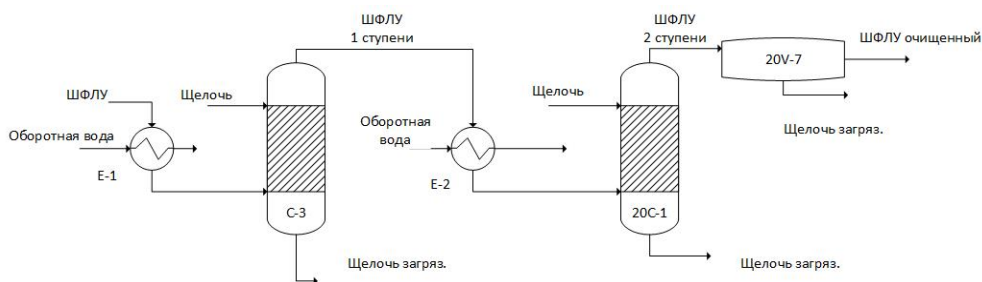


Рис. 2. Модернизированная технологическая схема блока ДМК

Результаты и их обсуждение. Исходные данные для моделирования компонентного состава потока приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, в ШФЛУ содержится большое количество углекислого газа и метилмеркаптана. Каждый из этих компонентов является коррозионно-активным веществом, ухудшающим эксплуатационные свойства продукта.

Таблица 1

Компонентный состав потока ШФЛУ

Наименование	Мас. доля	Наименование	Мас. доля
C_2H_6	0,0141	C_5H_{12-n}	0,0431
C_3H_8	0,2841	C_6H_{14-n}	0,0441
C_4H_{10-i}	0,2106	CH_4S	0,0074
C_4H_{10-n}	0,3289	CO_2	0,0089
C_5H_{12-i}	0,0583	H_2S	0,0004

Результаты моделирования экстракционной колонны на существующем блоке ДМК установки НТКР приведены в табл. 2. Как видно, при загрузке установки 62 т/ч углеводородным потоком экстрактор не справляется с очисткой потока. В последнем остается большая доля меркаптанов и углекислого газа, которые не успевают удаляться даже при повышении концентрации щелочи. Исходя из вышесказанного повышение загрузки установки до 80 т/ч неосуществимо на данном оборудовании [10–12]. Поэтому одной из задач исследования являлось запроектировать аппарат форочистки, для улучшения качества готового продукта и модернизация колонны 20С-1 с увеличением производительности.

Модернизированная схема экстракции включает в себя 2 колонны, которые работают последовательно в непрерывном режиме. Поскольку предполагается внесение изменений в производственный процесс, то следует учесть тот факт, что увеличение подачи сырья в колонну приведет к повышению подачи щелочи [13–15].

На рис. 3 представлена модернизированная схема процесса экстракции блока ДМК. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 2

Материальный баланс по экстракционной колонне

Наименование	NaOH, кг/ч	NaOH гр., кг/ч	ШФЛУ, кг/ч	ШФЛУ чист., кг/ч
Температура, °C	30,00	39,35	39,40	41,18
Давление, МПа	1,96	1,32	1,32	1,31
C ₂ H ₆	0,00	0,90	871,18	870,27
C ₃ H ₈	0,00	4,66	17497,70	17493,04
C ₄ H _{10-i}	0,00	1,58	12974,99	12973,41
C ₄ H _{10-n}	0,00	1,66	20259,53	20257,87
C ₅ H _{12-i}	0,00	1,31	3589,75	3588,44
C ₅ H _{12-n}	0,00	0,05	2656,78	2656,73
C ₆ H _{14-n}	0,00	0,01	2718,57	2718,56
CH ₄ S	0,00	17,86	549,56	531,69
CO ₂	0,00	378,5	457,21	78,71
H ₂ S	0,00	20,46	24,71	4,26
NaOH	6800,00	6785,41	0,00	14,60
Сумма	6800,00	7212,41	61600,00	61187,59

