Міністерство освіти і науки України
Національний університет
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Навчально-науковий інститут нафти і газу
Кафедра нафтогазової інженерії та технологій
Спеціальність 185 Нафтогазова інженерія та технології

До захисту

Гарант освітньої програми _____

Завідувач кафедри в.о. директора Нікітін Гаврилюк

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему *Обґрунтування параметрів процесу гліколевої осушки природного газу на прикладі Солохівського ПСГ*

Пояснювальна записка

Керівник
к.т.н., доц. Педченко Л.О.
посада, наук. ступінь, ПІБ
_____
підпис, дата,

Виконавець роботи
Дякончук Ігор Олексійович
студент, ПІБ
група 602 МВ
_____ 14.01.25
підпис, дата

Консультант за 1 розділом
_____
к.т.н., доц. Педченко Л.О.
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 2 розділом
к.т.н., доц. Шестопалов Л.М.
_____
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Консультант за 3 розділом
к.т.н., доц. Педченко М.М.
_____
посада, наук.ступінь, ПІБ, підпис

Дата захисту 23.01.25

Полтава, 2024

Національний університет
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Навчально-науковий інститут: *Нафти і газу*
Кафедра: *Нафтогазової інженерії та технологій*
Освітньо-кваліфікаційний рівень: *Магістр*
Спеціальність: *185 Нафтогазова інженерія та технології*

ЗАТВЕРДЖУЮ

Гарант освітньої програми
_____
«____» _____20___року

Завідувач кафедри НГІТ
_____
«14» 10 20 24 року

З А В Д А Н Н Я
НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ

Дякончук Ігор Олексійович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) *Обґрунтування параметрів процесу гліколевої осушки природного газу на прикладі Солохівського ПСГ*
Керівник проекту (роботи) *к.т.н., доц. Педченко Л.О.*
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом вищого навч. закладу від "09" _08_ 2024 року №_8118-ф.а_2.
Строк подання студентом проекту (роботи) _15. 01. 2025 р.__
3. Вихідні дані до проекту (роботи) *1. Науково-технічна література, періодичні видання, патенти на винаходи, конспекти лекцій. 2. Проекти розробки чи технологічні схеми розробки родовищ (за необхідності). 3. Геологічні звіти та звіти фінансової діяльності підприємств за профілем роботи. 4. Технологічні режими роботи свердловин та експлуатаційні карточки свердловин.*
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)
Вступ 1 Огляд джерел інформації.
2. Аналіз схем регенерації гліколю.
3. Підвищення ефективності абсорбційної осушки на основі поверхнево активних речовин. Висновки
5. Перелік графічного матеріалу
_____
_____
_____

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	к.т.н. доц. Педченко Л.О		
2	к.т.н, доц. Пилипенко В.Ю.		
3	к.т.н., доц. Педченко Л.М		

7. Дата видачі завдання 14.10.25

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Етапи підготовки	Термін виконання
1	Інформаційно-оглядова частина	24.10.24
2	Експериментальна частина	14.11.24
3	Теоретична частина (Аналітика. Статистика. Моделювання)	05.12.24
4	Впровадження результатів досліджень	01.12.24
5	Оформлення та узгодження роботи	12.12. 24
6	Попередні захисти робіт	16.12.24
7	Захист магістерської роботи	

Студент _____ *Дякончук І. О.*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____ *Педченко Л.О.*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Зміст

Вступ 4

Розділ І. **Огляд джерел інформації** 8

1.1.Аабсорбційне осушення природного газу гліколями 8

1.2. Характеристика гліколей застосовуваних в якості абсорбенту та їх вплив на ступінь осушення природного газу 13

1.3. Регенерація абсорбенту..... 18

1.4. Характеристика об'єкту модернізації 22

1.5. Висновки розділу І..... 30

Розділ ІІ. **Аналіз схем регенерації гліколю** 31

2.1. Аналіз впливу на процес абсорбційного осушення природного газу схем регенерації гліколю 31

2.2. Аналіз впливу на якість абсорбційного осушення природного газу зміни технологічних параметрів експлуатації абсорбера 35

2.3. Азеотропна регенерація гліколю 47

2.4. Вибір азеотропного агента 54

2.5. Показники якості регенерації насиченого гліколю 57

2.6. Висновки до розділу ІІ 64

Розділ ІІІ. **Підвищення ефективності абсорбційної осушки на основі поверхнево активних речовин** 65

3.1. Вплив поверхневих явищ на процес регенерації насиченого водою гліколю 65

3.2. Вплив термобаричних параметрів процесу абсорбції на процес масопередачі парів води природного газу в рідку фазу гліколю 67

3.3. Впливу поверхневих явищ на процес абсорбційної осушки природного газу гліколями 70

3.4. Вплив на якість осушки природного газу гліколями основних технологічних параметрів експлуатації абсорбера 71

3.5. Вплив поверхнево-активних речовин на швидкість википання води з розчину гліколю 78

3.6. Вплив нікелевої солі синтетичних жирних кислот в абсорбенті на його експлуатаційні властивості 82

Висновки до розділу ІІІ. 94

Основні висновки 95

Список використаних джерел 96

Вступ

Актуальність роботи. Одним із головних технологічних елементів газотранспортної системи України для забезпечення її надійної та безперебійної роботи є створені на базі виснажених нафтових, газоконденсатних родовищ та водоносних пластів підземні сховища газу (ПСГ). Україна має розвинуту мережу підземних сховищ природного газу. Загальний об'єм активного газу усіх сховищ України складає 22 - 24 млрд. $м^3$ газу.

Однак, видобутий зі свердловини природний газ (видобутий в тому числі і із пластів колекторів підземних сховищ газу) містить пари води, які при зміні термобаричних параметрів виділяються у вигляді вільної води, льоду або гідратів. Це в свою чергу призводить до проблем з магістральним транспортом природного газу, пов'язаних із накопиченням рідини в трубопроводах, їх корозією, утворенням гідратних пробок і виходом з ладу газоперекачувальних агрегатів. Тому газ проходить підготовку, основною метою якої є видалення до певного рівня з його складу вологи. Одним із способів підготовки природного газу до магістрального транспорту є процес його абсорбційного осушення гліколями.

Специфіка підземного зберігання газу полягає у обмеженій можливості регулюваня (зниження) тиску газу в процесі його підготовки. (Тому використання процесу низькотемпературної сепарації на основі дроселювання газу є неприйнятним з економічної і технологічної точок зору). Перевагою абсорбційного способу осушки газу є саме відносно незначна втрата його тиску в даному технологічному процесі.

Однак, ефективність абсорбціної осушки газу суттєво залежить від максимального дотримання оптимальних технологічних параметрів процесу. У той же час більшість технологічних установок гліколевої осушки, як родовищ газу так і підземних сховищ України експлуатують застаріле технологічне обладнаднання, яке не дозволяє на належному рівні підримувати оптимальні параметри процесу.

Істотний вплив на процес осушення газу при абсорбційному методі має глибина регенерації розчину поглинача, насиченого водою. Чим менше води міститься в абсорбенті, тим нижче точка роси осушуваного газу. Від значення цього показника безпосередньо залежать кількість циркулюючого в системі розчину і витрата енергії на роботу насосів, охолодження і нагрівання розчину, що циркулює в системі. Цей показник впливає також на розміри обладнання і, отже, на їх металоємність. Ця проблема не перестає бути актуальною, але вона не є новою, йде пошук нових універсальних шляхів зниження точки роси газу з мінімальними витратами і як наслідок передбачаються нові технології в сфері регенерації абсорбентів.

Перераховані проблеми в експлуатації установок абсорбційного осушення природного газу гліколями пов'язані з погіршенням ефективності масопередачі молекул води з видобутого газу в фазу гліколю на тарілках абсорбера і зниженням ступеня регенерації насиченого водою абсорбенту в десорбційній колоні.

На підставі сказаного вище, *метою* роботи є формулювання проблем, що виникають в процесі абсорбційного осушення природного газу гліколями на прикладі підземного сховища газу і пропозиціям щодо вдосконалення технології даного процесу.

Об'єкт дослідження. Технологія абсорбційного осушення природного газу після його зберігання в підземному сховищі.

Предмет дослідження. Процеси абсорбції і десорбції молекул води гліколями.

Основні задачі досліджень:

- проаналізувати вплив робочих параметрів експлуатації абсорбера на ефективність масопередачі молекул води з видобутого природного газу в фазу гліколю;
- проаналізувати вплив поверхнево-активних речовин на ефективність масопередачі молекул води з видобутого природного газу в фазу гліколю;

◦ проаналізувати вплив поверхнево-активних речовин на динаміку процесу википання води з обсягу насиченого абсорбенту;

◦ проаналізувати існуючий рівень розвитку абсорбціних технологій для надання рекомендацій щодо удосконалення процесу осушки природного газу гліколями на прикладі ПСГ.

Наукова новизна. Запропоновано технологічну схему процесу абсорбційної осушки природного газу, яка, для зменшення міжфазного поверхневого натягу в блоках абсорбції і десорбції, передбачає використання поверхнево-активних речовин, а для поліпшення масообмінних процесів – застосування азеотропної ректифікації і циклогексану у якості азеотропного агента.

Структура і обсяг роботи. Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 100 сторінок із них основного тексту 95 сторінок, 26 рисунків за текстом, 28 таблиць за текстом, список використаних джерел із 67 найменувань на 5 сторінках.

Розділ І. ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1.1. Абсорбційне осушення природного газу.

У газовій промисловості широко використовується абсорбційне осушення природного газу. Для задоволення вимог що пред'являються до товарного газу, для транспорту його по магістральних трубопроводах і подальшої реалізації, природні гази підлягають обов'язковій осушення. Для видалення вологи з газу можуть бути використані наступні технології: низькотемпературна сепарація, низькотемпературна конденсація, абсорбція, адсорбція, комбінація перерахованих методів. Вибір технології визначається складом сировини, необхідної глибиною осушення, ступенем вилучення цільових компонентів

У якості вологопоглинаючих агентів зазвичай використовують розчини діетиленгліколю (ДЕГ) і триетиленгліколю (ТЕГ). В Україні застосовують діетиленгліколь, в зарубіжній практиці – переважно три етиленгліколь [1, 2]. Сутність процесу абсорбційної осушки природного газу полягає у видаленні води з видобутого флюїду внаслідок його контакту з абсорбентом [3, 4]. Даний процес полягає в абсорбції парів вологи висококонцентрованим розчином поглинача з газу і подальшій регенерації насиченого водою поглинача.

Абсорбційне осушення природного газу засноване на вибірковому поглинанні вологи розчином ДЕГа, характеризується ступінчастістю здійснюваних в абсорбційних колонах процесів. Цей процес заснований на відмінності тисків насичених парів вологи в сировинному газі і над розчином абсорбенту, що контактує з газом. При контакті газу з осушувачами, абсорбція (вилучення) вологи протікає до тих пір, поки парціальний тиск вологи в газі не досягне величини її парціального тиску над розчином осушувача (абсорбенту) [5].

Поверхня контакту фаз розвивається потоком газу, розподіляться в рідині у вигляді бульбашок і струменів. Середовища рухаються за

принципом протитечії: зверху вниз рухається абсорбент, а знизу вгору - осушуваний газ. В результаті контакту фаз відбувається масообмін, пари води з газу переходять в розчин абсорбенту [6]. Підтримання заданого температурного режиму в абсорбційної колони досягається за рахунок температури вхідного газу абсорбції, а також за рахунок потоку абсорбенту. Схема абсорбційної осушки природного газу приведена на рисунку 1.1.

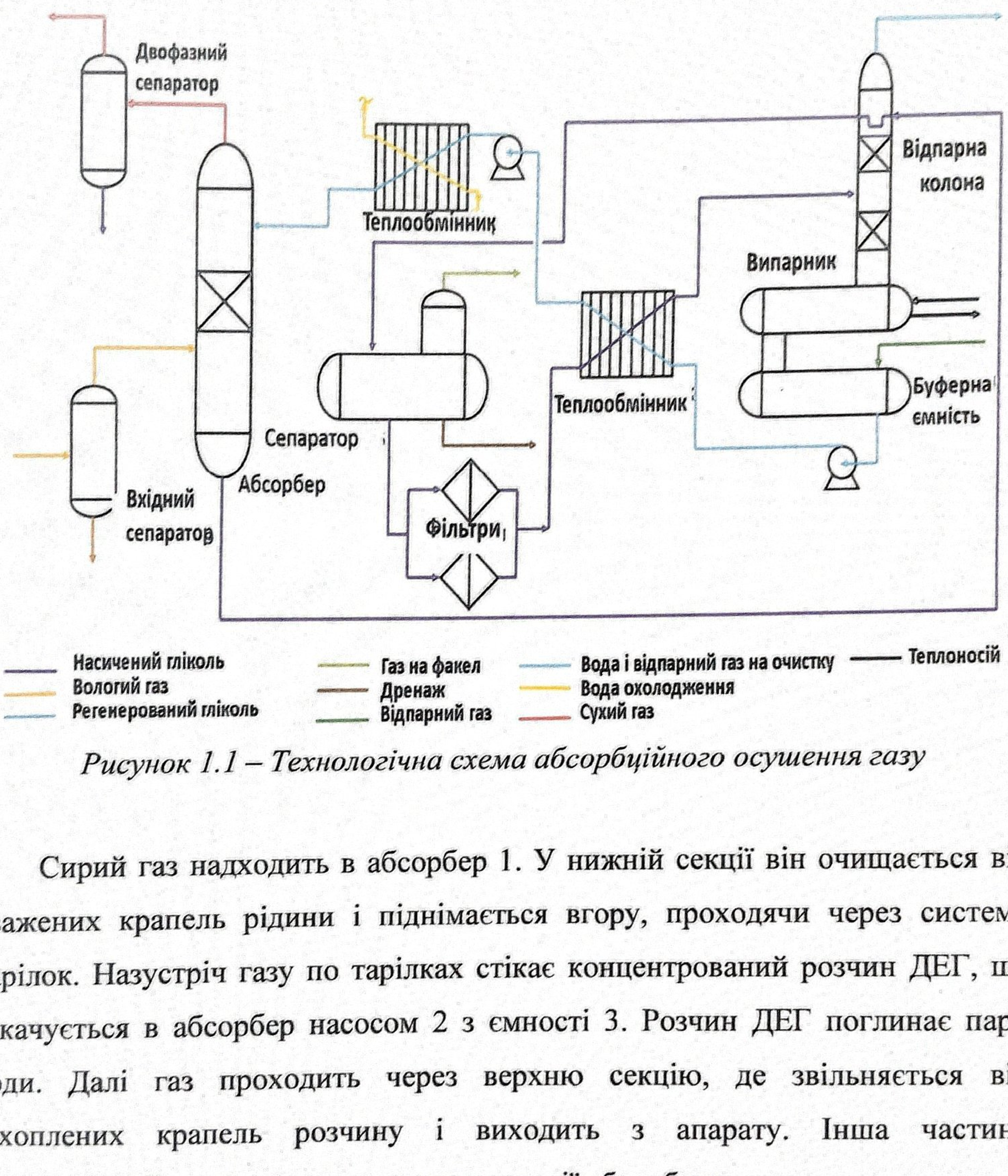


Рисунок 1.1 – Технологічна схема абсорбційного осушення газу

Сирий газ надходить в абсорбер 1. У нижній секції він очищається від зважених крапель рідини і піднімається вгору, проходячи через систему тарілок. Назустріч газу по тарілках стікає концентрований розчин ДЕГ, що закачується в абсорбер насосом 2 з ємності 3. Розчин ДЕГ поглинає пари води. Далі газ проходить через верхню секцію, де звільняється від захоплених крапель розчину і виходить з апарату. Інша частина технологічної схеми служить для регенерації абсорбенту.

Технологічними параметрами, що впливають в даному процесі на якість осушки природного газу, є: температура контакту «газ-гліколь»; тиск процесу осушки; питома витрата абсорбенту; концентрація гліколю в абсорбері [7]. Температура контакту «газ-гліколь» в абсорбері визначає гігроскопічні властивості осушувача і величину його втрат від випаровування. Внаслідок цього експериментально визначено оптимальний діапазон зміни температури контакту «газ-гліколь» (10-40^{0}С) для збереження прийнятних експлуатаційних властивостей абсорбенту [8].

Тиск процесу абсорбційної осушки залежить від значення пластового тиску. По мірі експлуатації покладу вхідний тиск на установку осушення абсорбції поступово знижується до моменту введення в роботу головного дотисній станції. Отже, ці два технологічних параметра не можуть істотно змінюватися.

При використанні методу абсорбційного осушення природних газів гліколями для підготовки до магістрального транспорту пред'являються такі основні вимоги до компонентно-фракційним складом:

- вміст метану має бути не менше 97%;
- вміст вуглеводнів $C_5H_{12+вищі}$ не більше 0,2%;
- вміст сполук сірки не має бути або бути в слідовій кількості [9].

Опис використовуваних установок для абсорбційного осушення природного газу гліколями представлено і докладно розглянуто в основній літературі з даного процесу [10, 11] .У склад установок осушення абсорбції природного газу гліколями входить два основні блоки: блок абсорбційного осушення і блок регенерації насиченого водою абсорбенту.

