

На правах рукописи

М. Кудрявцева

Кудрявцева Мария Сергеевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗОГИДРАТНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ
КСЕНОНА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ МЕТАНСОДЕРЖАЩИХ
ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Специальность 1.4.4 «Физическая химия»
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и кафедре нанотехнологий и биотехнологий института физико-химических технологий и материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева».

Научный руководитель:

Петухов Антон Николаевич

кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией «умных» материалов и технологий Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (г. Новомосковск)

Официальные оппоненты:

Стопорев Андрей Сергеевич

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (г. Казань)

Иванова Изабелла Карловна

доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник

ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (г. Якутск)

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина» (г. Москва)

Защита состоится «20» декабря 2022 года в 10-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», по адресу: 603022, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1313> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Буланов Е.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Месторождения природного газа находятся в различных регионах земной поверхности. Россия обладает самыми крупными промышленными запасами природного газа (около 40% от мировых) и занимает лидирующее положение в мире по его добыче и экспорту. Природный газ играет важную роль в различных секторах экономики, например, в производстве электроэнергии, в системах отопления, в качестве топлива, а также является химическим сырьем. Энергозатраты на очистку природного газа являются основной составляющей его себестоимости. В связи с этим, в настоящее время одной из Стратегий научно-технологического развития Российской Федерации является повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья.

Одними из примесей природного газа являются кислые и инертные газы.

Необходимо удаление кислых газов из природного газа, т.к. данные газы снижают теплотворную способность и могут блокировать поток природного газа, затвердевая при низких температурах. Также кислые газы способствуют коррозии трубопроводов природного газа. В случае удаления кислых газов предметом исследования является диоксид углерода (CO_2), т.к. концентрация данного газа на некоторых месторождениях природного газа может достигать высоких значений, равных 22 об. %¹. В связи с этим, актуальна разработка энергоэффективной технологии выделения CO_2 из природного газа.

В случае выделения инертных газов, предметом исследования является ксенон (Xe), который используется во многих отраслях промышленности, например, в космической, автомобильной, электронной и медицинской. Ежегодный рост мирового потребления Xe составляет 15-20%. В настоящее время единственной промышленной технологией получения Xe является низкотемпературная ректификация при выделении Xe из воздуха. В 2010 г. Сметанниковым В.П. и др.² было показано, что содержание Xe в природном газе Тюменской области РФ составляет 0.15 об. %, что на 4 порядка выше, чем в воздухе (концентрация Xe в воздухе составляет $0.09 \cdot 10^{-4}$ об. %³). В связи с этим, актуальна разработка технологии выделения Xe из природного газа.

Одной из перспективных технологий газоразделения является газогидратная кристаллизация, которая характеризуется низкими затратами энергии (процесс возможен при температурах выше 273.15 K), простотой аппаратного оформления установки газогидратной кристаллизации и простотой масштабируемости, высокой эффективностью газоразделения из-за

¹ Мишин В.М. Переработка природного газа и конденсата. М.: Издательский центр «Академия», 1999. С. 9.

² Сметанников В.П. и др. Способ получения ксенонового концентрата из природного горючего газа, продуктов его переработки, включая техногенные отходящие газы, и устройство для его реализации (варианты): пат. RU2466086C2. Россия, 2010. С. 34.

³ Godish T. et al. Air quality. Boca Raton: CRC Press, 2014. 524 p.

разницы в давлениях диссоциации газовых гидратов, высокой емкостью газов в газогидратной фазе, безопасностью транспортировки газов. Вода и водные растворы промоторов гидратообразования после диссоциации газовых гидратов могут быть возвращены в цикл разделения в виде жидкой фазы, при этом оставшаяся часть воды в газовой фазе может быть удалена конвенциональными методами очистки. Таким образом, технология газогидратной кристаллизации является экологически безопасной. Представляется возможным использовать технологию газогидратной кристаллизации с целью выделения Xe и CO_2 из природного газа.

Цель работы

Изучение физико-химических закономерностей процесса гидратообразования для выделения Xe и CO_2 из метансодержащих газовых смесей.

Задачи исследования

1. Установить влияние температуры, стадии, режима газогидратной кристаллизации, концентрации компонентов метансодержащей газовой смеси на коэффициент газогидратного распределения и газогидратное извлечение Xe .
2. Определить физико-химические характеристики процесса гидратообразования (определение давления и энтальпии диссоциации) при выделении CO_2 из метансодержащей газовой смеси.
3. Оценить влияние температуры, режима и промотора газогидратной кристаллизации на газогидратное извлечение CO_2 из метансодержащей газовой смеси.
4. Разработать методы получения концентрата Xe и CO_2 из метансодержащих газовых смесей.

Научная новизна

1. Проведено многопараметрическое математическое моделирование процесса газогидратной кристаллизации и осуществлено его внедрение в прикладной программный комплекс.
2. Впервые рассмотрено разделение газовых смесей гибридным методом, включающим газогидратную кристаллизацию и мембранное газоразделение.
3. Определены режимы газогидратной кристаллизации и выбран оптимальный режим для выделения Xe и CO_2 из метансодержащих газовых смесей.
4. Предложены и научно обоснованы методы газогидратной кристаллизации для выделения Xe и CO_2 из метансодержащих газовых смесей.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Практическая значимость работы

В рамках диссертационной работы проведено математическое моделирование и экспериментальное изучение газогидратного выделения Xe и CO_2 из метансодержащих газовых

смесей. Полученные зависимости демонстрируют особенности процесса гидратообразования. Полученные результаты могут быть использованы при промышленном внедрении технологии газогидратной кристаллизации с целью выделения Xe и CO_2 из природного газа.

Достоверность результатов работы обеспечена высоким теоретическим и экспериментальным уровнем исследований, воспроизводимостью результатов, системным подходом к анализу работ в области процессов и аппаратов химической технологии и газогидратной кристаллизации, применением современного высокоточного оборудования, а также традиционных методов и подходов к представлению и численной обработке экспериментальных данных.

Личный вклад автора заключается в непосредственном формулировании и обосновании целей и задач, выборе методов исследования, проведении анализа и обработке полученных результатов. Автор принимал непосредственное участие в монтаже и запуске экспериментальной установки, проведении экспериментальной работы, выборе математической модели, статистической обработке полученных результатов и их интерпретации, формулировании выводов и подготовке публикаций.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на 7-ой Европейской молодежной инженерной конференции (Варшава, 2018); 7-ой Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2018); 74-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ-2020» (Москва, 2020); XXIV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2021); 75-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ-2021» (Москва, 2021).

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 13 научных работах, среди которых 6 статей в международных журналах, индексируемых в аналитических системах цитирования Web of Science и Scopus, 2 свидетельства о государственной регистрации патента на изобретение и 5 тезисов докладов, опубликованных в трудах российских и международных научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка публикаций по теме диссертационной работы и списка литературы, содержащего 212 наименований. Основное содержание работы изложено на 160 страницах машинописного текста и содержит 54 рисунка и 26 таблиц.

Благодарности

Ряд исследований проведен при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 17-79-20286, 17-79-20286-П, 22-79-10222), РФФИ (проект № 20-38-90080) и Программы академического лидерства «Приоритет 2030» ННГУ (проект Н-474-99_2021-2023). Автор выражает благодарность Центру цифровой трансформации Российского химико-технологического университета им Д.И. Менделеева за предоставленный доступ к ПО AspenTM Plus V10, AspenTM Properties, AspenTM HYSYS V10. Автор выражает признательность профессору Воротынцеву В.М. и доценту Шаблыкину Д.Н., а также сотрудникам кафедр «Нанотехнологии и биотехнологии» НГТУ им. Р.Е. Алексеева и «Физическая химия» ННГУ им. Н.И. Лобачевского за содействие при выполнении работы.

Общее содержание работы

Во **введении** дано обоснование актуальности темы, сформулированы цели и задачи теоретического и экспериментального исследования, научная новизна, практическая значимость работы, а также возможные области применения полученных результатов.