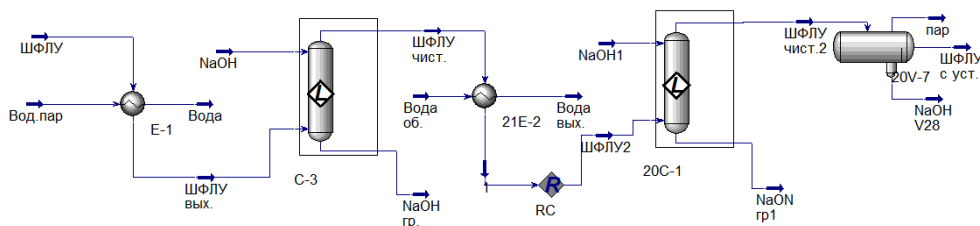


Рис. 3. Схема модернизированного процесса экстракции установки НТКР

Таблица 3

Результаты математического моделирования процесса экстракции после модернизации

Наименование потока	NaOH, кг/ч	NaOH гр., кг/ч	ШФЛУ, кг/ч	ШФЛУ чист., кг/ч	ШФЛУ чист. 2, кг/ч
Температура, °C	35,00	58,42	57,60	54,46	39,01
Давление, МПа	1,96	1,30	1,32	1,29	1,27
C ₂ H ₆	0,00	1,23	1131,40	1130,17	1129,37
C ₃ H ₈	0,00	7,33	22724,30	22716,96	22712,83
C ₄ H _{10-i}	0,00	2,54	16850,64	16848,09	16846,69
C ₄ H _{10-n}	0,00	3,01	26311,07	26308,06	26306,58
C ₅ H _{12-i}	0,00	1,5	4662,01	4660,50	4659,38
C ₅ H _{12-n}	0,00	0,09	3450,37	3450,28	3450,24
C ₆ H _{14-n}	0,00	0,02	3530,61	3530,60	3530,58
CH ₄ S	0,00	574,73	713,72	138,99	0,00
CO ₂	0,00	589,92	593,78	3,86	0,00
H ₂ S	0,00	26,73	32,09	5,35	0,00
NaOH	27500,00	25842,77	0,00	33,97	17,49
Сумма	27500,00	28673,14	80000,00	78826,86	78653,19

Вывод. Из приведенных данных видно, что в результате внедрения аппарата форочистки в схему экстракции меркаптанов большая часть кислых соединений удаляется на первой ступени, а на второй ступени в экстракторе 20С-1 происходит доочистка сырья до полного удаления кислых компонентов. Также оценен расход 6%-ного раствора щелочи на блоке демеркаптанизации. На первой ступени экстракции для очистки потока ШФЛУ необходимо 27500 кг/ч раствора, в то время как на второй ступени порядка 6800 кг/ч.

Если сравнивать работу существующего блока установки НТКР и после модернизации, то необходимо отметить, что текущая схема очистки не справится с планируемым повышением производительности без ощутимых капиталовложений, которые потребуются на дополнительную колонну экстракции и связующее оборудование. Однако предлагаемая модернизация, не просто позволит повысить производительность по сырью с 61 600 до 80 000 кг/ч ШФЛУ, а также снизит содержание сернистых соединений, что в перспективе позволит производить товарный продукт более высокой марки.