Основними апаратами установки абсорбційної осушки природного газу гліколями є абсорбер і десорбційна колона насиченого водою абсорбенту [12, 13]. Абсорбер є багатофункціональним апаратом, який в даний час складається з трьох основних секцій: сепараційної, масообмінної та фільтраційної [14, 15]. Сепараційна секція призначена для уловлювання крапельної води, що надходить з потоком видобутого природного газу [9, 12,

13]. У масообмінній секції здійснюється вилучення води, що знаходиться в паровому стані в складі потоку газу, внаслідок абсорбції гліколем [13]. Фільтраційна секція призначена для уловлювання абсорбенту, що виноситься в краплинному вигляді з потоком осушенного газу з масообмінної секції [12]. Десорбційна колона являє собою колонний апарат тарільчатого типу, з числом контактних пристроїв близько 15 [9].

Загальні уявлення про технологічний режим експлуатації установок абсорбційного осушення природного газу гліколями описуються технологічними режимами роботи абсорбера і десорбційної колони [16]. Як приклад в таблиці 1.1 наведено діапазони зміни основних параметрів роботи даних апаратів на основі літературних даних [13]. Ефективність вилучення вологи з видобутого природного газу під час процесу абсорбційної осушки характеризується різницею між точкою роси осушеного газу і температурою контакту в абсорбері (депресією газу по точці роси по воді) [9].

Таблиця 1.1 – Діапазони зміни основних параметрів роботи абсорбера і десорбційної колони на основі літературних даних [9]

н/п	Назва показника	Діапазон зміни показника
Абсорбер		
1	Температура контакту газ-гліколь, ^{o}C	10 - 40
2	Тиск в апараті, МПа	3.5-7.5
3	Кратність циркуляції абсорбенту, л / кг вилученої води	10-35
4	Концентрація гліколю в регенерованому абсорбенті,% мас.	95.00-99.99
Десорбційна колона		
5	Температура верху, ^{o}C	не більше 80
6	Температура введення насиченого водою абсорбенту, ^{o}C	130-150
7	Температура низу, ^{o}C	145-200
8	Тиск в апараті, МПа	0.06-0.11

Ступінь вилучення води з видобутого природного газу в абсорбері установок абсорбційного осушення в основному залежить від наступного:

-□ потенційного вмісту води у видобутому природному газі;

-□ технологічного режиму експлуатації абсорбера;

-□ типу гліколю використовуваного в якості абсорбенту;

-□ експлуатаційних властивостей застосовуваного абсорбенту;

-□ застосовуваної технологічної схеми регенерації абсорбенту [17, 18].

Ефективність роботи установок абсорбційного осушення газу гліколями в основному характеризується наступними показниками:

-□ точкою роси по воді осушеного газу;

-□ величиною безповоротних втрат абсорбенту [2].

Статті втрат абсорбенту умовно розділені на наступні [16, 19]:

-□ втрати в краплинному вигляді з висушеним газом (66%);

-□ втрати при проведенні технологічних заходів по заміні абсорбенту та внаслідок аварій (22%);

-□ втрати внаслідок випаровування (12%).

Вплив питомої витрати абсорбенту та концентрації гліколю в ньому на якість осушки природного газу детально викладено в [20]: при певній кількості вологи у вхідному газі на установку, збільшення депресії точки роси від питомої витрати абсорбенту є залежність $y = \sqrt{x}$. Вплив питомої витрати осушувача на глибину осушення газу зменшується при досягненні деякого його значення. При концентрації гліколю в абсорбенті 96% мас. досягається оптимальна депресія точки роси по воді осушеного газу - до 30^0С. Підвищенням питомої витрати абсорбенту можна додатково отримати збільшення депресії точки роси по воді до 5^0С. Довівши концентрацію гліколю в абсорбенту до 98% мас., досягається депресія точки роси по воді осушеного газу у 30-35^0С. При підвищенні питомої витрати абсорбенту досягається додаткове збільшення депресії точки роси по воді до 7-8^0С. При концентрації гліколю на рівні 99,5% мас., досягається депресія точки роси осушеного газу по воді у 35-40^0С. З підвищенням питомої витрати абсорбенту досягається додаткова депресія точки роси по воді до 12-15^0С. Зі

збільшенням вмісту води в абсорбенту вплив питомої витрати гліколю на процес осушення зменшується.

1.2. Характеристика гліколей застосовуваних в якості абсорбенту та їх вплив на ступінь осушення природного газу

Згідно відомостей, наведених в роботах по процесу абсорбційної осушки природного газу [15, 22], абсорбент повинен володіти такими основними властивостями:

- висока гігроскопічність води з потоку видобутого природного газу;
- слабка взаємна розчинність абсорбенту та вуглеводневих компонентів природного газу;
- низький тиск насичених парів;
- легкість регенерації до високих концентрацій;
- низька в'язкість при умовах експлуатації абсорбера;
- висока стійкість до термічного розкладання і окислення;
- мала корозійна активність за умов експлуатації;
- мала схильність до піноутворення;
- хімічна нейтральність по відношенню до компонентів природного газу.

Всім вище перерахованим вимогам в оптимальній мірі відповідають гліколі [23,24]. Вони мають високу гігроскопічність по відношенню до води, мають невелику пружність парів, легко регенеруються до високих концентрацій при нагріванні, не вступають в хімічні реакції з компонентами природного газу та його домішками, їх чисті розчини мають низьку ймовірність спінювання [25, 26].

В даний час в процесі абсорбційного осушення природного газу в якості абсорбенту використовуються перважно діетиленгліколь і триетиленгліколь [27]. У зарубіжній практиці в основному застосовується триетиленгліколь. Основною причиною цього є наявність промислової бази на хімічних

- потенційного вмісту води у видобутому природному газі;
- технологічного режиму експлуатації абсорбера;
- типу гліколю використовуваного в якості абсорбенту;
- експлуатаційних властивостей застосовуваного абсорбенту;
- застосовуваної технологічної схеми регенерації абсорбенту [17, 18].

Ефективність роботи установок абсорбційного осушення газу гліколями в основному характеризується наступними показниками:

- точкою роси по воді осушеного газу;
- величиною безповоротних втрат абсорбенту [2].

Статті втрат абсорбенту умовно розділені на наступні [16, 19]:

- втрати в краплинному вигляді з висушеним газом (66%);
- втрати при проведенні технологічних заходів по заміні абсорбенту та внаслідок аварій (22%);
- втрати внаслідок випаровування (12%).

Вплив питомої витрати абсорбенту та концентрації гліколю в ньому на якість осушки природного газу детально викладено в [20]: при певній кількості вологи у вхідному газі на установку, збільшення депресії точки роси від питомої витрати абсорбенту є залежність $y = \sqrt{x}$. Вплив питомої витрати осушувача на глибину осушення газу зменшується при досягненні деякого його значення. При концентрації гліколю в абсорбенті 96% мас. досягається оптимальна депресія точки роси по воді осушеного газу - до 30^0С. Підвищенням питомої витрати абсорбенту можна додатково отримати збільшення депресії точки роси по воді до 5^0С. Довівши концентрацію гліколю в абсорбенту до 98% мас., досягається депресія точки роси по воді осушеного газу у 30-35^0С. При підвищенні питомої витрати абсорбенту досягається додаткове збільшення депресії точки роси по воді до 7-8^0С. При концентрації гліколю на рівні 99,5% мас., досягається депресія точки роси осушеного газу по воді у 35-40^0С. З підвищенням питомої витрати абсорбенту досягається додаткова депресія точки роси по воді до 12-15^0С. Зі

збільшенням вмісту води в абсорбенту вплив питомої витрати гліколю на процес осушення зменшується.

1.2. Характеристика гліколей застосовуваних в якості абсорбенту та їх вплив на ступінь осушення природного газу

Згідно відомостей, наведених в роботах по процесу абсорбційної осушки природного газу [15, 22], абсорбент повинен володіти такими основними властивостями:

- висока гігроскопічність води з потоку видобутого природного газу;
- слабка взаємна розчинність абсорбенту та вуглеводневих компонентів природного газу;
- низький тиск насичених парів;
- легкість регенерації до високих концентрацій;
- низька в'язкість при умовах експлуатації абсорбера;
- висока стійкість до термічного розкладання і окислення;
- мала корозійна активність за умов експлуатації;
- мала схильність до піноутворення;
- хімічна нейтральність по відношенню до компонентів природного газу.

Всім вище перерахованим вимогам в оптимальній мірі відповідають гліколі [23,24]. Вони мають високу гігроскопічність по відношенню до води, мають невелику пружність парів, легко регенеруються до високих концентрацій при нагріванні, не вступають в хімічні реакції з компонентами природного газу та його домішками, їх чисті розчини мають низьку ймовірність спінювання [25, 26].

В даний час в процесі абсорбційного осушення природного газу в якості абсорбенту використовуються перважно діетиленгліколь і триетиленгліколь [27]. У зарубіжній практиці в основному застосовується триетиленгліколь. Основною причиною цього є наявність промислової бази на хімічних

підприємствах для його виробництва [2]. Також слід зазначити, що вартість дієтиленгліколю нижче вартості триетиленгліколя [28]. Це теж вплинуло на вибір абсорбенту на газових промислах. У момент початку експлуатації установок абсорбційного осушення гліколями відбувалася часта заміна абсорбенту внаслідок його великого виносу з висушеним газом.

В літературі детально розглянуті фізико-хімічні властивості гліколів (дієтиленгліколю і триетиленгліколя) [29]. У таблиці 1.3 наведені загальні фізико-хімічні властивості дієтиленгліколю і триетиленгліколя.

Таблиця 1.3 – Фізико-хімічні властивості дієтиленгліколю і триетиленгліколю [23]

Назва показника	Значення показника для відповідного гліколю	
	дієтиленгліколь	триетиленгліколь
Молекулярна маса, кг / кмоль	106,12	150,18
Відносна щільність, одиниці	1,1180	1,1274
Тиск насичених парів при 20 ОС, МПа	0,01	0.01
Температура, ОС		
замерзання	-8,0	-7,2
кипіння	244,8	278,3
розкладання	164	206
спалаху (у відкритому тиглі)	143,3	165,5
Прихована теплота пароутвор., ккал / кг	150	99,4
В'язкість (абсолютна) при 20 °С, МПа с	35,7	47,8
Коефіцієнт заломлення, одиниці	1,4472	1,4531
Поверхневий натяг при 20 °С, мН / м	48,3	45,2
Питома теплоємність, кДж / (кг * К)	2,09	2,20
Електропровідність при 25 °С, Ом-1 * см-1	$3.1 * 10^{-8}$	$8.4 * 10^{-8}$
Дипольний момент при 30 °С	2,69	3,00
Критична температура, °С	410	440
Критичний тиск, МПа	5,10	3,72

Дані таблиці 1.3 показують, що основні фізико-хімічні властивості дієтиленгліколю і триетиленгліколя співставні між собою. Основні суттєві

відмінності діетиленгліколю і триетиленгліколю для процесу абсорбційної осушки природного газу стосуються їх в'язкості і температури деструкції. Ці параметри істотно впливають на технологічні параметри роботи абсорбера і десорбера [11]. В'язкість гліколей визначає температурний режим роботи абсорбера для забезпечення необхідної гігроскопічності гліколю [13]. Температура деструкції гліколей вносить обмеження по температурі їх нагрівання в нижній частині десорбційної колони, отже, цей параметр впливає на ступінь регенерації абсорбенту. Взаємозв'язок показників фізико-хімічних властивостей гліколей і технологічних параметрів експлуатації відповідного технологічного обладнання буде розглянута пізніше.

Аналіз сумарних втрат гліколей в процесі абсорбційного осушення газу, наведений у роботах [9], показав, що при порівнянних технологічних параметрів експлуатації установки втрати триетиленгліколю в 2.0-2.5 рази нижчі ніж діетиленгліколю. Істотним недоліком триетиленгліколя, як абсорбенту в процесі абсорбційного осушення газу, є його схильність до поглинання в невеликій кількості важких і ароматичних вуглеводнів [28].

Також в роботах [4] детально розглянуто залежність фізико-хімічних властивостей гліколей від температури і концентрації води в розчині абсорбенту. Вивчено зміну щільності, в'язкості, тиску насичених парів і гігроскопічності. Опис зміни цих властивостей детально викладено в роботах [30].

Однак, в літературі недостатньо інформації щодо зміни фізико-хімічних властивостей гліколей в залежності від тиску в процесі абсорбційного осушення. Також не приділено належної уваги питанню залежності поверхневого натягу від термобаричних параметрів.

В даний час велика частина блоків регенерації гліколів експлуатується при температурі низу десорбційної колони наближеної до температури термодеструкції гліколю. Тому важливою є оцінка зміни експлуатаційних властивостей абсорбенту в залежності від накопичених в його обсязі продуктів термодеструкції.

Останнім часом наводяться дані щодо зміни гігроскопічності гліколей в залежності від концентрації води та її мінералізації. Також представлені дані по випаровуваності гліколей при зміні температури [2]. Також бракує даних по схильності до піноутворення і корозійній активності гліколей при зміні вмісту в абсорбенті продуктів термодеструкції. Дані проблеми в даний час вирішуються введенням в абсорбент пакету присадок, що володіють антипінними і антикорозійними властивостями [31, 32]. Інформація по застосовуваних присадках в літературі докладно не висвітлюється.

1.3. Регенерація абсорбенту

При експлуатації установок абсорбційного осушення природного газу гліколями визначальне значення на точку роси осушеного газу по воді, технологічні параметри роботи абсорбера, експлуатаційні властивості циркулюючого в системі абсорбенту, величину його технологічних втрат при поточному значенні тиску газу і вміст в ньому вологи має ефективність експлуатації блоку регенерації насиченого водою абсорбенту, який забезпечує отримання регенерованого абсорбенту з певною залишковою концентрацією води. Основним призначенням блоку регенерації насиченого водою гліколю є отримання регенерованого абсорбенту з оптимальним залишковим вмістом води, яке забезпечить ефективну роботу блоку абсорбційного осушення на певній стадії експлуатації газового родовища.

Для отримання регенерованих розчинів концентрацією 96,0-97,5% (мас.) застосовується десорбція при тиску, близькому до атмосферного. Прагнення отримати більш концентровані розчини призвело до необхідності впровадження вакуумної регенерації або до подачі в систему десорбції нейтрального агента - природного газу, що знижує парціальний тиск водяної пари і забезпечує отримання регенерованих поглиначів концентрацією 98,0-

99,95% (мас.) [5]. Температура регенерації діетиленгліколю і можлива депресія точки роси наведені в таблиці 1.

Допускається температура регенерації для діетиленгліколю 170 °С, так як розкладання при цій температурі незначне. Глибина осушки газу гліколями в основному залежить від температури контакту «газ – поглинач» і вмісту залишкової вологи в регенерованому розчині гліколю [5]. Вплив концентрації гліколю безпосередньо простежується в роботі абсорбційної осушки газу: чим вище масова частка абсорбенту та нижче температура контакту, тим ефективніше осушення газу.

Таблиця 1.2 – Температури регенерації діетиленгліколю [5]

Температура, оС	Діетиленгліколь
Кипіння при 101 кПа	245
Початку деструкції	164
Регенерації	149-163
Найбільша депресія точки роси	55

Таблиця 1.3 – Концентрація гліколю в регенерованому абсорбенті в залежності від технологічної схеми перегонки [76]

Технологічна схема роботи блоку регенерації насиченого водою абсорбенту	Потенційно отримуване значення концентрації гліколю в регенерованому абсорбенту,% мас.
Атмосферна перегонка насиченого водою гліколю	95,0-97,5
Вакуумна перегонка насиченого водою гліколю	97,0-98,5
Атмосферна або вакуумна перегонка з використанням віддувочного газу (осушеного газу)	98,7-99,3
Азеотропна перегонка насиченого водою гліколю	99,5

В даний час регенерація насиченого водою гліколю може здійснюватися наступними способами:

- атмосферна перегонка насиченого водою гліколю;
- вакуумна перегонка насиченого водою гліколю;

• атмосферна або вакуумна перегонка насиченого водою гліколю з використанням віддувного газу;

• азеотропна перегонка насиченого водою гліколю.

У таблиці 1.2 представлені дані по потенційно одержуваній концентрації гліколю в регенерованому абсорбенту при експлуатації блоку регенерації за різними технологічними схемами.

1.3.1 Регенерація гліколю при атмосферному тиску

На установках осушки регенерація гліколю при атмосферному тиску застосовується для досягнення точки роси осушуваного газу на рівні - 10 °С, а концентрація регенерованого розчину гліколю не перевищує 97,5% (мас.). Розчин гліколю підігрівається в парових або вогневих випарниках [5]. Схема регенерації гліколю, з використанням вогневого підігрівача, наведена на рисунку 1.2.