Первая глава посвящена обзору научной литературы. В ней содержатся сведения об образовании и составе природного газа. Описаны технологии выделения CO₂ и Xe из природного газа. Описана технология газогидратной кристаллизации: определены условия образования и роста газовых гидратов, рассмотрены существующие промоторы процесса гидратообразования.

Во **второй главе** представлено термодинамическое моделирование процесса образования газовых гидратов. Рассмотрена основная и используемая в исследовании модель образования газовых гидратов, предложенная Баллардом и Слоаном⁴, которая основана на расчетных методах Ван-дер-Ваальса и Платтеу⁵ (статическая термодинамика) и Пэрриша и Праусница⁶ (классическая термодинамика). В модели Балларда-Слоана вводится коэффициент активности воды в газогидратной фазе, что позволяет учитывать искажение кристаллической решетки газового гидрата при различных термобарических условиях, тем самым учитывается отклонение объема газового гидрата от объема идеального кристалла. Газогидратная фаза при этом рассматривается отдельно. Активность воды в газовом гидрате является функцией разницы энергий между реальной и идеальной решеткой. Считается, что этот подход, который учитывает изменение решетки газового гидрата по сравнению с его идеальным состоянием, дает более точное представление о решетке газового гидрата.

⁴ Ballard A.L., Sloan E.D. The next generation of hydrate prediction: I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy // Fluid Phase Equilib. 2002. Vol. 194–197. P. 371–383.

⁵ Van der Waals J.H., Platteeuw J.C. Clathrate solutions // Adv. Chem. Phys. 1959. Vol. 2. P. 1–57.

⁶ Parrish W.R., Prausnitz J.M. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1972. Vol. 11, № 1. P. 26–35.

Для корректного определения движущей силы процесса гидратообразования необходимо определить давление диссоциации газовых гидратов. В случае трехфазного равновесия жидкость-пар-гидрат определение давления диссоциации газовых гидратов основано на равенстве химического потенциала воды в газогидратной фазе (μ_w^H) и воды в жидкой фазе (μ_w^L).

В соответствии с работой⁷, химический потенциал воды в газогидратной фазе (μ_w^H) рассчитывается с использованием энергии Гиббса воды в идеальной пустой газогидратной решетке при данном объеме, температуре и давлении в форме:

$$\frac{\mu_w^H}{RT} = \frac{g_{wd}^\beta}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_w^\beta}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_w^\beta}{RT} dP + \sum_i v_i \ln(1 - \sum_j Q_{ji}) + \ln \gamma_w^H, \quad (1)$$

где индекс d относится к свойствам воды в идеальном газовом состоянии; индекс 0 относится к свойствам в стандартных условиях ($T_0=298.15$ К, $P_0=0.10$ МПа); R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура процесса, К; g_{wd}^β – энергия Гиббса воды в идеальной пустой газогидратной решетке, Дж/моль; P – давление диссоциации газовых гидратов, Па; h_w^β – молярная энтальпия воды в идеальной пустой газогидратной решетке, Дж/моль; v_w^β – молярный объем воды в идеальной пустой газогидратной решетке, см³/моль; v_i – количество i -го типа газогидратных полостей на одну молекулу воды в газовом гидрате; Q_{ji} – доля заполненных j -ым газом i -го типа полостей; γ_w^H – коэффициент активности воды в газогидратной фазе.

Химический потенциал воды в жидкой фазе (μ_w^L):

$$\frac{\mu_w^L}{RT} = \frac{g_{w0}^L}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{h_w^L}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{v_w^L}{RT} dP + \ln(\gamma_w^L x_w^L), \quad (2)$$

где g_{w0}^L – энергия Гиббса воды в жидкой фазе, Дж/моль; h_w^L – молярная энтальпия воды в жидкой фазе, Дж/моль; v_w^L – молярный объем воды в жидкой фазе, см³/моль; γ_w^L – коэффициент активности воды в жидкой фазе; x_w^L – мольная доля воды в жидкой фазе с учетом растворимости газов.

Доля заполненных j -ым газом i -го типа полостей (Q_{ji}) определяется изотермой Ленгмюра:

$$Q_{ji} = \frac{c_{jif_j}}{1 + \sum c_{jif_j}}, \quad (3)$$

где f_j – фугитивность j -го газа, Па.

Представленные уравнения позволят оценить давление диссоциации газовых гидратов.

Математическое моделирование газогидратного равновесия внедрено в прикладной программный комплекс ПО Aspen™ Custom Modeler V10.

⁷ Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 721 p.

В третьей главе описаны методы и подходы, применяемые в процессе выполнения настоящей диссертационной работы.

Для оценки эффективности концентрирования Хе в газогидратной фазе проведен расчет многократной направленной газогидратной кристаллизации. Зависимость концентрации примеси в газовой фазе от доли газа, перешедшего в газогидратную фазу, выглядит следующим образом:

$$(1 - \theta)^{K_j - 1} = \frac{c_{gj}}{c_{gj0}} \left(\frac{1 - c_{gj0}}{1 - c_{gj}} \right)^{K_j}, \quad (4)$$

где θ – доля газа, перешедшего в газогидратную фазу; K_j – коэффициент газогидратного распределения; N_t , N_0 – количество разделяемой газовой смеси в объеме в момент времени t и начальный момент, соответственно, моль; c_{gj} – концентрация j -го газа в газовой фазе, которая находится в равновесии с газом в газогидратной фазе, мол.%; c_{gj0} – начальная концентрация j -го газа в разделяемой газовой смеси, моль.

В рамках экспериментального исследования процесса гидратообразования разработана и создана установка для концентрирования компонентов в газогидратной фазе (Рис. 1).

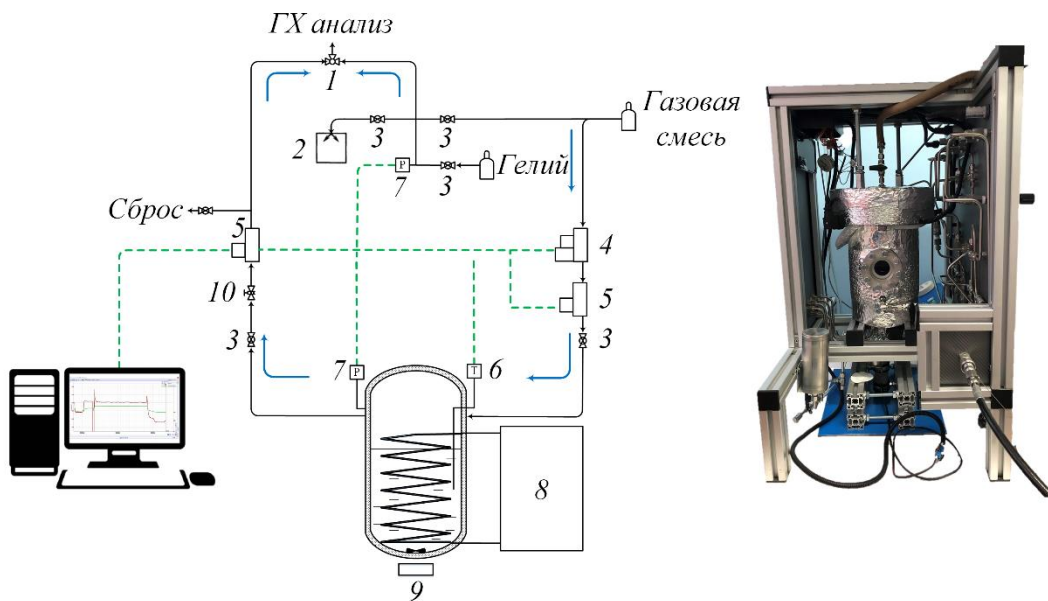


Рис. 1. Принципиальная схема и фотография экспериментальной установки газогидратной кристаллизации:

1 Трехходовой кран, 2 Вакуумный насос, 3 Шаровой кран, 4 Контроллер давления, 5 Массовый расходомер, 6 Датчик температуры, 7 Датчик давления, 8 Холодильная машина, 9 Магнитная мешалка.