Список литературы

1. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М.: Альянс, 2021. – 752 с.
2. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Ч. 2. Массообменные процессы / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1995. – 367 с.
3. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Г.С. Борисов, В.П. Брыков, Ю.И. Дытнерский [и др.]. – М.: Химия, 1991. – 496 с.
4. Рябов, В.Г. Технология переработки нефти и газа. Ч. 1. Первичная переработка нефти и газа: конспект лекций / В.Г. Рябов. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2007. – 225 с.
5. Худович, И.М. Современные системы автоматизированного моделирования химико-технологических процессов в нефтепереработке и нефтехимии / И.М. Худович. – Новополюцк: Полоцкий государственный университет, 2008. – 106 с.
6. Натареев, С.В. Системный анализ и математическое моделирование процессов химической технологии / С.В. Натареев; Иванов. гос. хим.-техн. ун-т. – Иваново, 2007. – 80 с.
7. Вент, Д.П. Математическое моделирование химико-технологических систем / Д.П. Вент, А.Г. Лопатин, С.И. Сидельников; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Новомосковск, 2013. – 96 с.
8. Кузнецов, О.А. Начало работы в Aspen HYSYS V8 / О.А. Кузнецов. – М.; Берлин: Директ-Медиа, 2015. – 68 с.

9. Кузнецов, О.А. Моделирование схемы переработки природного газа в Aspen HYSYS V8 / О.А. Кузнецов. – М.; Берлин: Директ-Медиа, 2015. – 116 с.
10. Мановян, А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа / А.К. Мановян. – М.: Химия, 2001. – 568 с.
11. Рябов, В.Г. Переработка углеводородных газов / В.Г. Рябов, А.Н. Чудинов. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-т, 2019. – 99 с.
12. Прокофьева, Т.В. Технологический расчет экстракционной колонны / Т.В. Прокофьева, С.С. Круглов, Э.Б. Гафарова; РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. – М., 2017. – 33 с.
13. Лаптев, А.Г. Основы расчета и модернизации тепломассообменных установок в нефтехимии / А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов, Н.Г. Минеев; Изд-во Казан. гос. энергет. ун-та. – Казань, 2010. – 574 с.
14. Лаптев, А.Г. Модели переноса и эффективность жидкостной экстракции: дис. ... д-ра техн. наук / А.Г. Лаптев. – Казань, 2005. – 229 с.
15. Ясавеев, Х.Н. Модернизация установок переработки углеводородных смесей / Х.Н. Ясавеев, А.Г. Лаптев, М.И. Фарахов; Изд-во Казан. гос. энергет. ун-та. – Казань, 2004. – 307 с.

References

1. Kasatkin A.G. Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii [Basic processes and apparatuses of chemical technology]. Moscow, Al'ians, 2021, 752 p.
2. Dytnerskii Iu.I. Protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii. Ch. 2. Massoobmennye protsessy [Processes and apparatuses of chemical technology]. Moscow, Khimiia, 1995, 367 p.
3. Borisov G.S., Brykov V.P., Dytnerskii Iu.I. i dr. Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii: Posobie po proektirovaniuu [Basic processes and apparatuses of chemical technology]. Moscow, Khimiia, 1991, 496 p.
4. Rjabov V.G. Tehnologija pererabotki nefiti i gaza. Ch. 1. Pervichnaja pererabotka nefiti I gaza: konspekt lekcij [Technology of oil and gas processing. Ch. 1. Primary processing of oil and gas]. Perm, Permskii natsional'nyi issledovatel'skii politekhnicheskii universitet, 2007, 225 p.
5. Khudovich I.M. Sovremennye sistemy avtomatizirovannogo modelirovaniia khimiko-tekhnologicheskikh protsessov v neftepererabotke i neftekhimii [Modern systems of automated modeling of chemical-technological processes in oil refining and petrochemistry]. Novopolock, Polotskii gosudarstvennyi universitet, 2008, 106 p.
6. Natareev S.V. Sistemnyi analiz i matematicheskoe modelirovanie protsessov khimicheskoi tekhnologii [System analysis and mathematical modeling of chemical technology processes]. Ivanovo, Ivanovskii gosudarstvennyi khimiko-tekhnologicheskii universitet, 2007, 80 p.
7. Vent D.P., Lopatin A.G., Sidel'nikov S.I. Matematicheskoe modelirovanie khimiko-tekhnologicheskikh system [Mathematical modeling of chemical-technological systems]. Novomoskovsk, RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2013, 96 p.