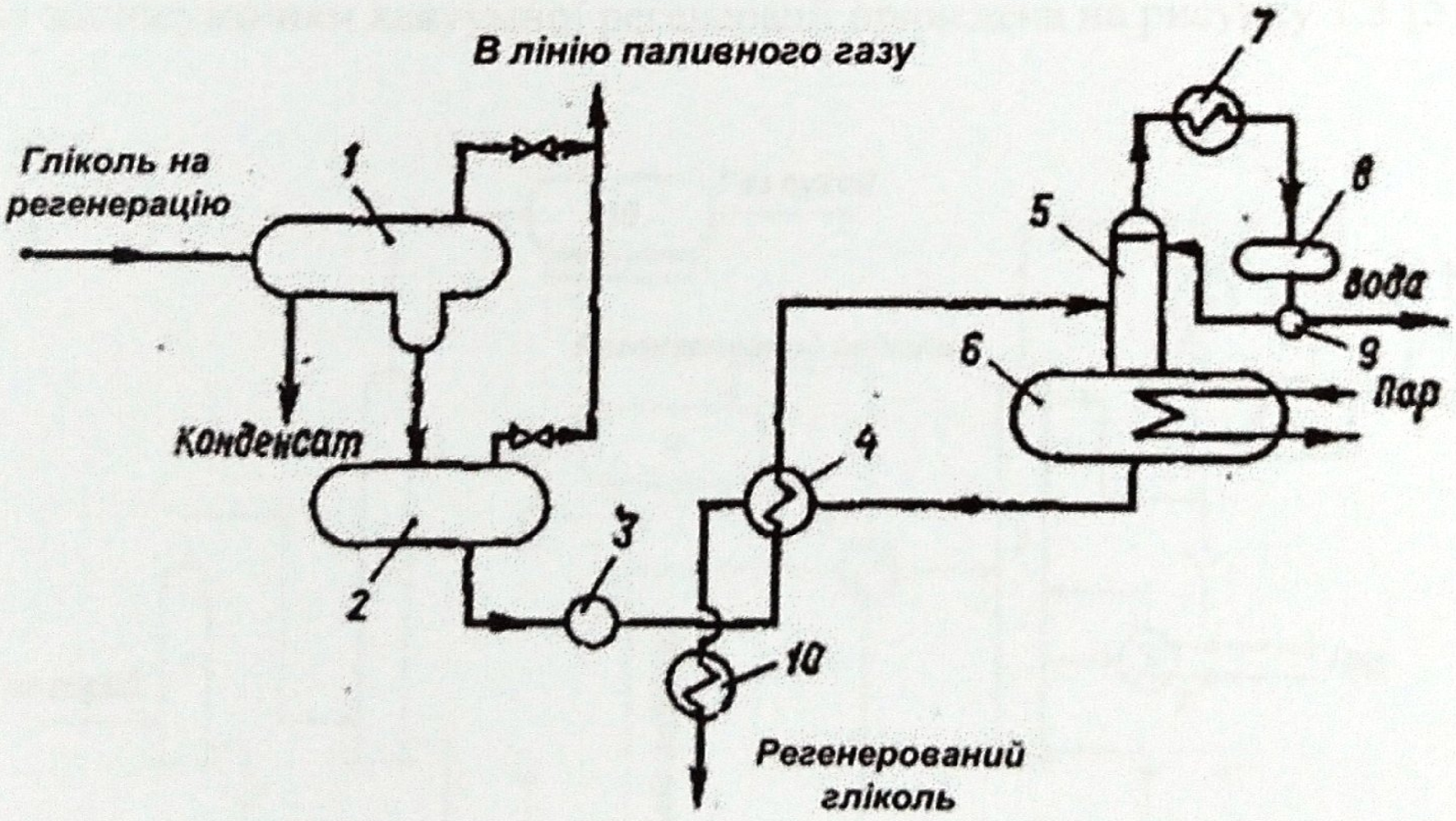


Рисунок 1.2 – Установка регенерації етиленгліколю з паровим підігрівом: 1 фазовий роздільник; 2 сепаратор; 3 - фільтр; 4 теплообмінник; 5 - десорбер; 6 випарник; 7 - конденсатор-холодильник; 8 - ємність зрошення; 9-насос зрошення; 10 – холодильник

Установка виконана у вигляді окремих блоків, до складу яких входять десорбер, вогневий підігрівач і теплообмінник, два насоси. Крім того

монтують резервуари і ємності [5]. Режим роботи установки наступний: тиск в фазовому розділювачі 1,4 МПа і в сепараторі 0,6 МПа; температура етиленгліколю на вході в десорбер 75 ° С, нагорі десорбера 100 ° С, внизу випарника 135 °С, на виході з десорбера регенерованого етиленгліколю 40 °С. Концентрація розчину етиленгліколю, що надходить на регенерацію 70% (мас.) І регенерованого - 80% (мас.) [5].

Схема включає сепаратор, де відбувається поділ суміші на насичений розчин етиленгліколю - газоконденсат, сепаратор для сепарації газу, розчиненого в гліколі, теплообмінники і десорбер, змонтований на випарнику з паровим підігрівом. На верх колони подається водяне зрошення [5].

1.3.2. Вакуумна регенерація гліколей

Для отримання точок роси газу від мінус 10 ° С до мінус 25 ° С і нижче використовують вакуумну регенерацію гліколей. Схема установки осушки газу із застосуванням вакуумної регенерації приведена на рисунку 1.3 [5].

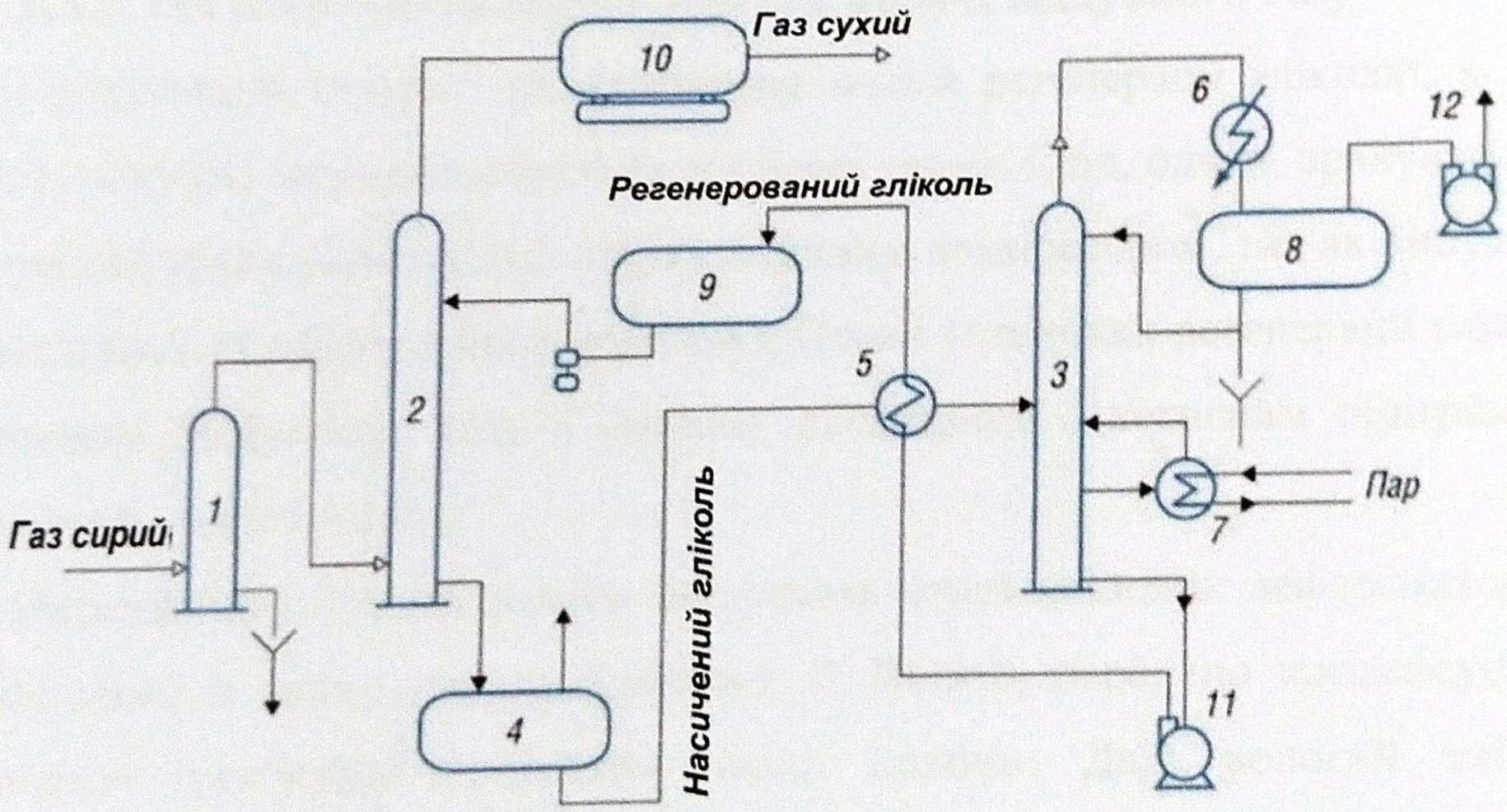


Рисунок 1.3 – Схема установки осушки газу із застосуванням вакуумної регенерації: 1 – сепаратор; 2 – абсорбер; 3 – десорбер; 2– сепаратор; 3 – теплообмінник; 4– сепаратор; 5 – рекуперативний теплообмінник; 6 – конденсатор-холодильник; 7 – кипятильник; 8 – ємність зрошення; 9 – проміжна ємність; 10 – краплевловлювач; 11 – насос; 12 – вакуумний насос

Розчин гліколю, насичений вологою і газом, виходить з абсорбера і надходить в сепаратор. Тут з розчину виділяються гази, поглинені в абсорбері. Далі розчин гліколю проходить перший теплообмінник, де підігрівається за рахунок тепла гарячого поглинача, що виходить з низу десорбера. Потім розчин проходить другий теплообмінник і сепаратор і далі надходить в десорбер для вилучення вологи. Низ десорбера з'єднаний з кип'ятильником, де розчин нагрівається за рахунок тепла водяної пари або вогневого підігріву [5].

Виділення вологи здійснюється під вакуумом, водяні пари і розчинений в гліколі газ надходять в конденсатор-холодильник. Вакуум в системі створюється при конденсації водяної пари в конденсаторі, що вода (конденсат) збирається в ємність, звідки він частково подається на верх десорбера як зрошення , а надлишок конденсату відводиться. Неконденсовані гази відсмоктуються вакуум-насосом [5].

1.3.3. Регенерація гліколей шляхом подачі віддувного газу

Практичний інтерес представляють схеми регенерації гліколю, в яких замість вакууму використовується віддувка газом. Слід, однак, врахувати, що вакуумний насос замінюється циркуляційним компресором, так як випускати газ віддуву в атмосферу нераціонально. Схема установки регенерації гліколю з подачею віддувного газу в систему регенерації з вогневим підігрівачем наведена на рис. 1.4 [5].

Насичений вологою гліколь проходить через змійовик дефлегматора 1, розміщеного в верху випарної колони 2. Водяна пара, що конденсується, забезпечує необхідне зрошення верху колони. Далі вологий гліколь проходить через теплообмінник 8 і надходить в десорбер, де з нього частково відганяється вода. У випарнику гліколь нагрівається за рахунок спалювання паливного газу в топці 6. З випарника гліколь перетікає у відпарну колону 9, в низ якої подається нагрітий газ віддуву. Тут в колоні 9 концентрація

гліколю доводиться до 99,9% (мас.) і вище. Температура верху колони регулюється подачею частини холодного гліколю через змійовик на верху колони [5].

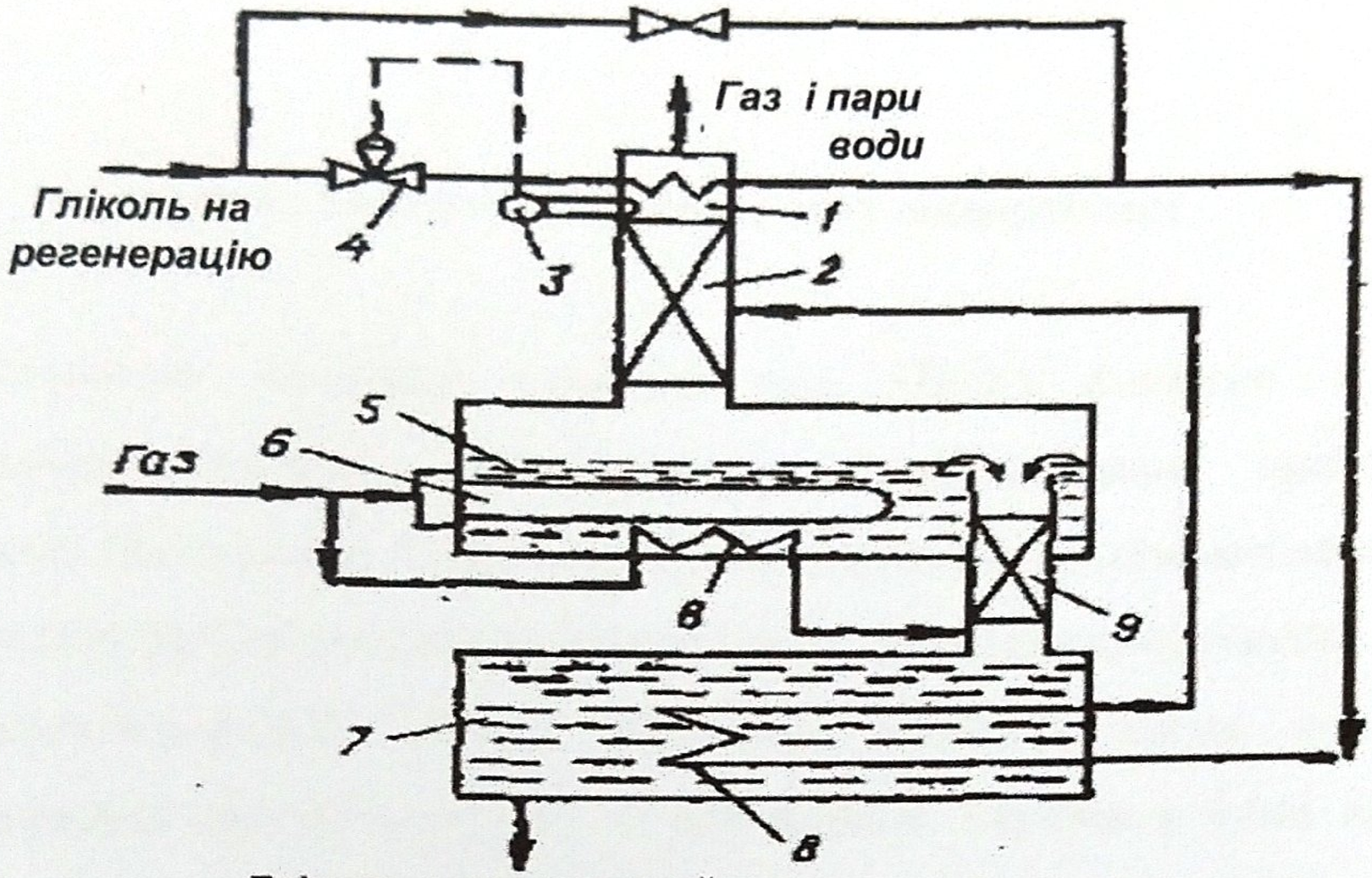


Рисунок 1.4 – Схема установки регенерації гліколю з подачею віддувного газу: 1 - дефлегматор; 2 - випарна колона; 3 - термопара; 4 – регулюючий клапан; 5 - випарник; 6 - топка; 7 - буферна ємкість; 8 - теплообмінник; 9 - відпарна колона

До недоліків схеми слід віднести відведення газу віддуву і водяної пари в атмосферу, що призводить до втрат газу і забруднення навколишнього середовища. Для ліквідації втрат газу встановлюють циркуляційні газодувки і колони осушки циркулюючого газу. При використанні осушеного газу вдається отримати гліколь концентрацією 99,97% (мас). Газ віддуву можна вводити частково в випарник через перфоровану трубу, розташовану під топкою, що дозволяє інтенсифікувати теплообмін і зменшити ймовірність перегріву гліколю [5].

У деяких схемах в якості газу віддуву пропонується використовувати гази, що відбираються з димової труби вогневого підігрівача. Гази охолоджуються, відокремлюються від вологи, підігріваються в теплообміннику і подаються у відпарну камеру. Однак наявність кисню в

продуктах згоряння газу може викликати окислення гліколю, тому використання відпрацьованих газів не становить особливого інтересу, хоча забезпечує економію електроенергії для приводу вакуумного насоса [5].

1.4. Характеристика об'єкту модернізації

Солохівське підземне сховище газу (ПСГ) створене з метою регулювання сезонної нерівномірності газопостачання промислових споживачів Полтавської, Сумської, Кіровоградської і Харківської областей та забезпечення функціональної надійності магістральних газопроводів.

Солохівське ПСГ займає виключно важливе місце в системі газопостачання південно–східної та центральної України у вузлі перетину потужних магістральних газопроводів Єлець – Кременчук – Кривий Ріг; Єлець – Курськ –Диканька; Єфремівка – Диканька – Київ (ЄДК); Шебелинка – Диканька – Київ (ШДК); Шебелинка – Полтава – Київ.