Объем используемого пилотного газогидратного кристаллизатора составляет 4.17 л. Рабочий диапазон температур и давлений установки газогидратной кристаллизации составляет 254.15–312.15 К и 0.10–6.00 МПа, соответственно.

Изучены следующие режимы газогидратной кристаллизации:

1. Направленная газогидратная кристаллизация. В данном режиме отсутствует дополнительный поток газовой смеси. Движущая сила гидратообразования (ΔP) (разница между давлениями термодинамических равновесий жидкость-пар и жидкость-пар-гидрат) уменьшается в процессе потребления газа.

2. Газогидратная кристаллизация при постоянном давлении. В данном режиме в начале процесса гидратообразования необходимое давление настраивается с использованием высокоточного датчика давления и массового расходомера. Далее, на протяжении всего процесса, необходимое давление поддерживается в системе с отклонением менее $5.00 \cdot 10^{-3}$ МПа.

3. Непрерывная газогидратная кристаллизация. Отличается от газогидратной кристаллизации при постоянном давлении тем, что после начала гидратообразования и при достижении необходимого экспериментального давления, устанавливается поток отбора, равный потоку газогидратной кристаллизации.

Для расчета количества газа в газогидратной фазе ($\Delta n_{\text{гг}}$) с учетом изменения жидкого, газового и газогидратного объемов было использовано следующее уравнение:

$$\Delta n_{\text{гг}} = \frac{P_0 V_0}{Z_0 R T_0} - \frac{P_t V_t}{Z_t R T_t}, \quad (5)$$

где индексы 0 и t относятся к начальному и в момент t времени, соответственно; P_0, P_t – давление, Па; V_0, V_t – объем газа, м^3 ; Z_0, Z_t – коэффициент сжимаемости; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Па} \cdot \text{м}^3 / (\text{моль} \cdot \text{К})$; T_0, T_t – температура, К.

Распределение компонентов между газогидратной и газовой фазами характеризуется коэффициентом газогидратного распределения (K_j), который в случае экспериментального исследования выглядит следующим образом:

$$K_j = \frac{n_j^{\text{гг}} \sum_{j=1}^k n_j^{\text{гф}}}{n_j^{\text{гф}} \sum_{j=1}^k n_j^{\text{гг}}}, \quad (6)$$

где $n_j^{\text{гг}}$ – количество j -го компонента в газогидратной фазе в момент времени t , моль; $n_j^{\text{гф}}$ – количество j -го компонента во входящей газовой фазе, моль.

В случае теоретического исследования коэффициент газогидратного распределения (K_j) имеет вид:

$$K_j = \frac{\langle Q_{ji} \rangle \sum f_j}{f_j \sum \langle Q_{ji} \rangle}, \quad (7)$$

где $\langle Q_{ji} \rangle$ – средняя доля заполненных газами газогидратных полостей, f_j – фугитивность j -го газа, Па.

Эффективность концентрирования газов в газогидратной фазе относительно входящей газовой фазы определяется газогидратным извлечением (R_j):

$$R_j = \frac{n_j^{\text{гг}}}{n_j^{\text{гф}}} 100\%, \quad (8)$$

где $n_j^{\text{гг}}$ – количество j -го компонента в газогидратной фазе в момент времени t , моль; $n_j^{\text{гф}}$ – количество j -го компонента во входящей газовой фазе, моль.

Представленные уравнения позволят оценить эффективность концентрирования газов в газогидратной фазе.

Многопараметрическое математическое моделирование процесса газогидратной кристаллизации внедрено в прикладной программный комплекс ПО Aspen™ Custom Modeler V10.

В четвертой главе представлены результаты моделирования выделения Xe из метансодержащих газовых смесей.

В связи с тем, что концентрация сероводорода (H_2S) на различных месторождениях природного газа отличается, математически смоделировано влияние концентрации H_2S и температуры гидратообразования на коэффициент газогидратного распределения Xe (Рис. 2).

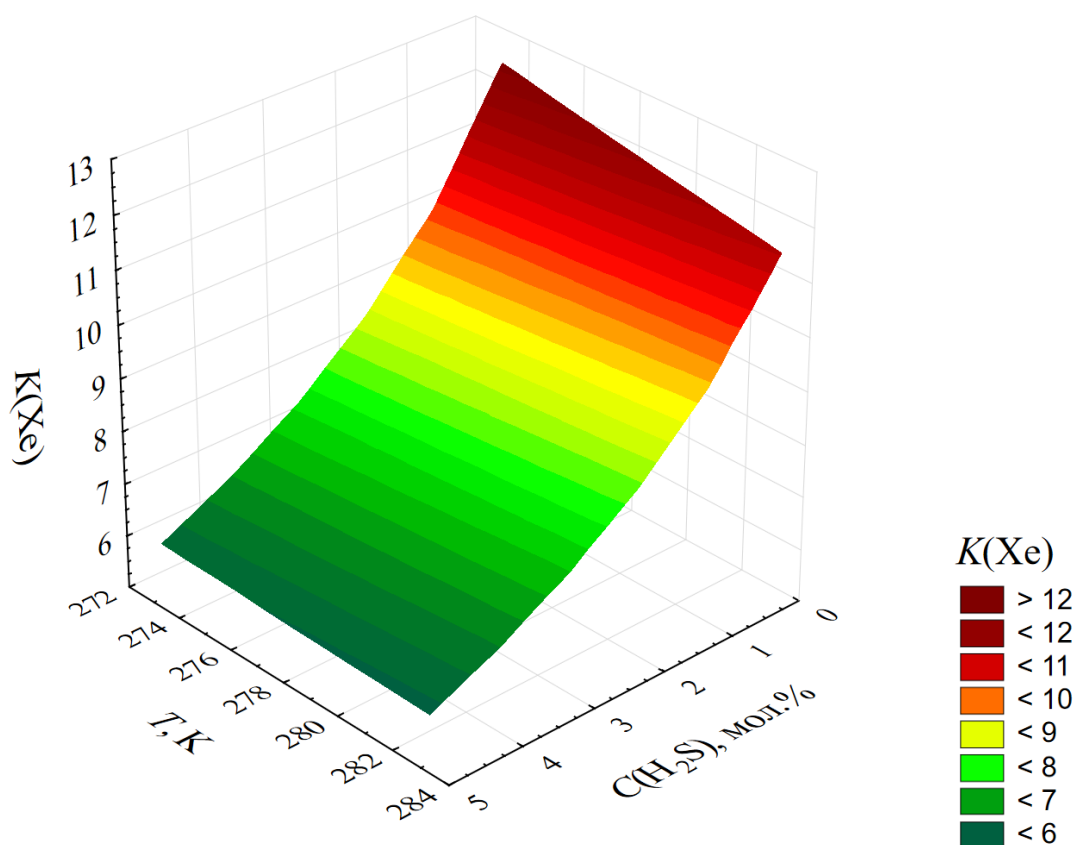


Рис. 2. Влияние концентрации H_2S и температуры гидратообразования на коэффициент газогидратного распределения Xe в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Xe (0.15 мол.%).

Из Рис. 2 получено, что при увеличении температуры гидратообразования от 273.15 до 283.15 К и концентрации H_2S от $3.08 \cdot 10^{-4}$ до 4.88 мол.%, коэффициент газогидратного распределения Хе уменьшается от 12.37 до 5.90.

Из Рис. 2 видно, что изменение концентрации H_2S в исходной газовой смеси значительно влияет на коэффициент газогидратного распределения Хе по сравнению с температурой процесса. Коэффициент газогидратного распределения Хе увеличивается при уменьшении температуры процесса и уменьшении концентрации H_2S .

Т.к. извлечение H_2S из смеси природного газа является энергозатратным, а зависимость коэффициента газогидратного распределения Хе от концентрации H_2S является экспоненциальной, то для эффективного газогидратного извлечения Хе необходима концентрация H_2S на месторождении природного газа менее 1 мол.%.

С целью оценки эффективности концентрирования Хе в газогидратной фазе на различных стадиях процесса гидратообразования, математически смоделирована зависимость средней концентрации Хе в газогидратной фазе от стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации (Рис. 3).