8. Kuznetsov O.A. Nachalo raboty v Aspen HYSYS V8 [Beginning of work in Aspen HYSYS V8]. Moscow-Berlin, Direkt-Media, 2015, 68 p.

9. Kuznetsov O.A. Modelirovanie skhemy pererabotki prirodnogo gaza v Aspen HYSYS V8 [Modeling of natural gas processing scheme in Aspen HYSYS V8]. Moscow-Berlin, Direkt-Media, 2015, 116 p.

10. Manovian A.K. Tekhnologiya pervichnoi pererabotki nefiti i prirodnogo gaza [Technology of primary processing of oil and natural gas]. Moscow, Khimiia, 2001, 568 p.

11. Riabov V.G., Chudinov A.N. Pererabotka uglevodorodnykh gazov [Hydrocarbon gas processing]. Perm, Permskii natsional'nyi issledovatel'skii politekhnicheskii universitet, 2019, 99 p.

12. Prokof'eva T.V., Kruglov S.S., Gafarova E.B. Tekhnologicheskii raschet ekstraktsionnoi kolonny [Technological calculation of the extraction column]. Moscow, RGU nefiti i gaza (NIU) imeni I.M. Gubkina, 2017, 33 p.

13. Laptev A.G., Farahov M.I., Mineev N.G. Osnovy rascheta i modernizatsii teplomassoobmennykh ustanovok v neftekhimii [Fundamentals of calculation and modernization of heat and mass transfer units in petrochemistry]. Kazan, Kazanskii gosudarstvennyi energeticheskii universitet, 2010, 574 p.

14. Laptev A.G. Modeli perenosa i effektivnost' zhidkostnoi ekstraktsii [Transfer models and efficiency of liquid extraction]. Doctor's degree dissertation. Kazan', 2005, 229 p.

15. Iasaveev Kh.N., Laptev A.G., Farakhov M.I. Modernizatsiia ustanovok pererabotki uglevodorodnykh smesei [Modernization of installations for processing of hydrocarbon mixtures]. Kazan, Kazanskii gosudarstvennyi energeticheskii universitet, 2004, 307 p.

Об авторах

Мандрыгин Никита Андреевич (Пермь, Россия) – студент кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: keksik060902@mail.ru).

Долгих Александр Витальевич (Пермь, Россия) – учебный мастер кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: dolgiha96@gmail.com).

Арасланов Рустам Дамирович (Пермь, Россия) – ведущий инженер кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ARD@pstu.ru).

Вялых Илья Анатольевич (Пермь, Россия) – доцент кафедры «Оборудование и автоматизация химических производств» Пермского националь-

ного исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ilya.vyalyh@pstu.ru).

About the authors

Nikita A. Mandrygin (Perm, Russian Federation) – Student of the Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: keksik060902@mail.ru).

Aleksandr V. Dolgikh (Perm, Russian Federation) – Educational master of the Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: dolgih96@gmail.com).

Rustam D. Araslanov (Perm, Russian Federation) – Leading Engineer of the Department of Equipment and Automation of Chemical Plants at Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: ARD@pstu.ru).

Илья А. Вялых (Perm, Russian Federation) – Associate Professor of the Department of Equipment and Automation of Chemical Production at Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: ilya.vyalyh@pstu.ru).

Поступила: 26.04.2024

Одобрена: 02.06.2024

Принята к публикации: 13.06.2024

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов равноценен.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Математическое моделирование блока демеркаптанализации широкой фракции легких углеводородов / Н.А. Мандрыгин, А.В. Долгих, Р.Д. Арасланов, И.А. Вялых // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2024. – № 2. – С. 133–142.

Please cite this article in English as:

Mandrygin N.A., Dolgikh A.V., Araslanov R.D., Vyalykh I.A. Mathematical modelling of demercaptanisation unit for wide fraction of light hydrocarbons. *Bulletin of PNRPU. Chemical Technology and Biotechnology*, 2024, no. 2, pp. 133-142 (*In Russ*).