У 1988 р. за дорученням Мінгазпрому інститутом УкрНДІгаз розроблене Доповнення до технологічного проекту, відповідно до якого передбачалося збільшити активний об'єм газу на 400 млн м^3, а загальний об'єм зберігання до 2000 млн м^3 (протокол МГП № 6/89 від 27.02.1989 р.). З 1984 р. розпочалися бурові роботи на площі ПСГ, а з 1985 р. – його облаштування. У 1987 р. Солохівське сховище газу введене в експлуатацію, а в 1989 р. виведене на проектні показники.

Експлуатація здійснюється 81 експлуатаційною свердловиною. Нагнітання газу проводиться компресорною станцією (КС), що обладнана десятьма газомотокомпресорами (ГМК) типу 10 ГКН А 1/55–125 із загальною потужністю 11,0 МВт. Підготовка газу на ПСГ здійснюється на стандартному обладнанні через дві технологічні лінії, середня добова продуктивність яких, не перевищує 10 млн м^3/добу.

Газосховище підключене до газопроводу Єлець – Курськ –Диканька перемичкою умовного діаметру Dy700 і довжиною 3,3 км та до газопроводів ШДК–ЕДК у районі КС Диканька (на її вхід і вихід) трубою Dy700 і довжиною 11,5 км.

Проектна максимальна продуктивність ПСГ при відборі газу становить – 9,5 млн м^3/добу, в період закачування проектна середня продуктивність ДКС – 6,7 млн м^3/добу при мінімальному пластовому тиску 7,6 МПа (76,0 кгс/см^2) та максимально пластовому тиску 8,7 МПа (87,0 кгс/см^2).

Технологічний режим роботи експлуатаційних свердловин встановлюється ГС Солохівського ПСГ на початок відбору газу відповідно до розрахованого технологічного режиму щомісячного відбирання/закачування газу і затверджуються відділом підземного зберігання газу УМГ "КИЇВТРАНСГАЗ".

Газозбірний пункт (ГЗП) Солохівського ПСГ призначений для регулювання і контролю за роботою свердловин у період закачування – відбирання газу в (із) ПСГ, а також для проведення первинної очистки газу від механічних домішок і рідини перед транспортуванням, подачі (прийому) на (з) КС. У технологічному процесі як інгібітор гідратоутворення та абсорбент використовується ДЕГ. Процес закачування та відбору газу на площадці ГЗП з подальшим транспортуванням містить, крім інших, у своєму складі систему подачі діетиленгліколю (ДЕГ) на свердловини та установку від'єднувальних пристроїв (УВП) ГЗП.

До складу ГЗП входять наступні установки, пов’язані з осушкою газу:

– установка відключаючих пристроїв; – установка сепарації; – насосна ДЕГ; – блоки регенерації насиченого ДЕГ.

Склад та фізико-хімічні властивості газу, що відбирається з ПСГ, змінюється кожного сезону відбирання. Вони залежать від тієї продукції, яка закачується в літній період та від властивостей відпрацьованих покладів.

Компонентний хімічний склад газу, який подається в магістральний газопровід (МГ) з Солохівського ПСГ наведено в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 – Компонентний хімічний склад природного газу

Найменування компоненту	Хімічна формула	Концентрація, % об.
Метан	CH_4	96,398
Етан	C_2H_6	1,836
Пропан	C_3H_8	0,600
ізо – Бутан	C_4H_{10}	0,095
н – Бутан		0,102
нео– Пентан	C_5H_{12}	0,006
ізо – Пентан		0,021
н– Пентан		0,013
Гексан + вищі		0,007
Кисень	O_2	0,007
Азот	N_2	0,804
Двоокис вуглецю	CO_2	0,111

Підготування газу ведеться згідно з ТУ У 11.1-20077720-001:2010 "Газ природний горючий, що подається в магістральні газопроводи. Технічні умови", відповідно до яких газ, що подається в МГ, повинен відповідати вимогам. поданим у таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 – Технічні умови на гази горючі природні

Найменування показників	Норми	
	з 01.05 до 31.10	з 01.11 до 30.04
Точка роси газу по волозі при 3,98 МПа, °С, не вище	–3	–5
Точка роси газу по вуглеводнях, °С, не вище	0	0
Маса сірководню, г/м^3 ,не більше	0,02	0,02
Маса меркаптанової сірки, г/м^3 не більше	0,036	0,036
Об'ємна частка кисню, % не більше.	0,5	0,5
Теплота згорання нижча, МДж/м^3 при 20 °С і 101, 325 кПа, не менше	31,8	31,8
Маса механічних домішок, г/м^3 не більше	0,001	0,001

Газ із гирла експлуатаційних свердловин із тиском від 90 до 80 кгс/см^2 по шлейфам-газопроводам Dy114×5, Dy89×4 попадає на вузол відключаючих

пристроїв, де засувка №5 відкрита, проходить через вузол редукування ШР–3 (штуцер регулюючий), за допомогою якого можна регулювати дебіт свердловини, згідно з технологічним режимом. Після цього природний газ з механічними домішками та насичений ДЕГ попадає в колектор Dy700 і направляється в 2 сепаратори пропускною здатністю 5 млн м^3 /добу кожний в яких відбувається розділення газу від насиченого ДЕГ і механічних домішок. Відсепарована суміш насиченого ДЕГ по мірі накопичення в автоматичному режимі скидається через нафтогазовий сепаратор (НГС) в ємності збору насиченого ДЕГ Е–1а, Е–1б, Е–1в (50 м^3 кожна). По мірі накопичування в ємностях насиченого ДЕГ пускається в роботу блок регенерації насиченого ДЕГ низької концентрації. Відсепарований газ із сепараторів поступає в трубний простір загального колектора Dy700 мм Рр – 55 кгс/см^2 (5,5 МПа) подається на пилоуловлювачі, де очищається від залишків насиченого ДЕГ та механічних домішок поступає на замірний вузол а звідти в газопровід – підключення.

Установка осушування газу (УОГ) має в складі два вертикальних абсорбери. Продуктивність установки 10,0 млн.м^3/добу, а робочий тиск 5,5 МПа.

Газ після очищування у пиловловлючах надходить на осушування в абсорбери (контактори) А-1, А-2. Для осушування газу застосований абсорбційний процес із використанням сорбенту діетиленгліколю.

Процес осушування газу здійснюється у двох вертикальних абсорберах А-1, А-2. Так, газ надходить у нижню частину абсорбера і рухається вгору назустріч регенерованому ДЕГу, який надходить у верхню частину абсорбера і стікає по ковпачкових тарілках вниз до глухої тарілки. При зустрічному русі волога передається від газу до ДЕГу, при цьому волога і відповідно точка роси газу поступово зменшується і досягає мінімуму на виході у верхній частині абсорбера. Вміст вологи в осушеному газі залежить від концентрації ДЕГу, кількості грамм ДЕГу / 1000 м^3 газу на вході і від температури процесу в абсорбері.

Для забезпечення досконалого контакту між газом і розчином діетиленгліколя, а також для зменшення втрат абсорбенту, абсорбер обладнано спеціальним устаткуванням. В нижній частині абсорбера розташована скруберна секція, де вологий газ очищується від дрібних крапель вологи. Із скруберної секції газ піднімається вгору і проходить крізь 6 ковпачкових тарілок.

Висококонцентрований ДЕГ (96,0-99,5%) дозволяє знизити точку роси від -5 до -25 ^{0}С. Точка роси це температура, до якої повинен охолоджуватися газ, щоб досягти стану насичення водяною парою при даному вологовмісті і незмінному тискові. Із зменшенням різниці температури контакту "газ - ДЕГ" зростає ефективність вологопоглинання і відповідно зниження точки роси газу. Про те, із пониженням температури в абсорбері зростає в'язкість розчину ДЕГу, внаслідок чого погіршується умови контакту газу з рідиною. Максимальна ефективність процесу у абсорберах, досягається при оптимальній температурі, яка дорівнює 27-32 ^{0}С.

Обв'язка абсорберів А-1 – А-2 передбачає продування рідини тільки за ручною схемою. При такій схемі продування абсоберів рідина трубопроводом надходить у збірну ємність Е-Д об'ємом V=25 м^3. У міру накопичення рідини у збірній ємності її можуть подавати у систему промислової каналізації на очисні споруди.

Регенерований ДЕГ (РДЕГ) з допомогою плунжерних насосів подається через витратомірний пристрій і регулятор співвідношення витрат РДЕГ та газ в абсорбер, на верхню тарілку, де рівномірно розтікається по ній і зливається по тарілках вниз назустріч газу, який барботуючи проходить крізь шар рідини. Кожна тарілка заповняється ДЕГом, рівень якого залежить від висоти кромки зливної трубки.

Газ, потрапляє у контактну секцію, після чого відбувається контакт молекул газу і води з молекулами ДЕГ, де і проходить абсорбція води. Далі газ потрапляє на вихідну сепараційну секцію у вигляді сітчастого відбірника,

де відділяються частинки ДЕГ, який виноситься з газом. Після цього газ потрапляє в вихідний патрубок абсорбера.

Абсорбери А-1, А-2 є вертикальним апаратом, які обладнані майданчиками обслуговування, люками-лазами для огляду, монтажу і демонтажу внутрішніх пристроїв, технологічними штуцерами, приладами КВП і А.

Він є багатофункціональним апаратом і складається з таких секцій:

– вхідна сепараційна (скруберна) секція, в якій за рахунок завихрення газу здійснюється його очищування від вологи і механічних домішок;

– шести масообмінних ковпачкових тарілок на яких проходить вловлення вологи з газу, та нижньої збірної (глухої) тарілки;

– сітчастого димістора для уловлювання ДЕГу у верхній частині абсорбера.

В абсорберах здійснюється послідовне осушування газу у міру проходження його черех масообмінні тарілки.

Насичений вологою ДЕГ збирається у на нижній глухій тарілці і в подальшому потрапляє на регенерацію.

Процес регенерації діетиленгліколю. В установці осушування газу застосовані блоки регенерації ДЕГ. Технічна характеристика блоків регенерації наведена у розділі 11.

На площадці установки регенерації ДЕГ встановлені два блоки регенерації ДЕГ (БРД-1, БРД-2).

Блок регенерації складається із випарної колони Dy 1000 мм, випарника Dy 2000 мм, збірника гліколю Dy 1600 мм, абсорбера десорбційного газу Dy 800 мм.

Випарна колона призначена для видалення парів води від діетиленгліколю і являє собою вертикальний циліндричний апарат із насадками. Вгорі колони вмонтований дефлегматор для конденсації частини водяних парів. Колона кріпиться на корпус випарювача. На верхню насадку подається на зрошення частина НДЕГ.

Випарник являє собою горизонтальну циліндричну ємність, у нижній частині якої вмонтовані жарові труби вогневого підігрівача.

Збірний пристрій для ДЕГ не дозволяє знизити рівень рідини у випарнику нижче граничного рівня, який установлюється так, щоб над поверхнею нагріву залишався шар рідини висотою не менше 100 мм.

Збірник гліколю являє собою горизонтальну ємність із вмонтованим в ньому трубчастим теплообмінником для НДЕГ, який пізніше подається на абсорбери.

Суміш водяного пару і газів відпарки з вогневого випарника піднімається вверх по регенераційній колоні і самопливом подається на повітряні холодильники, де охолоджуються і конденсуються.

Рефлюкси з повітряних холодильників зливаються в ємність збору рідини, в якій рідина відділяється від залишків десорбційного газу. В подальшому рідина обліковується та зливається в каналізацію промислових стоків.

Насичений ДЕГ (НДЕГ) з абсорберів під тиском 0,3- 0,6 МПа (3 – 6 кгс/см^2) потрапляє в ємність вивітрювання (ЄВ). В ємності вивітрювання насиченого ДЕГу проходить часткове виділення газу з НДЕГу. В процесі роботи ємності для повного осідання пінної маси НДЕГу і більш ефективного виділення газу із насиченого діетиленгліколю, рівень рідини в ємності повинен становити не більше 1/2 частини від загального об'єму ЄВ і регулюється регулятором рівня НДЕГ. Робочий тиск ЄВ становить 0,3- 0,6 МПа (3 – 6 кгс/см^2) і підтримується тиском виділеного газу із НДЕГу і паливного газу до ГРП.

Газ який виділився із НДЕГу в ємності вивітрювання, в кількості 8-34 м^3/год потрапляє в газопровід паливного газу блоків регенерації ДЕГу (БРД) і після пониження тиску на ГРП до 0,03 МПа (0,3 кгс/см^2) через лічильник газу надходить на пальники вогневих підігрівачів, для підтримання температурного режиму БРД.

Розгазований НДЕГ із ємності вивітрювання Є-1 проходить через витратомірний пристрій, де визначається його кількість і направляється на БРД для подальшої регенерації.

Подачу свіжого ДЕГ для заповнення системи УОГ здійснюється безпосередньо із складу ДЕГ насосом. Об'єм складських ємностей становить 100 м^3 (4 ємності по 25 м^3).

Регенерація насиченого ДЕГ здійснюється у регенераторі із вогневим підігрівачем у такій послідовності. Насичений ДЕГ проходить через теплообмінник дефлегматора, де підігрівається сумішшю водяної пари. Передбачений варіант без підігріву насиченого ДЕГ водяними парами при відключенні дефлегматора. При цьому температура НДЕГ становить 135 °С. Із цього потоку НДЕГ частина його відбирається на верхню тарілку випарної колони на зрошення. Шляхом зміни кількості подачі ДЕГ на зрошення, підтримується температура верху випарної колони близько 99 °С – 104 °С. РДЕГ після вогневого підігрівача потрапляє в затрубний простір теплообмінника, де охолоджується до 30°С – 35 °С.

Суміш водяного пару направляється у повітряний холодильник. Після розподілу рідина потрапляє у збірну ємність Е-1 об'ємом V=75 м^3. Температура у випарнику 155 °С – 160 °С. Насичений ДЕГ нагрівається у випарнику вогневим підігрівачем. Димові гази виводяться в атмосферу через димову трубу.

Кількість відсепарованої пластової води з ДЕГ залежить від роботи свердловин – є перемінною величиною. Кількість ДЕГ залежить від вологовмісту газу, який змінюється із динамікою пластового тиску.

1.5. Висновки розділу І

Поліпшення техніко-економічних показників експлуатації ПСГ і родовищ газу на стадії підготовки продукції може бути досягнуто

отриманням регенерованого абсорбенту із залишковим вмістом води на рівні не більше 0,5% при експлуатації десорбційної колони зі значенням температури низу, яка не наближатися до температури термодеструкції застосовуваного гліколю. Це може бути забезпечено переведення блоків регенерації абсорбенту на схему роботи з використанням азеотропної перегонки.

Однак, експлуатовані на даний час установки не передбачають переведення блоків регенерації абсорбенту на роботу з використанням азеотропної перегонки. У зв'язку з цим *актуальними* є проведення наукових досліджень, спрямованих на аналіз альтернативних способів підвищення ефективності процесів масопередачі молекул води з видобутого пластового газу в фазу гліколю на тарілках абсорбера і википання води з насиченого обсягу абсорбенту в блоці його регенерації.

Аналіз досвіду експлуатації типових установок абсорбційної осушки природного газу гліколями підтверджує, що ефективність масопередачі молекулярної води з видобутого природного газу у фазу гліколю значно зменшується при зменшенні робочого тиску абсорбера при постійних інших технологічних параметрах його роботи. Компенсація даного явища здійснюється підвищенням кратності циркуляції абсорбенту в системі та скороченням в регенерованому абсорбенті залишкового вмісту води. Кратність циркуляції абсорбенту в системі знаходиться у верхньому допустимому діапазоні технологічного регламенту. Для забезпечення необхідної якості підготовки природного газу експлуатація блоків регенерації гліколю за атмосферною та вакуумною схемами здійснюється при температурі низу десорбційної колони наближеної до температури термодеструкції використовуваного гліколю.

У процесі дослідження проводився збір і обробка інформації за технологічними схемами і режимам роботи блоків регенерації насиченого водою гліколю, оцінка ефективності експлуатації блоків регенерації насиченого водою гліколю при роботі за існуючими технологічними

схемами, обґрунтування доцільності переведення блоків регенерації гліколів з схем атмосферної і вакуумної перегонки на схему азеотропної перегонки.

В існуючій технології осушки природного газу гліколями опис процесу абсорбції води з природного газу на тарілках абсорбера і десорбції води з насиченого абсорбенту в блоці регенерації здійснюється на основі емпіричних залежностей і накопиченого досвіду експлуатації даних установок.

У результаті дослідження встановлено наступне: технологія азеотропної регенерації гліколю, з використанням азеотропного агента, найбільш ефективна, дозволяє отримати високу ступінь регенерації, порядку 99,99%.

Однак потребують уточнення параметри способів підвищення ефективності експлуатації блоків регенерації гліколів для досягнення залишкового вмісту води в регенерованому абсорбенті на рівні менше 0,5% мас., що забезпечить сталу роботу газових промислів на пізній стадії розробки родовища.

Також додаткового аналізу потребує вплив на процес абсорбційного осушення гліколями поверхневих явищ, зокрема, вплив поверхневого натягу на процеси масопередачі води з природного газу в фазу гліколю і її десорбції води з насиченого абсорбенту в блоці регенерації.