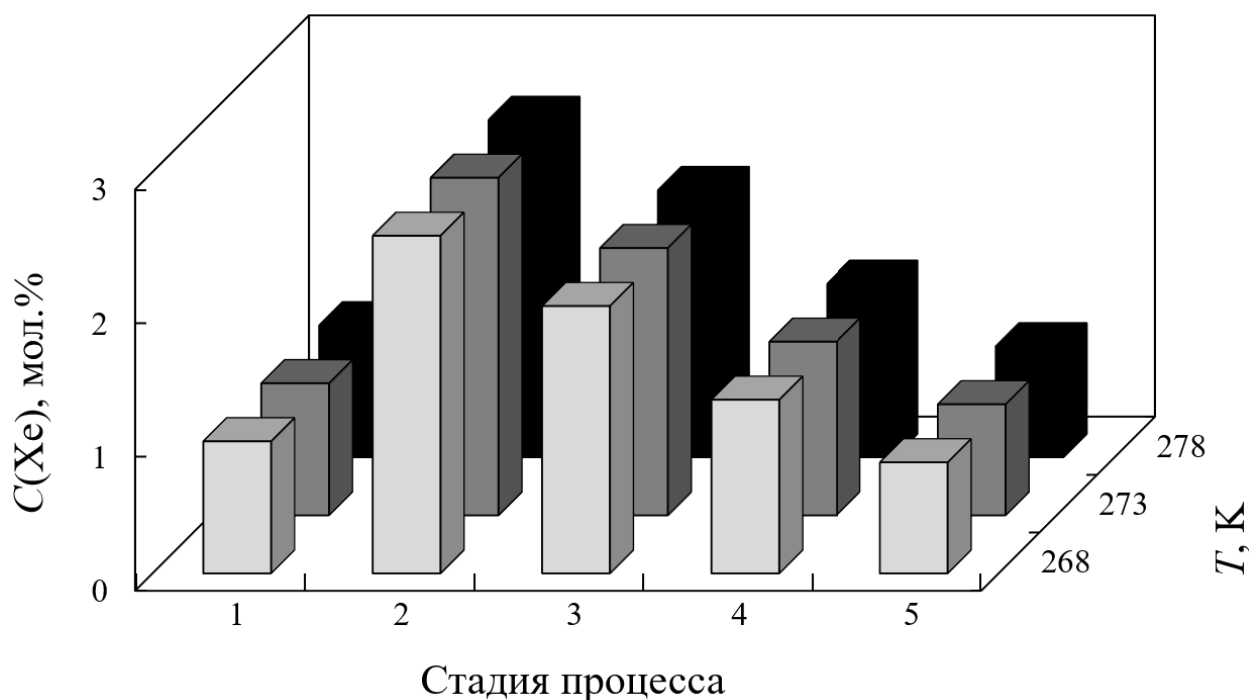


Рис. 3. Зависимость средней концентрации Хе в газогидратной фазе от стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Хе (0.15 мол.%).

Получено, что в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - H_2S (2.50 мол.%) - CO_2 (2.50 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) максимальная концентрация Хе в газогидратной фазе, равная 2.52 мол.%,

наблюдается на 2-ой стадии многократной направленной газогидратной кристаллизации. Это объясняется резким уменьшением концентраций CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе (в 4.13 и 2.42 раза, соответственно).

Т.к. проницаемость Хе через промышленные полимерные газоразделительные мембраны на 2 порядка ниже проницаемости кислых газов⁸, то для повышения газогидратного извлечения Хе предложено реализовать гибридную мембранно-газогидратную кристаллизацию. В качестве мембраны была выбрана газоразделительная композитная мембрана типа МДК-1 («Владипор», Россия). Проведено экспериментальное сравнение непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации с режимами газогидратной кристаллизации. На Рис. 4 показано смешевое и компонентное извлечение газов при реализации различных режимов на основе газогидратной кристаллизации.

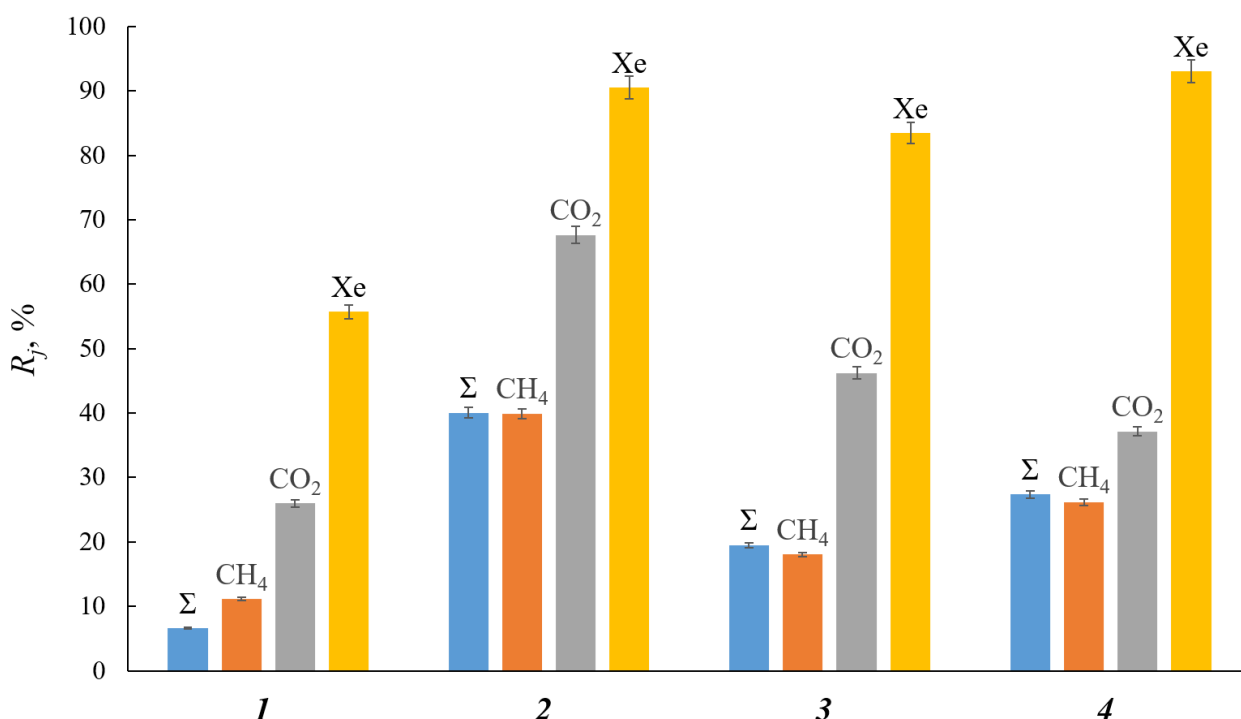


Рис. 4. Смешевое (Σ) и компонентное извлечение газов в газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при добавлении водного раствора кинетического промотора гидратообразования лаурилсульфата натрия (Na-ЛС) (0.30 мас.%) через 4 ч после начала процесса гидратообразования при $T=272.15$ K при реализации: **1** направленной газогидратной кристаллизации, **2** при постоянном давлении газогидратной кристаллизации, **3** непрерывной газогидратной кристаллизации, **4** непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации.

Получено, что максимальное газогидратное извлечение Хе, равное 93.05% наблюдается при непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации. Это связано с низкой концентрацией CO_2 (конкурирующий с Хе газ) в газогидратной фазе. Газогидратное извлечение

⁸ Mark J.E. Polymer data handbook. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2009. 1264 p.

CO₂ при непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации в 1.24 раза меньше, чем при непрерывной кристаллизации. Это объясняется тем, что при непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации почти половина CO₂ отводится через мембрану.

Скорость гидратообразования Хе в газовой смеси CH₄ (94.85 мол.%) - CO₂ (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при добавлении водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%) при направленной, при постоянном давлении, непрерывной и непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации в течение 4 ч при $T=272.15$ К представлена на Рис. 5.