Розділ II. **АНАЛІЗ СХЕМ РЕГЕНЕРАЦІЇ ГЛІКОЛЮ**

2.1. Аналіз впливу на процес абсорбційного осушення природного газу схем регенерації гліколю

При експлуатації установок абсорбційного осушення природного газу гліколями визначальне значення на точку роси по воді, технологічні параметри роботи абсорбера, експлуатаційні властивості циркулюючого в системі абсорбенту, величину його технологічних втрат при поточному значенні тиску газу і його вологовміст має ефективність експлуатації блоку регенерації насиченого водою абсорбенту, який забезпечує отримання регенерованого абсорбенту з певною залишковою концентрацією води [4].

Основним призначенням блоку регенерації насиченого водою гліколю є отримання регенерованого абсорбенту з оптимальним залишковим вмістом води, яке забезпечить ефективну роботу блоку осушення абсорбції на певній стадії експлуатації газового родовища [1]. Оптимальна концентрація гліколю в регенерованому абсорбенту, яку потрібно отримати в блоці регенерації, визначається потенційним вологовмістом газу, робочим тиском абсорбера і робочою температурою контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера [9, 32]. Традиційно необхідну концентрація гліколю в регенерованому абсорбенту визначається на підставі наведених у літературі номограм, за якими даний параметр визначається з умов термобаричних параметрів видобутого флюїду, температури контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера і необхідної точки роси по воді осушеного газу [9].

Основним технологічним апаратом блоку регенерації насиченого водою гліколю є десорбційна колона, яка представляє собою масообмінний апарат тарільчатого типу з числом контактних пристроїв близько 15 [2, 9]. Від ефективності його роботи залежить залишковий вміст води в регенерованому абсорбенті. Основним лімітуючим параметром роботи десорбційної колони є температура кубової частини. Це пов'язано з особливостями фізико-хімічних властивостей використовуваного в процесі осушення абсорбенту - гліколю

[37-39]. Гліколі характеризуються температурою термодеструкції, діетиленгліколь - на рівні 164 ^{o}C, а триетиленгліколь - на рівні 206 ^{o}C [2, 23, 32]. Даними температурами обмежується робочі температури низу десорбціонної колони [26, 28]. При наближенні температури низу до температури термодеструкції гліколю відбувається його окислення і накопичення в об'ємі циркулюючого в системі абсорбенту продуктів, які знижують експлуатаційні властивості абсорбенту, скорочуючи його гігроскопічність і посилюючи корозійну активність [13].

В даний час регенерація насиченого водою гліколю може здійснюватися за такими схемами роботи блоку регенерації [40-43]:

- атмосферна перегонка насиченого водою гліколю;
- вакуумна перегонка насиченого водою гліколю;
- атмосферна або вакуумна перегонка насиченого водою гліколю з використанням віддувочного газу (осушеного газу);
- азеотропна перегонка насиченого водою гліколю.

Реалізація кожної з перерахованих вище технологічних схем роботи блоку регенерації насиченого водою гліколю спрямована на підвищення ефективності роботи десорбційної колони [2, 9].

В таблиці 2.1 представлені дані по максимальній концентрації гліколю в регенерованому абсорбенту при експлуатації блоку регенерації по кожній з перерахованих технологічних схем [2]. Як було сказано вище, необхідна оптимальна концентрація гліколю в регенерованому абсорбенту залежить від стадії розробки газового родовища [1, 9]. На початковій стадії, коли пластовий тиск газу високий і низький його вологовміст, для отримання необхідної точки роси по воді достатнім є використання регенерованого абсорбенту з концентрацією гліколю на рівні 95,0-97,0% мас. При цьому використовується схема атмосферної регенерації насиченого водою гліколю. Коли газове родовище входить в період зменшення видобутку, а саме, починає плавно знижуватися пластовий тиск видобувається флюїду і підвищується вміст вологи, для забезпечення необхідної точки роси по воді

осушеного газу в блоці абсорбції виникає необхідність підвищення концентрації гліколю в регенерованому абсорбенті до 97,5-99,0% мас

Таблиця 2.1 – Максимальна концентрація гліколю в регенерованому абсорбенту залежно від технологічної схемами [2]

Технологічна схема роботи блоку регенерації насиченого водою абсорбенту	Потенційно отримуване значення концентрації гліколю в регенерованому абсорбенту,% мас.
Атмосферна перегонка насиченого водою гліколю	95,0-97,5
Вакуумна перегонка насиченого водою гліколю	97,0-98,5
Атмосферна або вакуумна перегонка насиченого водою гліколю з використанням віддувочного газу (осушеного газу)	98,7-99,3
Азеотропна перегонка насиченого водою гліколю	99,5

В цей час в початковий період здійснюється підвищення температури низу десорбційної колони до значень, близьких до температури термодеструкції використовуваного гліколю. Далі здійснюється переведення блоків регенерації на роботу за схемою вакуумної перегонки. Згодом в схемі вакуумної регенерації гліколю також здійснюється плавне підвищення температури низу десорбційної колони до значень, близьких до температури термодеструкції гліколю.

На пізній стадії експлуатації газового родовища, коли тиск пластового флюїду є низьким і він має високий вологовміст, для забезпечення необхідної точки роси по воді осушеного газу необхідно використання регенерований абсорбент з концентрацією гліколю 99,5% мас. В цьому випадку рекомендується використовувати азеотропну перегонку при регенерації насиченого водою абсорбенту [2].

В роботах [45-47] описується даний процес і наводиться приклади його реалізації на території Канади. Крім того на сьогодні відомо ряд запатентованих процесів азеотропної регенерації насиченого водою гліколю такі, як процес Дрізо і Конфінгера, описані в роботах [51]. Як азеотропний агент в них застосовується ізооктан і толуол відповідно. Відомо, що дані процеси забезпечують отримання регенерованого абсорбенту з концентрацією гліколю на рівні 99,90-99,99% мас. при температурі низу десорбціоної колони порядку 125-140 ^{o}C.

Однак, в літературі представлена лише принципова технологічна схема процесу Дрізо, при цьому не наводяться всі технологічні параметрів даного процесу. Це не дозволяє в повній мірі оцінити техніко-економічні показники експлуатації даного способу регенерації насиченого гліколю.

Оскільки більшість розроблюваних газових родовищ України знаходяться або наближаються до пізньої стадії експлуатації, актуальним є оцінка перспектив реалізації блоку регенерації насиченого водою гліколю з використанням схеми азеотропної перегонки.

В даний час на газових промислах родовищ, які наближаються до пізній стадії експлуатації, застосовується вакуумна схема регенерації насиченого водою гліколю при температурах низу десорбційної колони наближених до температур термодеструкції гліколю [9, 13, 26, 28].

В роботах [9, 13, 26, 28] наведено ряд рішень по вдосконаленню експлуатації блоку регенерації:

- переведення установок на використання триетиленгліколю замість діетиленгліколю;
- вдосконалення вакуумної системи;
- подачі віддувочного газу в ребойлер десорбційної колони і ємність-збірник регенерованого абсорбенту;
- використання подачі пентану в абсорбер і віддувочного газу в ребойлер десорбційної колони;
- використання схеми регенерації гліколю з ежекторами.

Згідно з інформацією наведеною в роботах [9, 13, 26, 28], перераховані способи вдосконалення процесу регенерації гліколю не дозволяють отримати регенерований абсорбент із залишковим вмістом води на рівні 0,5% мас.

Широко використовувана в даний час вакуумна схема регенерації насиченого водою гліколю при температурі низу десорбційної колони наближеної до температури термодеструкції відповідного абсорбенту обмежує можливість регулювання технологічних параметрів експлуатації абсорбера і погіршує техніко-економічні показники існуючих газових промислів [9, 13]. Це в основному пов'язано з погіршенням експлуатаційних показників регенерованого абсорбенту.

2.2. Аналіз впливу на якість абсорбційного осушення природного газу зміни технологічних параметрів експлуатації абсорбера

Згідно з інформацією, наведеною в роботах [10, 19] експлуатаційні показники установок абсорбційного осушення залежать від первинних і вторинних факторів. Первинні фактори - тиск, температура, склад сировинного газу і концентрація осушувача в регенерованому абсорбенті [33]. Ці фактори визначають вміст вологи природного газу до і після абсорбера [28]. До вторинних факторів відноситься ступінь насичення водою абсорбенту, ефективність роботи обладнання, наявність в газі забруднюючих домішок [34].

2.2.1 Аналіз впливу на ефективність осушення газу гліколями тиску

Згідно з інформацією наведеною в роботах [10] тиск в абсорбері в основному визначається значенням пластового тиску розроблюваного покладу. До певного моменту, коли пластовий тиск покладу вищий за проектний робочий тиск апарату, здійснюється дроселювання вхідного потоку на установку до робочого тиску в абсорбері [13, 33]. Далі, коли пластовий тиск покладу в процесі розробки стає нижчим оптимального

робочого тиску в абсорбері, починається плавне зниження робочого тиску в апараті [9, 32]. При певному тиску, який вже не забезпечує отримання необхідної точки роси по воді осушеного газу вводиться в експлуатацію дотисна установка, розташована перед абсорбером по ходу руху видобутого газу [13, 34].

Тиск в розроблюваному покладі, крім впливу на робочий тиск абсорбера, характеризує вологовміст видобутого природного газу [2, 9]. Зі зниженням пластового тиску покладу в ньому збільшується рівноважний вміст вологи. Внаслідок цього зростає і її кількість, що вилучається в абсорбері з газу.

При збереженні обсягу видобутку природного газу зі зниженням тиску процесу підвищується лінійна швидкість газу в апараті, що чинить негативний вплив на роботу установок абсорбційного осушення [26]. Зокрема, збільшується крапельне винесення рідини з вхідних сепараторів . Як правило, крапельна рідина містить мінеральні солі і механічні домішки [13]. Ці речовини поглинаються розчином гліколю і, накопичуючись в ньому, знижують його експлуатаційні властивості [9]. Також, з підвищенням швидкості проходження природним газом абсорбера збільшується значення крапельного виносу абсорбенту з висушеним газом в систему магістрального транспорту [14]. Експериментально встановлено, що значення крапельного виносу абсорбенту з висушеним газом обернено пропорційно значенням робочого тиску в апараті [9]. В даний час дана проблема компенсується підвищенням ефективності роботи фільтраційної секції абсорберів [9,32].

Значення тиску є основним чинником, що визначає металоємність абсорбера, питому витрату абсорбенту, що подається в абсорбер, витрату енергії на роботу циркуляційного насоса [2]. Як правило, установки абсорбційної осушки природного газу гліколями проектуються на робочий тиск 7,4 МПа [9]. У загальному вигляді вплив тиску на показники установки абсорбційної осушки природного газу гліколями, згідно з інформацією

наведеною в роботах [19], може описуватися даними представленими в таблиці 2.2.

Показники, наведені в таблиці 2.2, отримані при наступних вихідних даних:

- витрата природного газу 417 тис.м^3 / рік (10 млн.м^3 / добу);
- масова концентрація абсорбенту (діетиленгліколю) в регенерованому і насиченому розчинах абсорбенту 99,0% і 96,3% відповідно;
- температура контакту «газ – гліколь» 26 ^{0}C;
- точка роси по воді осушенного газу мінус 20 ^{O}C [9].

Таблиця 2.2 – Вплив тиску на показники установки абсорбційної осушки природного газу гліколями [9]

Назва показника	Значення показника при певному тиску в абсорбері, ктс / см^2				
	75	65	55	45	35
Кількість розчину абсорбенту, що циркулює в системі, кг / ч	6991	7740	8760	10233	12547
Кількість насиченого розчину абсорбенту, кг / ч	7215	7984	9031	10545	12923
Рівноважні втрати гліколю в блоці осушування газу, кг / год	0.68	0.74	0.85	1.04	1.31
Кількість газу дегазації, м^3 / год	36.32	35.30	32.40	31.02	28.26
Теплове навантаження блоку регенерації, тис.ккал / ч	379	419	474	554	679
Теплове навантаження холодильника, тис.ккал / год	169	187	211	246	302
Теплове навантаження рекуперативного теплообмінника, тис.ккал / ч	590	654	740	864	1060
Кількість газу, що відводиться з рефлюксної ємності, м^3 / год	3.22	3.60	4.11	4.83	5.96
Потужність насоса для перекачування регенерованого розчину абсорбенту, кВт	17.2	16.5	15.8	15.3	15.5

Згідно даних, наведених у таблиці 2.2, проведення осушення при високому тиску забезпечує при інших рівних умовах зниження витрат на

обробку газу, тому що зменшуються витрати енергії на рециркуляцію насиченого розчину абсорбенту та подачу регенерованого розчину абсорбенту в абсорбер [9].

При однакових значеннях концентрації гліколю в регенерованому і насиченому розчинах абсорбенту питома витрата гліколю знаходиться в практично лінійної залежності від кількості вологи, що вилучається з газу [13]. Одночасно з ростом питомої витрати гліколю збільшується також теплове навантаження випарника і повітряного холодильника, розрахункова (споживана) потужність насоса для перекачування регенерованого розчину гліколю [26]. Те ж стосується обсягів газу низького тиску, що відводяться з вивітрювача і рефлюксної ємності.

Зі зниженням тиску процесу потрібно глибше осушення природного газу з тим, щоб фактична точка роси по воді осушеного газу відповідала точці роси по воді осушеного газу [32]. Залежність між необхідною глибиною осушки природного газу та тиском процесу приведена на рисунку 2.1 [9].

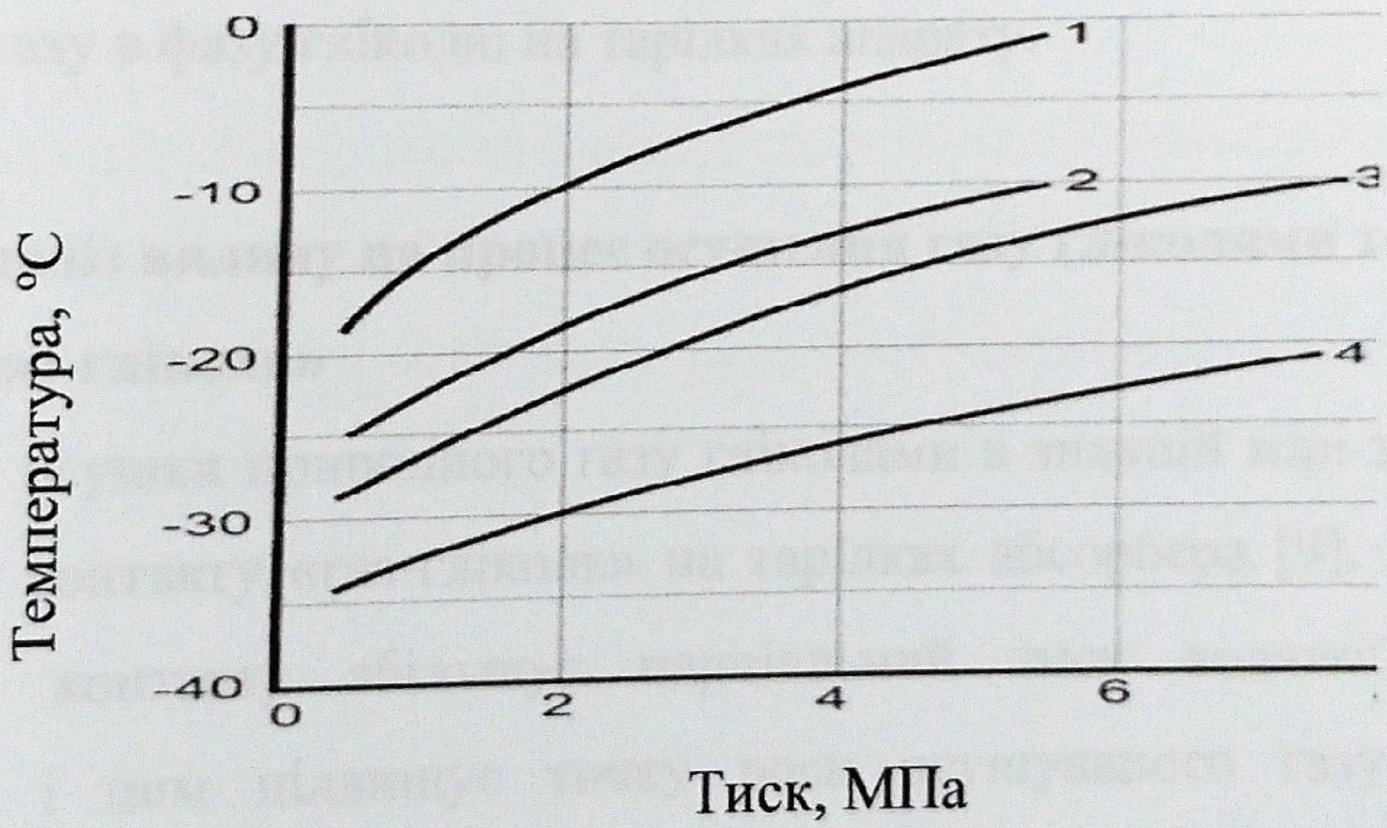


Рисунок 2.1 – Вплив вихідного пластового тиску природного газу на необхідну глибину осушення [9]. 1,2 - точка відліку для літнього та зимового режимів експлуатації абсорбера при P = 5.5МПа; 3,4 - точка відліку для літнього та зимового режимів експлуатації абсорбера при P = 7.5МПа.

Дані рис. 2.1 показують, що чим нижче тиск видобутого природного газу, тим більше його вплив на різницю точок роси газу. Слід зазначити, що

на установках абсорбційного осушення природного газу гліколями є дотисні компресорні перед входом видобувається природного газу в абсорбер. Їх введення в експлуатацію може забезпечувати підтримку тиску в абсорбері на постійному рівні.

В даний час їх введення в експлуатацію здійснюється не за технологічними потребами процесу, а при виникненні необхідності забезпечення нормального гідравлічного режиму роботи схеми Газозбірна мережа – установки абсорбції осушення природного газу – магістральний газопровід [14]. Ці два показники не завжди є взаємопов'язаними.

Наведена вище інформація щодо впливу тиску на процес абсорбційного осушення природного газу гліколями показує, що в роботах [4] здійснюється оцінка його впливу на енергетичні витрати установок і гідравлічний режим експлуатації системи «газозбірна мережа – установка абсорбції природного газу – магістральний газопровід». При цьому не приділяється належної уваги оцінці прямого впливу тиску в абсорбері на ефективність масопередачі води з видобутого газу в фазу гліколю на тарілках апарату.

2.2.2 Аналіз впливу на процес осушення газу гліколями температури контакту «газ-гліколь»

Ступінь осушки природного газу гліколями в значній мірі залежить від температури контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера [9]. Підвищення температури контакту збільшує парціальний тиск водяної пари над абсорбентом і цим підвищує точку роси осушуваного газу. Зниження температури контакту створює зворотний ефект. Температура контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера підбирається з урахуванням температури вхідного газу і температури регенерованого абсорбенту [34].

Температура вхідного газу визначається пластовою температурою і, в разі експлуатації дотисного комплексу перед абсорбером, температурою охолодження газового потоку в апаратах повітряного охолодження [10]. Температура видобутого газу визначає його потенційний вологовміст [26].

Чим нижче значення даної температури, тим нижче потенційний вологовміст. Температура регенерованого абсорбенту, що подається в абсорбер, визначає гігроскопічні властивості гліколю [34]. Це є основним параметром, що впливає на в'язкість використовуваного гліколю.

Верхня межа температури регенерованого абсорбенту, що подається в абсорбер, обмежується допустимою величиною втрат гліколю від випаровування - практично вона становить близько 38 ^{o}C [9]. Нижня межа обмежується зниженням вологопоглинаючої здатності гліколей в результаті підвищення його в'язкості [2]. Мінімальна температура регенерованого абсорбенту, що подається в абсорбер, знаходиться на рівні 5-10 ^{o}C [1]. При цій температурі абсорбенту досягається найбільша депресія по точці роси по воді осушуваного газу внаслідок того, що гліколи володіють в'язкістю, що забезпечує найкращу гігроскопічність [2]. При цьому в'язкості гліколей знаходиться на рівні 80-90 сПз [23]. При збільшенні в'язкості розчинів вище цього значення знижується інтенсивність процесу масопередачі води між газом і абсорбентом, внаслідок того, що не досягається рівноважний стан [2].

Температура регенерованого абсорбенту на вході в абсорбер не повинна перевищувати температуру газового потоку більше ніж на 6-8 ^{o}C, так як це призводить до збільшення його втрат [32]. Якщо температура гліколю нижче температури газового потоку, то відбувається охолодження газу і конденсація частини важких вуглеводнів, що в свою чергу може привести до піноутворення абсорбенту та, як наслідок, до захлинання тарілок, збільшення перепаду тиску в абсорбційній колоні [11].

Також при виборі температури контакту необхідно враховувати, що за рахунок поглинання води і метанолу з газової фази відбувається зниження в'язкості розчину гліколю [1, 9].

Отже, температура контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера на установках підтримується в діапазоні 10-40 ^{o}C [26]. Вона визначається вмістом вологи у газі, що надходить в абсорбер, концентрацією використовуваного регенерованого абсорбенту, робочим тиском абсорбера і

ефективністю роботи апаратів повітряного охолодження вхідного газу [35]. У більшості випадків на промислах температуру контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера намагаються підтримувати на рівні наближеному до нижнього допустимого значення [9]. Це забезпечує можливість використання менш концентрованих розчинів регенерованого гліколю і знижену кратність циркуляції абсорбенту в системі осушення [13].

На підставі вивчення залежності в'язкості розчинів гликолей від температури сформована емпірична залежність між температурою контакту і оптимальною концентрацією розчинів діетиленгліколю і триетиленгліколю, наведена на рис. 2.2 [4].

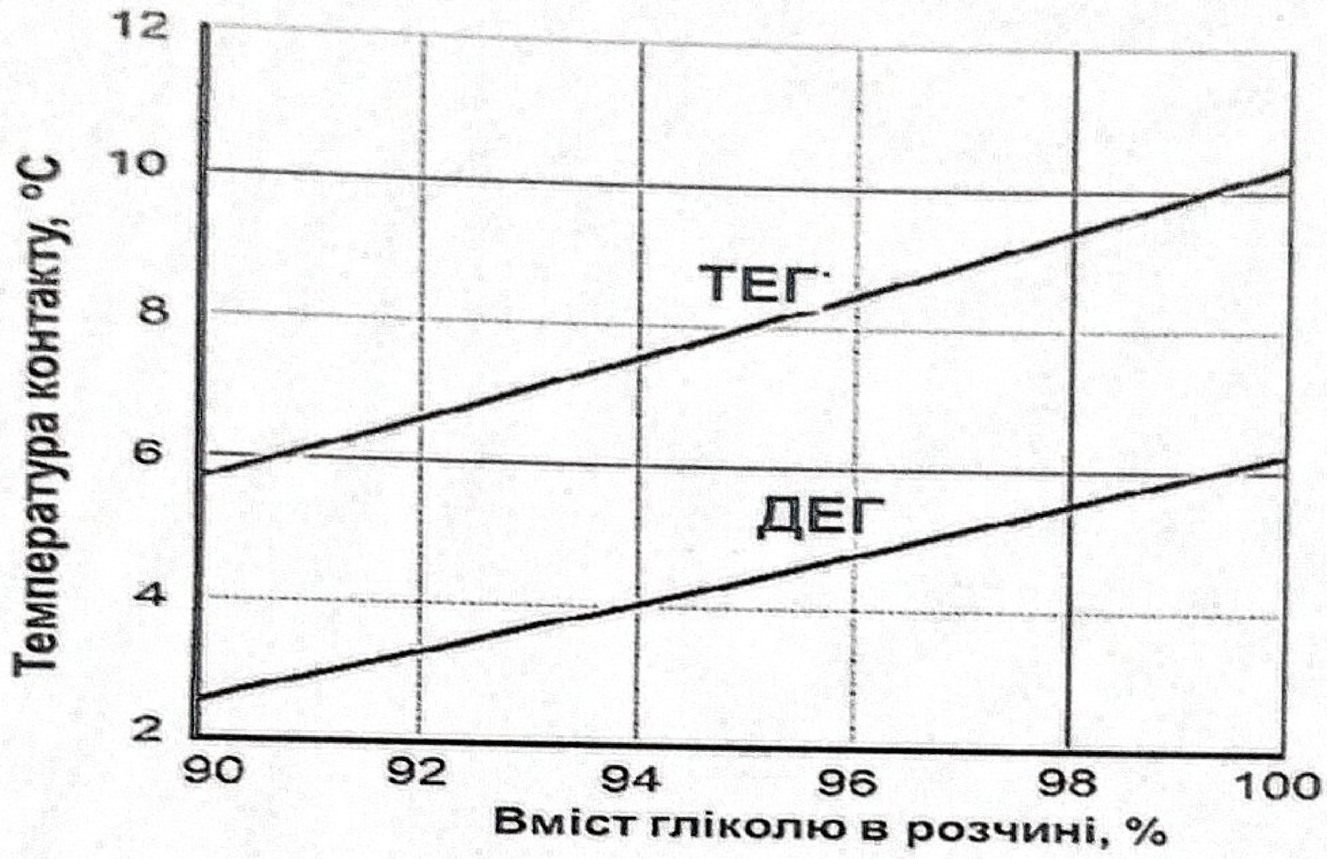


Рисунок 2.2. Залежність оптимальної температури контакту «газ-абсорбент» на тарілках абсорбера від концентрації водних розчинів діетиленгліколю і триетиленгліколю [4]

На рис. 2.3 приведено приклад залежності рівноважної точки роси по воді осушеного природного газу від температури контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера при використанні в якості абсорбенту діетиленгліколю [1]. У роботі [9] наведені дані впливу температури контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера на експлуатаційні показники установки. Дана інформація представлена в таблиці 1.5.

Показники, наведені в таблиці 1.5, отримані при наступних вихідних даних:

- витрата природного газу 417 тис.м^3 / рік (10 млн.м^3 / добу);

- масова концентрація абсорбенту (дієтиленгліколю) в регенерованому і насиченому розчинах абсорбенту 99,0% і 96,3% відповідно;

- робочий тиск в абсорбері 7,5 МПа;

- точка роси по воді осушеного газу мінус 20 °С [9].

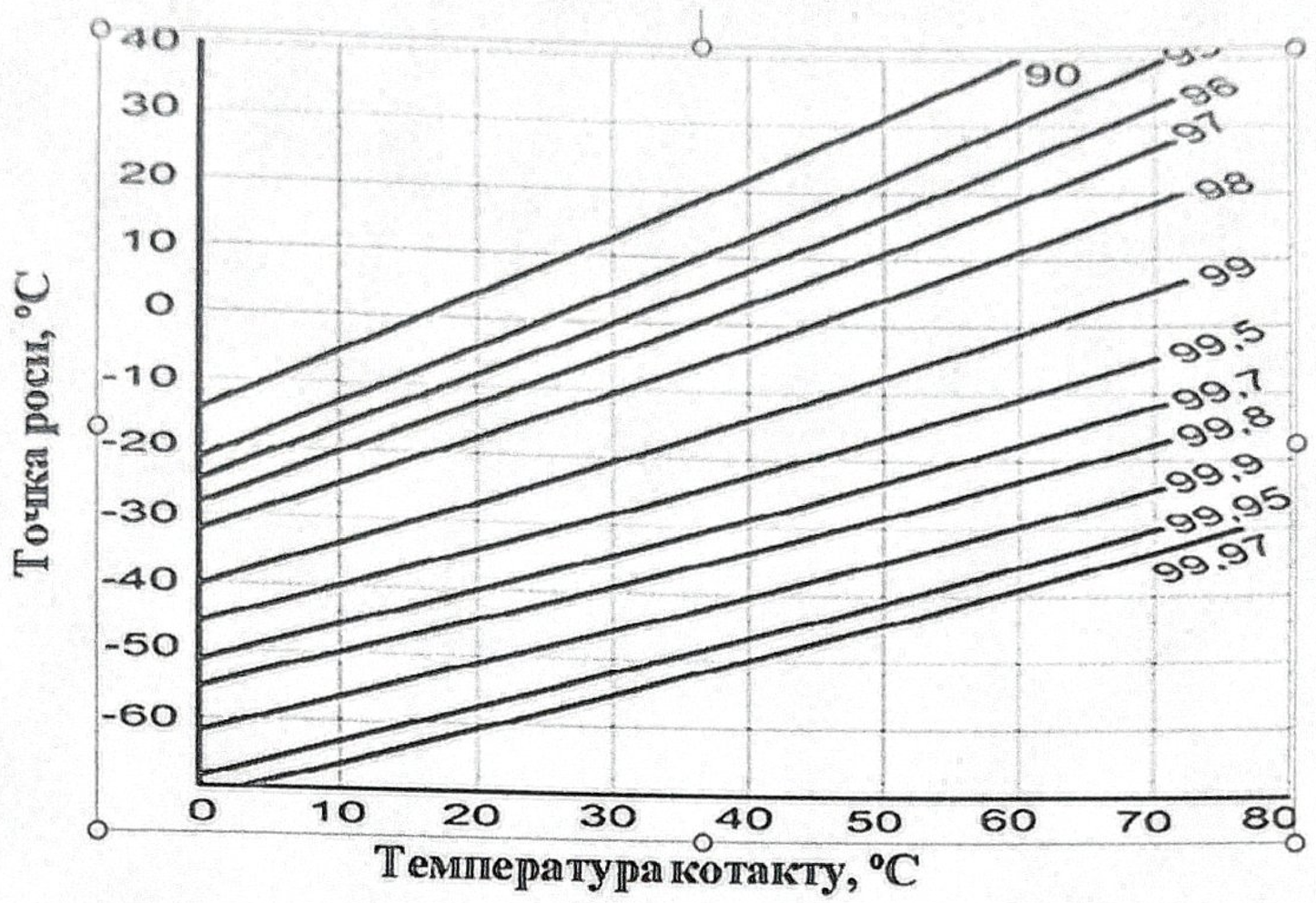


Рисунок 2.3 – Залежність рівноважної точки роси по воді осушеного природного газу від температури контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера при використанні в якості абсорбенту діетиленгліколю [1]

Із таблиці 2.3 випливає, що зі зниженням температури зменшується кількість вологи вилученої з видобутого газу при його осушенні для забезпечення необхідної точки роси по воді. Відповідно знижується і питома витрата регенерованого абсорбенту, що подається в абсорбер. Це в свою чергу, призводить до зменшення загального обсягу розчиненого в абсорбенту природного газу. Завдяки цьому поліпшується екологічна характеристика об'єкта, так як зменшується обсяг газів, що відводиться з вивітрювача і рефлюксної ємності. Зі зниженням температури контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера зменшуються і втрати гліколю з висушеним газом. Зниження температури контакту «газ-гліколь» призводить також до скорочення витрат тепла на роботу блоку регенерації, так як зменшується кількість води, що вилучається з газу. В цілому вплив зниження температури

контакту на показники роботи установки аналогічний впливу підвищення тиску осушення газу гліколями.

Таблиця 2.3 – Вплив температури контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера на показники установки абсорбційної осушки газу [9]

Найменування показника	Значення показника при певній температурі контакту «газ-гліколь», °С				
	30	26	22	18	14
Кількість розчину абсорбенту, що циркулює в системі, кг / ч	8753	6991	6678	4408	3486
Кількість насиченого розчину абсорбенту, кг / ч	9032	7215	5758	4552	3600
Рівноважні втрати гліколю в блоці осушування газу, кг / год	0.95	0.67	0.39	0.23	0.18
Кількість газу дегазації, $м^3$ / год	43.70	36.30	30.10	25.10	21.10
Теплове навантаження блоку регенерації, тис. ккал / ч	474	379	303	240	190
Теплове навантаження холодильника, тис.ккал / ч	211	169	135	107	85
Теплове навантаження рекуперативного теплообмінника, тис. ккал / ч	739	590	471	372	294
Умовна продуктивність установки, $м^3$ / год	3.89	3.22	2.67	2.12	1.64
Потужність насоса для перекачування регенерованого розчину абсорбенту, кВт	21.6	17.2	13.8	10.9	8.6
Кількість рефлюксної рідини, кг / год	249	200	160	128	102

2.2.3. Аналіз впливу на абсорбційне осушення концентрації гліколю

Найбільший вплив на величину депресії точки роси по воді осушеного газу має концентрація гліколю в регенерованому абсорбенті, який подається в абсорбер [4]. Концентрація гліколю справляє визначальний вплив на його гігроскопічність [1]. Даний параметр характеризує потенційно досяжну в'язкість абсорбенту при певній температурі контакту «газ-абсорбент» на тарілках абсорбера.

В'язкість водних розчинів гліколів прямо пропорційна тиску і концентрації гліколю і обернено пропорційна температурі. Також вона залежить від типу використовуваного гліколю [1]. На рис 2.4 наведена

залежність в'язкості водних розчинів гліколів від концентрації в них гліколю при різних значеннях температури [1].