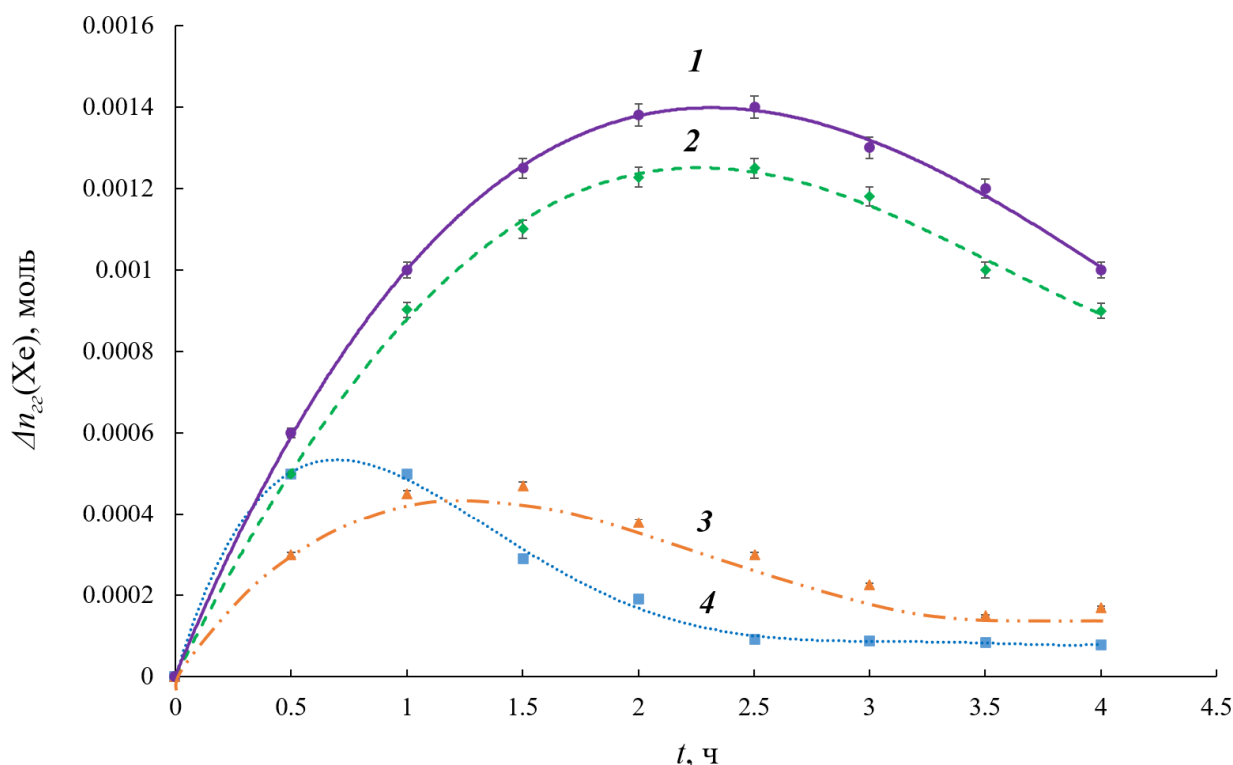


Рис. 5. Скорость гидратообразования Хе в газовой смеси CH₄ (94.85 мол.%) - CO₂ (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при добавлении водного раствора Na-ЛС (0.30 мас.%) в течение 4 ч при $T=272.15$ К при реализации: **1** непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации, **2** непрерывной газогидратной кристаллизации, **3** при постоянном давлении газогидратной кристаллизации, **4** направленной газогидратной кристаллизации.

Как показано на Рис. 5, скорость гидратообразования Хе при непрерывной и непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации достигает максимума через 2.5 ч. В случае направленной газогидратной кристаллизации и кристаллизации при постоянном давлении, скорость гидратообразования Хе достигает максимума около 1 ч.

В настоящее время экспериментальные исследования процесса гидратообразования природного газа проводятся на метансодержащих смесях с небольшим количеством компонентов (от двух до четырех). Кроме того, имеется мало данных о гидратообразовании $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$. В связи с

этим, математически смоделирован коэффициент газогидратного распределения Хе при разделении следующих многокомпонентных метансодержащих газовых смесей:

1. CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (0.50–8.00 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%)
2. CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (4.00 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30–4.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%)
3. CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (0.30–5.00 мол.%) - C_3H_8 (4.00 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%)
4. CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (4.00 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (0.50–3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%)
5. CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (0.50–10.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (4.00 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%)

Моделирование проводилось при давлениях диссоциации газовых гидратов, а также при 4.00 и 8.00 МПа, соответствующим наиболее часто используемым начальным давлениям трубопровода природного газа, в диапазоне температур 273.15–283.15 К.

Получено, что максимальный коэффициент газогидратного распределения Хе во всех рассматриваемых газовых смесях наблюдается при $T=273.15$ К и $P=8.00$ 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.

Максимальный коэффициент газогидратного распределения Хе в рассматриваемых газовых смесях, равный 5.94, наблюдается при минимальной концентрации C_3H_8 в газовой смеси CH_4 (80.05 мол.%) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (0.50 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при $T=273.15$ К и $P=8.00$ МПа. Это объясняется меньшей концентрацией C_3H_8 в больших газогидратных полостях, что позволило Хе заполнить большие газогидратные полости. На Рис. 6 показано влияние изменения концентрации C_3H_8 в температурном диапазоне 273.15–283.15 К на коэффициент газогидратного распределения Хе при давлениях диссоциации газовых гидратов, а также при 4.00 и 8.00 МПа.

Из Рис. 6 следует, что при увеличении температуры процесса с увеличением давления диссоциации газовых гидратов коэффициент газогидратного распределения Хе увеличивается. Это связано с тем, что в данном случае при увеличении температуры процесса увеличивается давление диссоциации газовых гидратов, что приводит к увеличению движущей силы процесса (разница между давлениями термодинамических равновесий жидкость-пар и жидкость-пар-гидрат). В случае постоянных давлений (4.00 и 8.00 МПа) при увеличении температуры процесса

коэффициент газогидратного распределения Хе уменьшается. Это связано с ухудшением газовой адсорбции газогидратными полостями при увеличении температуры процесса.