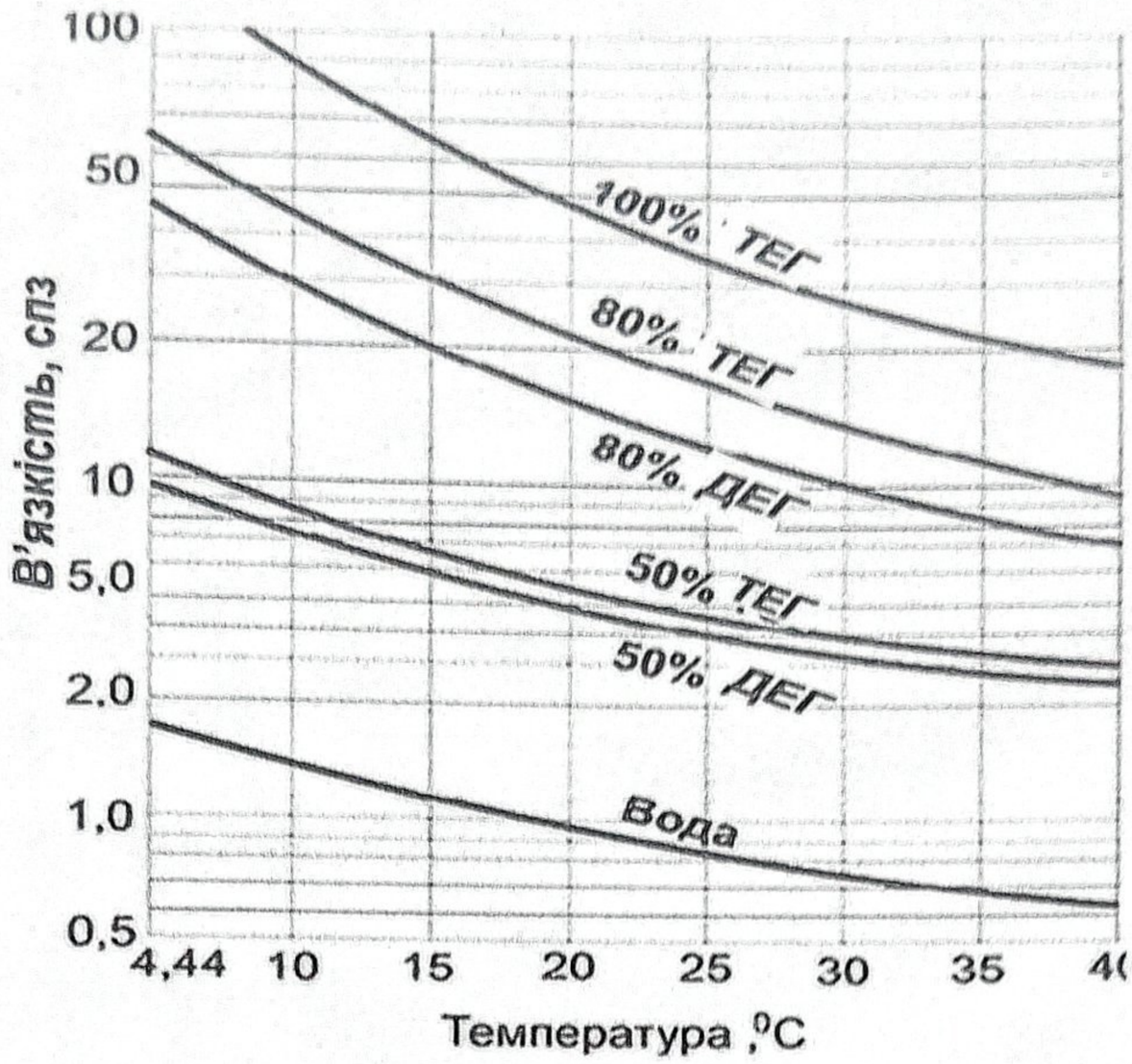


Рисунок 2.4 – Залежність в'язкості водних розчинів діетиленгліколю і триетиленгліколю від їх концентрації при різній температурі [2]

Згідно рис. 2.4, різниця в в'язкості між чистими гліколями і водою складає близько 49 сПз, тому від залишкового вмісту води в регенерованому абсорбенту в значній мірі залежить його в'язкість, яка є визначальним фактором при проведенні процесу абсорбції [36]. Різниця значень в'язкості водних розчинів діетиленгліколю і триетиленгліколю при однаковому залишковому вмісті в них води збільшується при підвищенні концентрації відповідних гліколей [23]. При концентрації вище 80% різниця в в'язкості водних розчинів діетиленгліколю і триетиленгліколю досягає значень більше 5 сПз [23]. На підставі цього випливає, що краще в якості абсорбенту використовувати водні розчини триетиленгліколю так, як вони будуть мати більшу гігроскопічність [2].

В таблиці 2.4 наведені дані з роботи [19] по точці роси по воді осушеного газу від якості регенерації абсорбенту при різних температурах контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера.

Таблиця 2.4 – Точки роси по воді осушеного газу при використанні водних розчинів гліколів різної концентрації залежно від температури контакту

Температура контакту, ^{0}C	Значення досяжної рівноважної точки роси по воді осушенного газу при використанні водних розчинів гліколів залежно від концентрації, % мас.					
	98.0		99.0		99.5	
	ДЕГ	ТЕГ	ДЕГ	ТЕГ	ДЕГ	ТЕГ
5	- 24.0	- 31.5	- 31.7	- 38.0	- 36.0	- 44.0
10	- 20.6	- 27.1	- 28.5	- 35.3	- 34.5	- 41.7
20	- 14.4	- 20.0	- 21.7	- 28.4	- 27.8	- 35.0
30	- 6.2	- 13.3	-15.2	- 22.5	- 21.7	- 27.8
35	- 2.4	- 8.0	- 11.5	- 18.5	- 18.8	- 25.1
40	+ 0.7	- 5.0	- 9.2	- 15.8	- 15.8	- 23.0

Продовження табл. 2.4

Температура контакту, ^{0}C	Значення досяжної рівноважної точки роси по воді осушенного газу при використанні водних розчинів гліколів залежно від концентрації, % мас.	
	99.9	99.99
	ТЕГ	ТЕГ
25	- 47.0	- 70.0
30	- 45.0	- 67.0
35	- 42.5	- 65.0
40	- 39.0	- 62.0

Дані таблиці 2.4 показують, що при певній температурі контакту «газ-абсорбент» на тарілках абсорбера точка роси по воді осушеного газу значно збільшується при скороченні залишкового вмісту води в регенерованому абсорбенті. Також можна зробити висновок, що поліпшення ефективності осушення природного газу гліколями може досягатися переведенням установок з використання діетиленгліколя на триетиленгліколь [28]. Дані таблиці 2.4 підтверджують доцільність мінімізації залишкового вмісту води в регенерованому абсорбенті.

2.2.4. Впливу на абсорбційне осушення кратності циркуляції гліколю

Кратність циркуляції абсорбенту в системі осушення природного газу гліколями є основним параметром, який в умовах проведення процесу може вільно змінюватися в широкому діапазоні [26, 34]. Це основний параметр, яким за інших постійних технологічних параметрів експлуатації абсорбера здійснюється регулювання необхідної точки роси по воді осушуваного газу [32, 34].

Кратність циркуляції абсорбенту в системі залежить від раніше розглянутих технологічних параметрів роботи абсорбера [13]. З даних щодо впливу тиску і температури на процес, наведених в таблицях 2.3 і 2.4, видно, що при зниженні тиску в абсорбері в два рази потрібне підвищення кратності циркуляції абсорбенту більш ніж в два рази [19]. А при зниженні температури контакту «газ-гліколь» на тарілках абсорбера з 30 °С до 14 °С кратність циркуляції абсорбенту в системі може бути знижена в два рази без втрати якості осушки природного газу [4].

У загальному вигляді вплив кратності циркуляції абсорбенту в системі осушення природного газу гліколями на досяжність точку роси по воді при певній залишкової концентрації води в регенерованому абсорбенту наведено на рис. 2.5 [1].

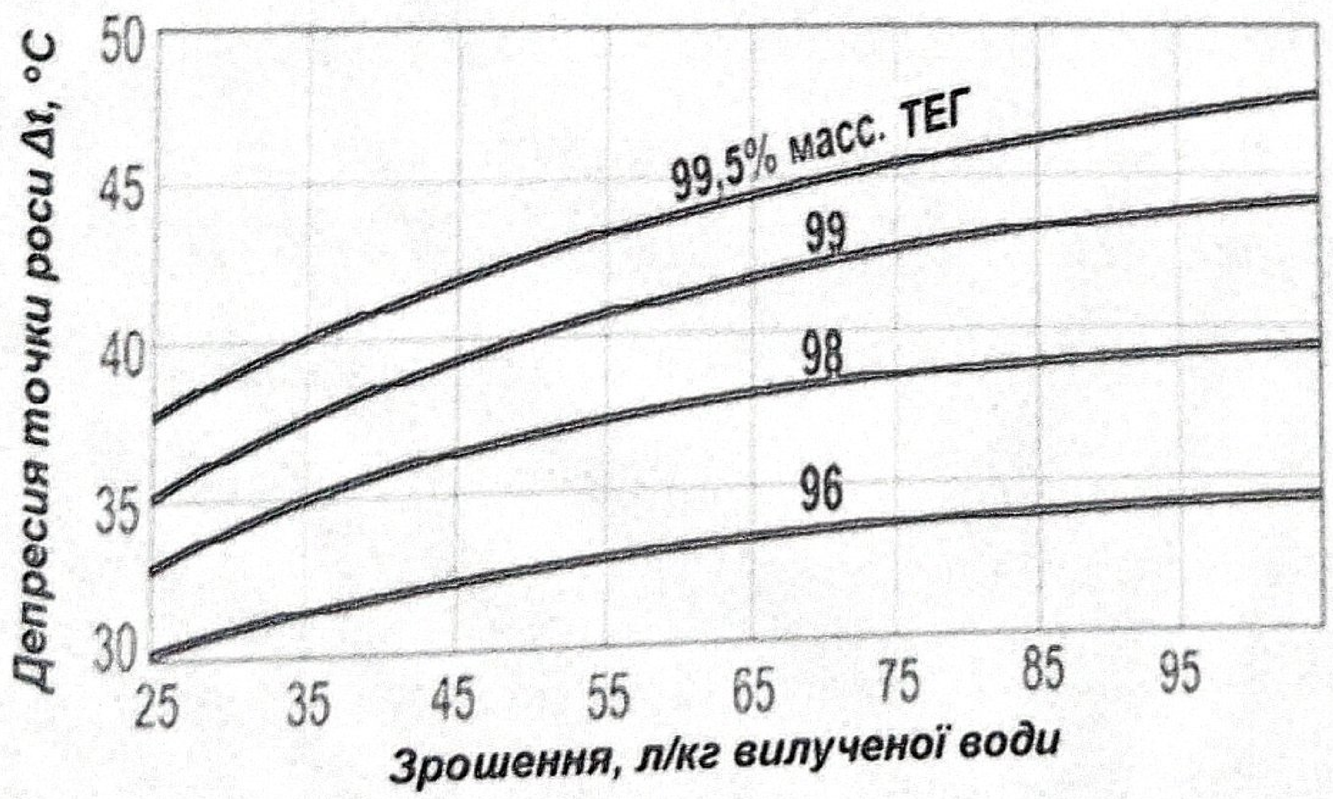


Рисунок 2.5 – Вплив кратності циркуляції абсорбенту в системі осушення природного газу гліколями на депресію точки роси по воді при певній залишкової концентрації води в регенерованому абсорбенті [1]

Дані рис. 2.5 показують, що вплив кратності циркуляції абсорбенту в системі абсорбції на глибину осушення природного газу зменшується при підвищенні даного параметра і при певному значенні приходить до слабкого прояву [1]. Значна частина абсорбційних установок осушення природного газу гліколями в даний час експлуатується при кратності циркуляції абсорбенту в діапазоні 10-35 л / кг вилученої води [9].

2.3. Азеотропна регенерація гліколю

Природний газ, що видобувається містить вологу, яка негативно позначається на процесах переробки і транспорту, зокрема, деякі вуглеводні у присутності води здатні утворювати відкладення гідратів, які призводять до зменшення пропускного перетину трубопроводів і арматури, що може, в разі повного перекриття перетину, викликати аварійну ситуацію.

Більшість родовищ України знаходяться на стадії падаючого видобутку. Для забезпечення необхідної точки роси по воді осушеного газу на установках абсорбційного осушення є достатнім використання регенерованого абсорбенту з вмістом гліколю на рівні 99,0% (мас.). Тому на газових промислах набули поширення атмосферна і вакуумна схеми регенерації насиченого водою гліколю. Однак при входженні газових родовищ в період пізньої стадії експлуатації, існуючі технологічні схеми установок абсорбційної осушки природного газу гліколями не зможуть забезпечити необхідну якість підготовки газу при збереженні прийнятних показників ефективності їх експлуатації. Згідно з інформацією наведеною в літературі, для ефективної роботи газових промислів в період пізньої стадії експлуатації родовищ повинна використовуватися азеотропна схема регенерації гліколю, яка забезпечить отримання регенерованого абсорбенту із залишковим вмістом води на рівні 0,1%.

Поставлена задача може бути вирішена шляхом переведення блоків регенерації гліколів на азеотропну перегонку. Глибока регенерація гликолей здійснюється в процесі азеотропної ректифікації. При цьому способі для збільшення відносної летючості води в систему додають спеціальні реагенти - азеотропоутворюючі речовини. Даний спосіб регенерації забезпечує досягнення концентрації гліколю в регенерованому абсорбенті на рівні не менше 99,5% мас. і зниження температури десорбції води [20, 52]. Величина зниження температури процесу десорбції води визначається властивостями застосовуваного в якості азеотропного агента речовини. В даний час найбільш відомий спосіб азеотропної регенерації абсорбенту із застосуванням в якості азеотропоутворюючого агента ізооктану (процес Дрізо) [53] і толуолу (процес Колдфінгер) [54].

Азеотропна технологія передбачає використання додаткових азеотропних агентів. Світова практика показує, що технологія має істотну перевагу перед іншими, так як дозволяє досягати найвищої концентрації регенерованого гліколю. Даний аргумент може бути вирішальним, враховуючи зростаючі проблеми в осушенні газу на пізній стадії експлуатації родовищ в умовах падаючого видобутку.

Азеотропні суміші є рідкими сумішами, які характеризуються рівністю складів рівноважних рідкої і парової фаз. При їх перегонці утворюється конденсат того ж складу, що і вихідний розчин, тому азеотропні суміші називаються також нероздільно киплячими. Наявність азеотропних сумішей істотно ускладнює їх розділення і вимагає застосування спеціальних методів регенерації.

При реалізації блоку регенерації насиченого водою гліколю з використанням схеми азеотропної перегонки вибір оптимального азеотропного агента відіграє ключову роль в роботі установки.

Розділяючі агенти, які використовуються в процесах азеотропної ректифікації, повинні:

– змінювати відносну летючість компонентів заданої суміші в бажаному напрямку;

– легко регенеруватися з сумішей з компонентами системи, що піддається поділу;

– бути безпечними в обігу, доступними і по можливості дешевими;

– повинні вступати в хімічну реакцію з компонентами заданої системи;

– мати відносно низький тиск насичених парів;

– практично не розчиняться в гліколь;

– мати високу активність при добуванні води;

– мати низьку теплоту пароутворення.

Азеотропна ректифікація розчинів гліколей, насичених вологою, проводиться шляхом додавання у випарник азеотропного агента (толуолу, бензолу, ксилолу або іншу речовини, що утворюють позитивні азеотропні суміші з вологою, яка присутня в гліколі) (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Основні властивості деяких азеотропних агентів

Найменування	Формула	M	ρ, кг/л	V	E, мл/100 л
Бензол	C_6H_6	78,12	0,8790	80,1	0,082 (22^{0}C)
Толуол	$C_6H_5CH_3$	92,14	0,8716	110,6	0,057 (16^{0}C)
Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_{12}$	106,17	0,8802	114,4	0,030 (15^{0}C)
E – розчинність у воді при тискові 0,1 МПа.					

Процес дозволяє довести концентрацію гліколю до 99.99% (мас.) І вище, а вміст вологи в осушеному газі – до 1-5 мг/л. Процес азеотропной регенерації гліколів протікає за наступною схемою (рис. 2.6). Насичений розчин осушувача, виведений з абсорбера в рекуперативний теплообмінник Т-1, подається на регенерацію в колону К-11.

У цю ж колону нижче введення насиченого абсорбенту подається азеотропна агент. Новоутворена суміш парів поглиненого компонента – води і азеотропного агента охолоджується в холодильнику Х-1, конденсується і надходить для поділу в сепаратор Е-1. Обсяг сепаратора повинен

забезпечувати ефективне розділення суміші. Вміст азеотропного агента у відділеній воді не повинен перевищувати 100 мг / л.