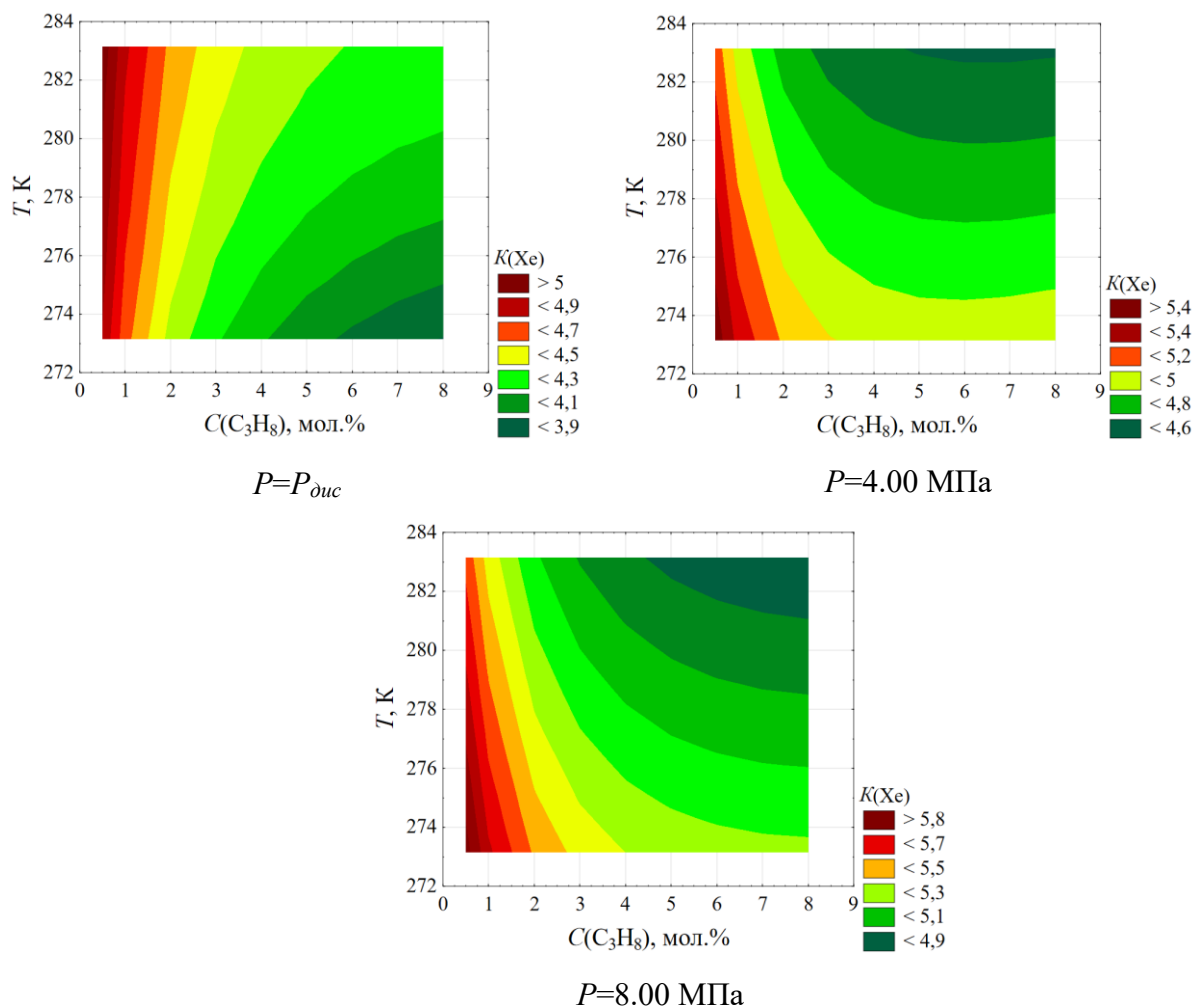


Рис. 6. Влияние концентрации C_3H_8 и температуры процесса на коэффициент газогидратного распределения Хе в газовой смеси CH_4 (состав нормирован) - C_2H_6 (8.00 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - C_3H_8 (0.50–8.00 мол.%) - $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ (3.00 мол.%) - N_2 (3.00 мол.%) - H_2S (0.30 мол.%) - Хе (0.15 мол.%).

В пятой главе представлены результаты моделирования выделения CO_2 из метансодержащих газовых смесей.

С целью корректного определения движущей силы экспериментально изучено трехфазное равновесие жидкость-пар-гидрат газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%). Определено, что при увеличении температуры от 283.71 до 288.00 К давления диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) увеличились от 0.7570 до 1.9328 МПа.

Проведено сравнение экспериментально определенных давлений диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) и газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в воде (без добавления промоторов гидратообразования) в температурном диапазоне, равном 283.71–288.00 К. Получено, что в рассматриваемом температурном диапазоне при добавлении ТГФ (3.80 мас.%) наблюдается уменьшение давления в 6.79 раз.

Т.к. Na-ЛС не влияет на давление диссоциации газовых гидратов, рассчитана энтальпия диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) при добавлении и без Na-ЛС (0.30 мас.%) в температурном диапазоне, равном 283.71–288.00 К. Установлено, что при добавлении Na-ЛС (0.30 мас.%) энтальпия диссоциации газовых гидратов рассматриваемой газовой смеси уменьшилась от 33.64 до 20.85 кДж/моль, а без добавления Na-ЛС (0.30 мас.%) энтальпия диссоциации газовых гидратов рассматриваемой газовой смеси уменьшилась от 39.81 до 22.04 кДж/моль. Таким образом, энтальпия диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) при добавлении Na-ЛС (0.30 мас.%) в среднем на 11% меньше, чем без Na-ЛС (0.30 мас.%). Вероятно, это связано с более низким межфазным натяжением в присутствии Na-ЛС (0.30 мас.%), из-за чего увеличивается скорость диссоциации газовых гидратов. Это приводит к более низкой энтальпии диссоциации газового гидрата в присутствии Na-ЛС (0.30 мас.%).

С целью определения максимальной эффективности гидратообразования CH_4 и CO_2 исследована кинетика образования индивидуальных газовых гидратов CH_4 и CO_2 . Кинетика поглощения CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=274.15$ К и $\Delta P=1.00$ МПа в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования представлена на Рис. 7.

Как показано на Рис. 7, через 4 ч после начала процесса гидратообразования количество поглощенного CO_2 в газогидратной фазе в 2.61 раз больше по сравнению с CH_4 и составляет 0.26 моль. Таким образом, газогидратное извлечение CO_2 эффективнее по сравнению с CH_4 , даже при заполнении ТГФ больших газогидратных полостей.

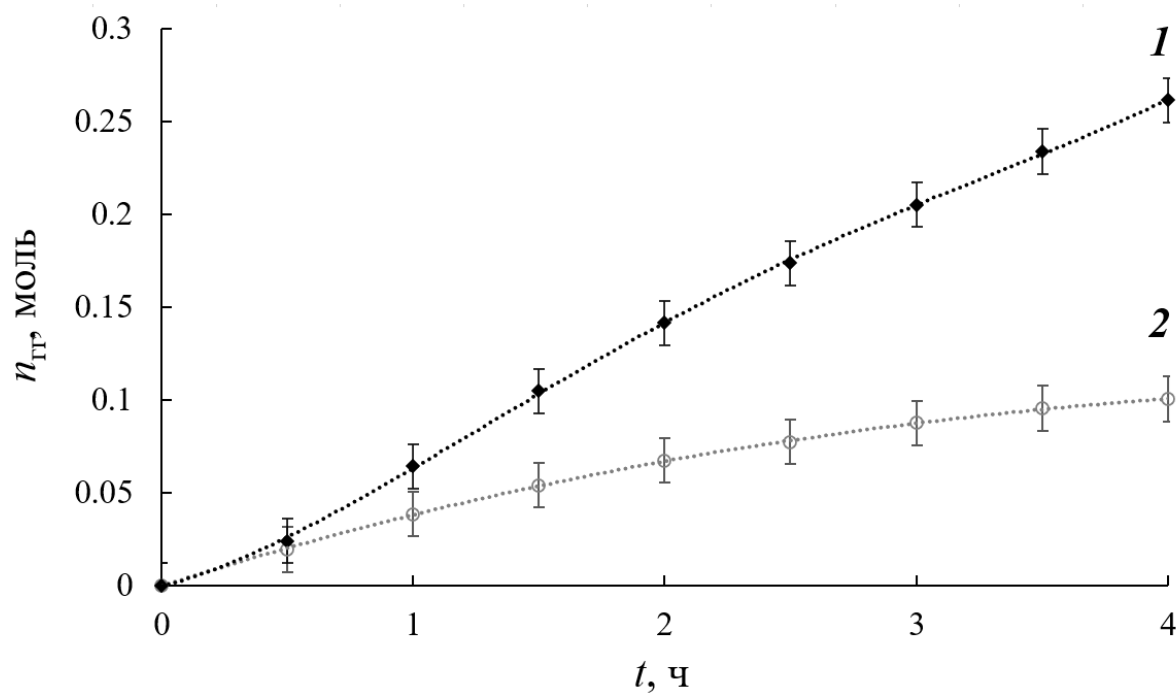


Рис. 7. Кинетика поглощения CO_2 (1) и CH_4 (2) в газогидратной фазе в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=274.15$ К, $\Delta P=1.00$ МПа в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования.

Также получена зависимость скорости образования индивидуальных газовых гидратов CH_4 и CO_2 в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) (Рис. 8).

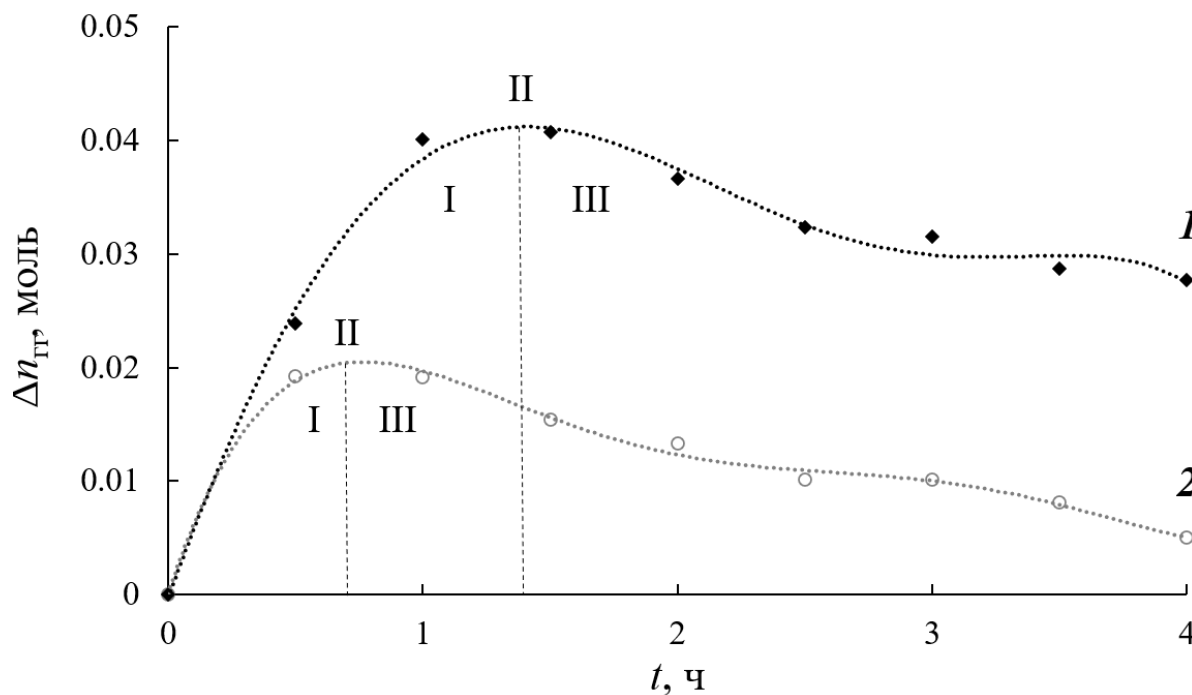


Рис. 8. Скорость гидратообразования CO_2 (1) и CH_4 (2) в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при $T=274.15$ К и $\Delta P=1.00$ МПа в течение 4 ч после начала процесса гидратообразования.

Из Рис. 8 видно, что скорость гидратообразования CH_4 и CO_2 вначале процесса гидратообразования резко увеличивается, после чего диффузия CH_4 и CO_2 в газогидратную фазу плавно уменьшается. Максимальная скорость поглощения CH_4 и CO_2 в газогидратной фазе наблюдается через 45 и 80 мин после начала процесса гидратообразования, соответственно, а затем скорости гидратообразования CH_4 и CO_2 уменьшаются. Таким образом, скорость гидратообразования имеет три зоны: I – кинетическая, связанная с быстрым ростом газовых гидратов; II – переходная, при равенстве скоростей реакции и диффузии; III – диффузионная, связанная с уменьшением диффузии газа в газогидратную фазу.

С целью определения эффективного газогидратного извлечения CO_2 исследовано влияние режима, температуры, движущей силы и промотора на газогидратное разделение газовой смеси CH_4 - CO_2 . Зависимость газогидратного извлечения CO_2 из газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) от режима газогидратной кристаллизации для различных температур при $\Delta P=2.00$ МПа через 8 ч после начала гидратообразования представлена на Рис. 9.

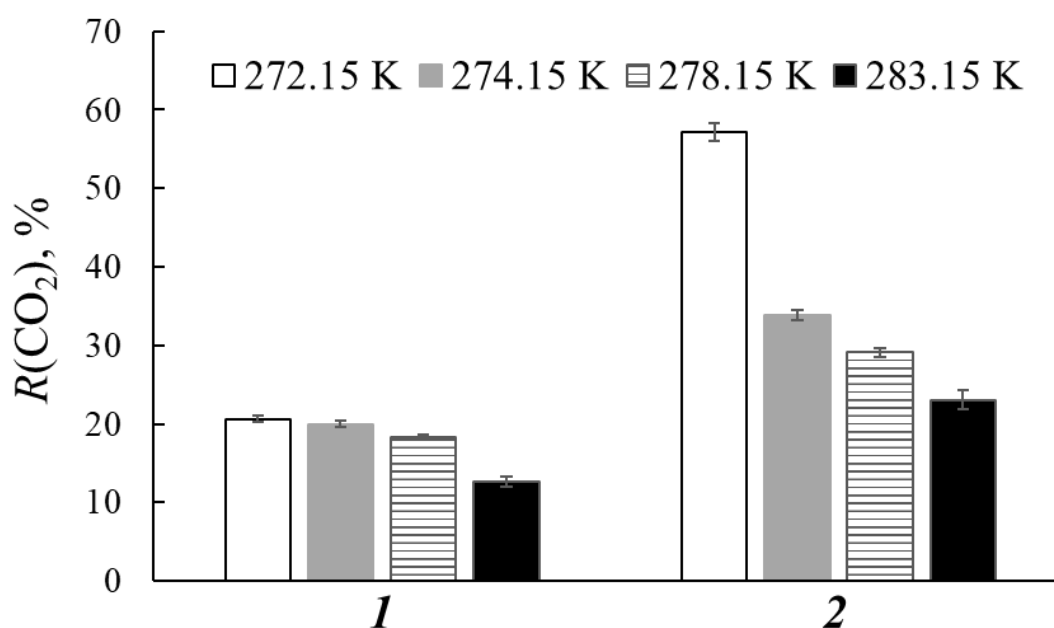


Рис. 9. Газогидратное извлечение CO_2 из газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) в водных растворах ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) при различных температурах, $\Delta P=2.00$ МПа через 8 ч после начала гидратообразования при реализации: **1** направленной газогидратной кристаллизации, **2** при постоянном давлении газогидратной кристаллизации.

Как следует из Рис. 9, при газогидратной кристаллизации при постоянном давлении при уменьшении температуры до 272.15 К газогидратное извлечение CO_2 увеличивается более значительно по сравнению с направленной газогидратной кристаллизацией.

Установлено, что в водном растворе ТГФ (3.80 мас.%) - Na-ЛС (0.30 мас.%) максимальное газогидратное извлечение CO_2 , равное 57.19%, наблюдается при газогидратной кристаллизации при постоянном давлении при $T=272.15$ К и $\Delta P=2.00$ МПа. Кроме того, при добавлении ТГФ (3.80 мас.%) давления диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%) уменьшаются в 7.87 раз.

Получено, что в водном растворе Na-ЛС (0.30 мас.%) максимальное газогидратное извлечение CO_2 , равное 63.92%, наблюдается при газогидратной кристаллизации при постоянном давлении при $T=272.15$ К и $\Delta P=2.00$ МПа.

Таким образом, выбор водного раствора определяется целью газогидратной кристаллизации – высокое газогидратное извлечение (без ТГФ) или низкое давление процесса (с ТГФ).

В **шестой главе** представлены методы выделения Хе и CO_2 из метансодержащих газовых смесей.

Метод получения концентрата Хе из метансодержащих газовых смесей заключается в образовании газовых гидратов Хе при давлении от 2.40 до 8.00 МПа и температуре от 273.15 до 283.15 К и их разложении с образованием концентрата Хе. В мембранно-газогидратном кристаллизаторе создают области низкого (от 0.01 до 0.10 МПа) и высокого (от 2.40 до 8.00 МПа) давления, разделенные непористой полимерной газоразделительной мембраной. Поток метансодержащей газовой смеси подают в область высокого давления с находящейся в ней 6-10-кратным молярным избытком воды относительно молярной концентрации гидратообразующих газов в метансодержащих газовых смесях при указанных условиях для образования газовых гидратов Хе. Компоненты метансодержащих газовых смесей с высокой газовой проницаемостью после прохождения через непористую полимерную газоразделительную мембрану в области низкого давления выводят из мембранно-газогидратного кристаллизатора. При появлении Хе в выходящих газах прекращают подачу метансодержащих газовых смесей и образовавшиеся газовые гидраты отбирают шнеком в модуль сепарации для разрушения на воду и концентрат Хе при повышении температуры от 293.15 до 323.15 К. Оставшиеся компоненты метансодержащих газовых смесей выводят из области высокого давления на переработку.

Метод получения Хе из газовой смеси CH_4 (94.85 мол.%) - CO_2 (5.00 мол.%) - Хе (0.15 мол.%) при реализации непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации при $T=273.15$ К позволяет достичь газогидратного извлечения Хе, равного 95.20 мол.%.

Метод получения Хе заключается в повышении степени концентрирования Хе из метансодержащей газовой смеси за счет использования единого массообменного аппарата, в котором одновременно происходят процессы газогидратной кристаллизации и мембранного газоразделения. Метод упрощается, т.к. дополнительного ввода воды не требуется.

Метод удаления CO_2 из метансодержащих газовых смесей заключается в образовании газовых гидратов CO_2 при давлении от 2.00 до 8.00 МПа и температуре от 273.15 до 278.15 К. В газогидратный кристаллизатор подают поток метансодержащей газовой смеси с находящейся в ней 6-10-кратным мольным избытком воды относительно мольной концентрации гидратообразующих газов в метансодержащей газовой смеси. Не перешедшие в газогидратную фазу компоненты метансодержащей газовой смеси выводят из газогидратного кристаллизатора. Образовавшиеся газовые гидраты отбирают шнеком в модуль сепарации для разрушения на воду и концентрат CO_2 при повышении температуры от 293.15 до 323.15 К. Оставшиеся компоненты метансодержащей газовой смеси выводят на переработку.

Достигается максимально допустимая концентрация CO_2 в выходящей паровой фазе газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%), равная 2.50 мол.% при $T=273.15$ К, $P=2.00$ МПа или $T=278.15$ К, $P=8.00$ МПа.

Таким образом, заявляемый метод обеспечивает достижение технического результата, состоящего в повышении степени удаления CO_2 из метансодержащей газовой смеси. Достигнута максимально допустимая концентрация CO_2 в выходящей паровой фазе, равная 2.50 мол.%.

Выводы

1. Экспериментально определены физико-химические характеристики гидратообразования метансодержащих газовых смесей в присутствии и без тетрагидрофурана и лаурилсульфата натрия.
2. Установлено, что наиболее эффективно газогидратное извлечение Хе при реализации непрерывной мембранно-газогидратной кристаллизации. Наиболее эффективно газогидратное извлечение CO_2 при реализации газогидратной кристаллизации при постоянном давлении.
3. Выявлено, что в температурном диапазоне 283.71–288.00 К добавление малых количеств тетрагидрофурана приводит к значительному уменьшению давления диссоциации газовых гидратов газовой смеси CH_4 (81.70 мол.%) - CO_2 (18.30 мол.%).
4. Впервые разработаны физико-химические основы газогидратного метода выделения Хе из метансодержащей газовой смеси, позволяющего увеличить концентрацию Хе от 0.15 до 95.20 мол.%.
5. Установлены особенности осуществления газогидратного метода выделения CO_2 из метансодержащей газовой смеси, позволяющего уменьшить концентрацию CO_2 с 18.30 до 2.50 мол.%.

Публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

1. **Sergeeva M.**, Petukhov A., Vorotyntsev I., Malyshev V., Vorotyntsev V. Influence of hydrogen sulfide on the efficiency of xenon recovery from natural gas by gas hydrate crystallisation // Petroleum science and technology. – 2019. – V. 37. – № 1. – P. 86-92. DOI: 10.1080/10916466.2018.1506806.
2. **Сергеева М.С.**, Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н., Малышев В.М., Воротынцев В.М. Расчет коэффициента распределения ксенона при разделении метансодержащих газовых смесей методом газогидратной кристаллизации // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 11. – С. 1737-1745. DOI: 10.1134/S0044453719090255 (Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – V. 93. – № 11. – P. 2297-2305).
3. **Sergeeva M.**, Petukhov A., Shablykin D., Trubyanov M., Atlaskin A., Malyshev V., Vorotyntsev V. Xenon recovery from natural gas by multiple gas hydrate crystallization: a theory and simulation // Separation science and technology. – 2020. – V. 55. – № 1. – P. 144-154. DOI: 10.1080/01496395.2019.1577454.
4. **Sergeeva M.**, Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N. Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation // Journal of natural gas science and engineering. – 2021. – V. 86. – № 103740. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103740.
5. **Sergeeva M.S.**, Petukhov A.N., Shablykin D.N., Mokhnachev N.A., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M. Investigation of the gas hydrate equilibrium in CH₄ - CO₂ - H₂O mixture in the presence of THF - SDS promoters // Fluid Phase Equilibria. – 2021. – V. 546. – № 113170. DOI: 10.1016/j.fluid.2021.113170.
6. **Сергеева М.С.**, Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н., Степанова Е.А., Воротынцев В.М. Кинетика образования газовых гидратов метана и диоксида углерода в присутствии промоторов – тетрагидрофурана и лаурилсульфата натрия // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 1. – С. 39-46. DOI: 10.31857/S0044453722010216 (Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – V. 96. – № 1. – P. 54-61).

Объекты интеллектуальной собственности:

7. Петухов А.Н., Воротынцев В.М., Воротынцев И.В., Воротынцев А.В., **Сергеева М.С.**, Трубянов М.М. Способ получения концентрата ксенона из природного газа. Пат. RU2754223C1 Российская Федерация, МПК C01B 23/00, F25J 3/02; заявитель и патентообладатель ООО «Мембранные и каталитические системы». № 2020125197; заявл. 29.07.2020; опубл. 30.08.2021. Бюл. № 25. 10 с.: ил.

8. **Сергеева М.С.,** Петухов А.Н., Воротынцев И.В., Воротынцев В.М. Способ удаления диоксида углерода из природного газа. Пат. RU2761705C1 Российская Федерация, МПК F25J 3/08, C10L 3/10, B01D 53/81; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» (НГТУ). № 2021110137; заявл. 13.04.2021; опубл. 13.12.2021. Бюл. № 35. 10 с.: ил.

Тезисы докладов и материалов конференций:

9. **Sergeeva M.,** Petukhov A., Malyshev V., Vorotyntsev V. Xenon recovery from natural gas by gas hydrate crystallisation // 7th European Young Engineers Conference. – Warsaw, 23-25.04.2018. – P. 574.

10. **Сергеева М.С.,** Петухов А.Н., Малышев В.М., Воротынцев В.М. Влияние концентрации сероводорода на эффективность выделения ксенона при извлечении его из природного газа методом газогидратной кристаллизации // VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль, 01-05.10.2018. – С. 409-410.

11. **Сергеева М.С.,** Петухов А.Н., Воротынцев В.М. Извлечение ксенона из природного газа методом газогидратной кристаллизации: выбор оптимального режима // 74-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ-2020». – Москва, 28.09-02.10.2020. – Т. 2. – С. 336-337.

12. **Сергеева М.С.,** Воротынцев В.М. Исследование равновесия жидкость – пар – газовый гидрат смеси CH_4 / CO_2 / ТГФ / Na-ЛС // XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород, 20-22.04.2021. – С. 269.

13. **Сергеева М.С.,** Петухов А.Н., Воротынцев В.М. Разделение газовой смеси CH_4 - CO_2 технологией газогидратной кристаллизации: влияние режима, температуры, давления и промотора // 75-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ-2021». – Москва, 26-30.04.2021. – Т. 2. – С. 334-335.