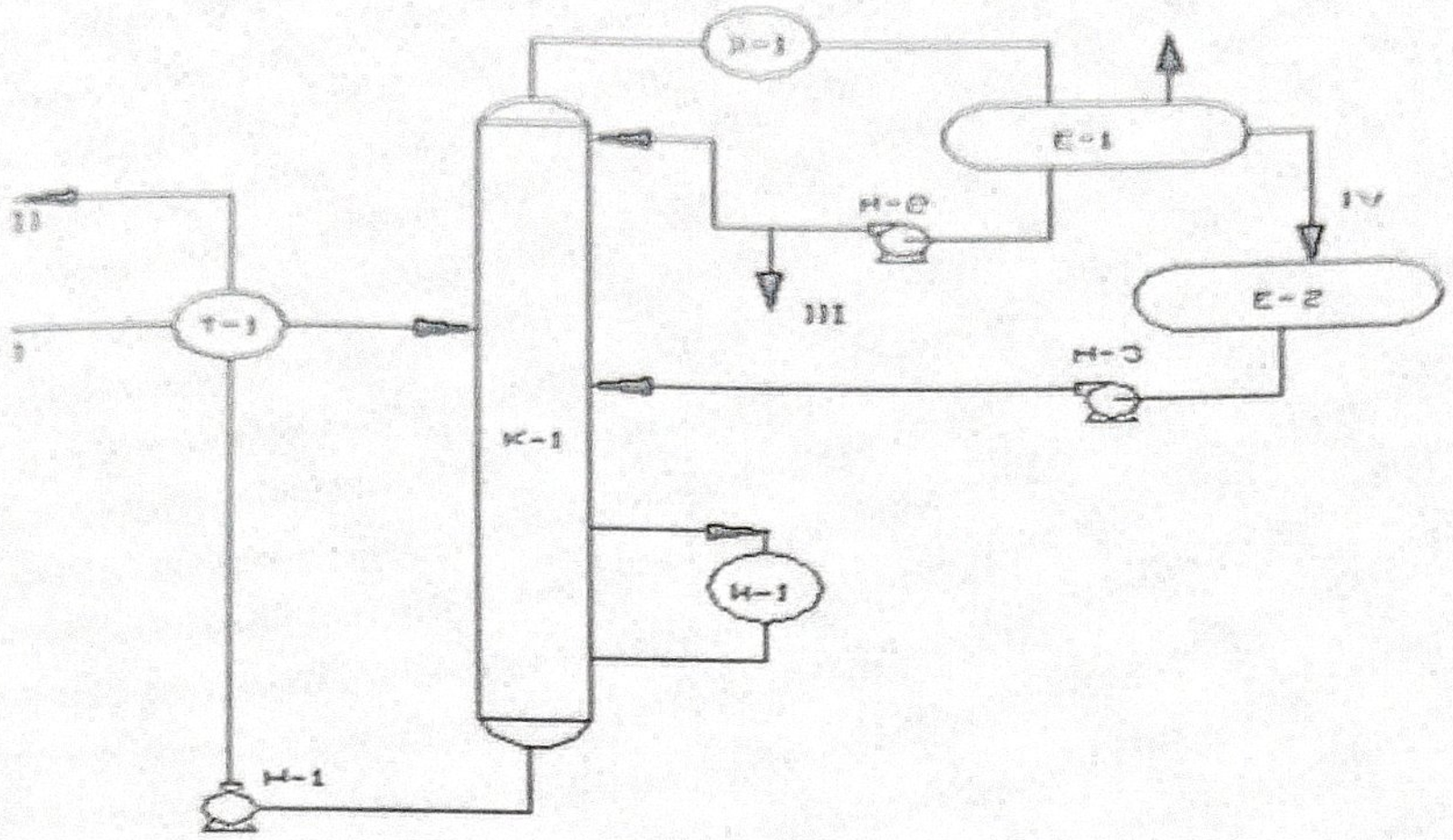


Рисунок 2.6 – Принципова технологічна схема блоку регенерації по азеотропному способу: К-1 – десорбер; І-1 – випарник; Е-1 – рефлюксна ємність; Е-2 – буферна ємність; Н-1, Н-2, Н-3 – насоси; І-насичений розчин гліколю; ІІ – регенерований розчин гліколю; ІІІ – вода; IV – азеотропний компонент

Найбільш відомий спосіб азеотропної регенерації гліколів із застосуванням в якості азеотропного агента ізооктану є процес Дрізо. Процес Дрізо або азеотропна ректифікація це глибока регенерація гліколю, яка здійснюється шляхом додавання у випарник азеотропного агента з температурою кипіння від 70 °С до 110 °С, що утворює позитивну азеотропну суміш з вологою, розчиненою в ДЕГ і дозволяє довести масову частку регенерованого розчину до 99,99%. Схему установки наведено на рисунку 2.7.

Регенерований розчин гліколю подається на верх абсорбера 1, де він контактує з вологим газом, що надходять в низ апарату. Осушений газ відводиться з абсорбера зверху. Вологий гліколь виводиться з низу абсорбера і проходить сепаратор 6, підігрівається в теплообміннику 3 і через фільтр 9 надходить в десорбер 4.

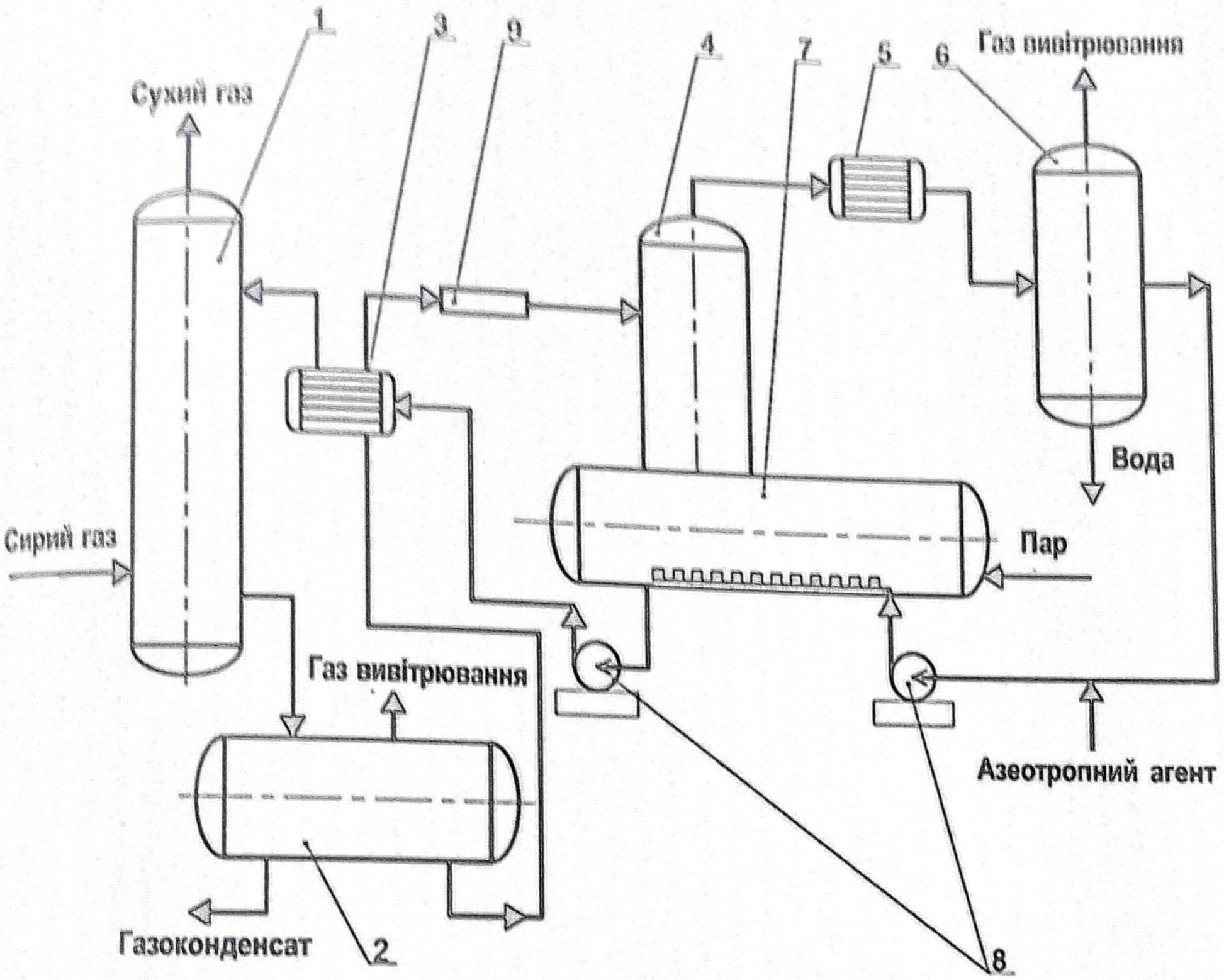


Рисунок 2.7 – Схема регенерації ДЕГ азеотропною ректифікацією: 1 – абсорбер; 2 – трифазний сепаратор; 3 – теплообмінник; 4 – десорбер; 5 – кондесатор; 6 – сепаратор; 7 – випарник; 8 – насос; 9 – фільтр

Фільтр патронного типу, заповнений активованим вугіллям, призначений для видалення смол. Число теоретичних тарілок в десорбері залежить від вологості гліколю. Зазвичай достатньо чотирьох теоретичних тарілок. Температура в десорбері 160 ° С, при цьому гліколь регенерується до вмісту вологи 1,4% (мас.). Стікаючи, він контактує з азеотропним агентом, що подається насосом 5 у випарник 7. Десорбер працює в режимі, близькому до ізотермічного, тому він повинен бути добре ізольований або обладнаний паровим кожухом [5]. Введений компонент утворює азеотропну суміш з водою, яка відводиться з верху десорбера. Після конденсатора суміш розділяється в сепараторі: вода відводиться на очисні споруди, а азеотропний агент насосом 8 подається у випарник 7. Об'єм сепаратора повинен

забезпечувати якісне розділення суміші «конденсат ізооктану – вода». Регенерований розчин гліколю охолоджується і повертається в систему. Процес Дрізо має замкнутий цикл по вуглеводням. Однак в десорбованій воді містяться сліди гліколю і вуглеводнів, і вона потребує додаткової очистки [5]. Азеотропний агент направляється в буферну ємність Е-2, звідти насосом Н-3 подається в десорбер. Регенерований розчин гліколю відводиться з низу десорбера. Результати застосування процесу по схемі Дрізо наведені в табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Показники процесу Дрізо

Номер досліду	Співвідношення витрати	Температура у випарнику, ^{0}C	Масова концентрація гликолю в розчині, %	
			насиченого	регенерованого
1	0	178,3	92,9	97,3
2	0,2	178.3	93,5	98,8
3	0,2	193,3	89,2	98,7
4	0,3	193,3	93,5	98,7
5	0	196,2	94,2	98,4
6	0,8	193,3	95,1	99,2
7	1,6	193,3	95,3	99,5
8	1,1	196,2	95,3	99,7
9	2,6	194,4	95,3	99,8
10	1,8	210,6	95,3	99,9

Запропоновано також спосіб застосування в якості азеотропоутворюючого агента петролейного ефіру (фракція 70-100^{0}C) [55]. При використанні кожного з перерахованих речовин в якості азеотропного агента відбувається зниження температури десорбції води (для ізооктану до 78-80^{0}C, для толуолу до 84^{0}C, для петролейного ефіру (70 - 100^{0}C до 74-92^{0}C). До недоліків у використанні речовин у якості азеотропного агентів при азеотропній відгонці води з гліколю відноситься те, що застосовувані речовини є цінними компонентами моторних палив (ізооктан), розчинні в гліколі (толуол), мають змінний склад (петролейний ефір 70-100^{0}C). Тому для широкого промислового впровадження азеотропної перегонки при

регенерації абсорбенту потрібно вирішення питання підбору відповідного агента. При цьому повинні братися до уваги такі його характеристики: температура кипіння; температура кипіння азеотропної суміші вуглеводень-вода; розчинність в гліколіз.

Збільшення кількості доданого азеотропного агента (наприклад толуолу) призводить до підвищення концентрації регенерованого гліколю. Але при цьому одночасно зростає витрата енергії на процес. Теоретична витрата толуолу в 4 рази більше кількості вилученої з насиченого розчину гліколю води. З наведених у табл. 2.6 даних видно, що добавка 1,8 обсягу толуолу від теоретично необхідної кількості для азеотропної ректифікації дозволяє при температурі низу десорбера 210 ^{0}С отримати ТЕГ 99,9% -ної концентрації. Процес азеотропної регенерації ефективний для концентрування розчинів гліколей, що містять від 2 до 6% води. При вмісті води в великих кількостях процес стає невигідним через значну енергоємність.

Втрати толуолу на установці невеликі, що пояснюється його низькою розчинністю у воді. Процес Дрізо вимагає додаткового обладнання: ємностей, насосів і т д. Крім того, застосування азеотропного агента створює підвищену токсичність викидів, так як він розчиняється в виділеній воді, а також створює певні труднощі, пов'язані з його транспортуванням і зберіганням.

Для забезпечення надійної експлуатації установки необхідно ретельно видаляти з розчину ненасичені вуглеводні, що досягається застосуванням трифазних сепараторів і фільтруванням всього циркулюючого розчину через активоване вугілля. Слід зазначити, що наявність газоконденсату, виділеного з газу при абсорбції, в десорбованій воді викличе розбавлення азеотропного компонента важкими фракціями. Тому забезпечення постійного фракційного складу азеотропного компонента вимагає додаткових технологічних операцій і відповідного обладнання.

2.4. Вибір азеотропного агента

Серед значної кількості досліджених речовин вимог у найбільшій мірі задовольняє ізооктан. Фізико-хімічні властивості изооктану (2,2,4-триметилпентан) наведені в таблиці 2.7. Азеотропний агент повинен забезпечувати мінімальну температуру кипіння азеотропної суміші з водою. Для скорочення його втрат при відділенні від води в рефлюксній ємності десорбера температура кипіння агента повинна бути не нижче 40 °С [56]. Тому при виборі азеотропного агента для процесу азеотропного відгону води з насиченого гліколю слід розглядати вуглеводні з числом атомів вуглецю не менше шести. Як азеотропоутворюючий агент внаслідок розчинності в воді недоцільно використання ароматичних вуглеводнів через їх високу токсичність. Вуглеводні алканового ряду з числом атомів вуглецю C_6-C_9 є або цінними компонентами моторних палив, або сировиною процесів їх отримання. Таким чином, має сенс розглядати використання в якості азеотропного агента вуглеводневий конденсат або його фракції з температурою кипіння від 70 °С до 110 °С [56].

Таблиця 2.7 – Фізико-хімічні властивості ізооктану

Молекулярна маса	114,2
Шільність, кг/м^3	703
Теплоємність, кДж/(кг·К)	2,3
Теплота пароутворення, кДж/К	272,5
Тиск насичених парів при 21°С, кПа	6,4
Температура, °С	
кристалізації	- 166
кипіння	99,2
спалаху	- 12
самозагорання	420
Межі вибуховості, %	1,10 – 6,0

Дослідно-промислові випробування регенерації гліколю азеотропною ректифікацією на промисловій установці з вогневим підігрівом показали

можливість підвищення концентрації дістиленгліколю з 97,0-98,5% до 99,5-99,8% (мас.) при температурі в випарнику, що дорівнює 125-145 ° С. У якості азеотропного компонента застосовувалася фракція газоконденсату Шебелинського родовища щільністю при 20 °С 718 кг / м^3. Склад газоконденсату представлений в таблиці 2.8.

Типовий блок регенерації був дообладнаний конденсатором для конденсації пари азеотропної суміші і фазовим роздільником. Азеотропний компонент нагрівався до 50 °С і подавався по перфорованої трубці під топкову камеру вогневого підігрівача. Втрати гліколю з конденсаційною водою становили не більше 0,1% (мас.) від кількості циркулюючого розчину.

Таблиця 2.8 –Склад газоконденсату Шебелинського родовища

Найменування	Значення
Фракційний склад,°С	
початок кипіння	74
10% (об.)	86
50% (об.)	109
90% (об.)	121
кінець кипіння	130
Залишок, %(об.)	2
Груповий склад, %(мас.)	
парафінові вуглеводні	88,03
нафтенові вуглеводні	10,86
ароматичні вуглеводні	1,11

Доцільність переведення блоків регенерації гліколю зі схем атмосферної і вакуумної перегонки на схему азеотропної перегонки ДЕГ на установках осушення газу підтверджується наступними аргументами:

- метод азеотропної регенерації ДЕГ дозволить підвищити його масову частку до 99,5%;

- знизити деструкцію ДЕГ в результаті термічного перегріву в змійовику печі за рахунок зниження температури нагріву до 140-160 °С;

- знизити корозію внутрішніх елементів технологічного обладнання і трубопроводів за рахунок зниження температури нагріву;

- зменшення температури регенерації ДЕГ, що дозволяє знизити обсяг споживання паливного газу;

- відмова від вакуумних насосів знизить і оптимізує енергетичні витрати УКПГ в період зменшення видобутку газу.

Модернізація установок регенерації, шляхом переводу блоків регенерації гліколю на схему азеотропної перегонки, спрямована на підвищення ефективності роботи десорбційної колони, тобто на скорочення залишкового вмісту води в регенерованому абсорбенті та забезпечення проведення процесу при більш низькій температурі.

Таким чином, азеотропна регенерація дозволяє знизити температуру нагрівання гліколю, тим самим зменшити його втрати внаслідок термічної деструкції. А також робить можливим зниження експлуатаційних витрат на закупівлю гліколю, скорочує витрату паливного газу на підігрів абсорбенту та підвищує надійність обладнання блока регенерації.

2.5. Показники якості регенерації насиченого гліколю

У таблиці 2.9 представлені зведені результати моделювання, отримані по схемі азеотропної регенерації діетиленгліколю з різними технологічними параметрами. За результатами моделювання, при температурі 164 °С досягається ступінь регенерації гліколю порядку 99,99% (мас.). Можна знизити температуру процесу регенерації до 145 °С, при цьому, не сильно втрачаючи ступінь регенерації. При даній температурі вийде ступінь регенерації рівна 99,91% (мас.). Також знизиться і винесення гліколю, через те що температура стала нижче температури деструкції. Щоб компенсувати втрачений відсоток регенерації можна збільшити витрату азеотропа. Норму

витрату азеотропну визначається із залежності зміни ступеня регенерації гліколю від молярної витрати ізооктану (рис. 2.8).

Таблиця 2.9 – Результати моделювання технологічних показників азеотропної регенерації діетиленгліколю

Метод регенерації	Азеотропна ізооктан	Азеотропна ізооктан	Азеотропна ізооктан
Вміст ДЕГ до регенерації, % мас.	96	96	96
Температура ребойлера, °С	164	145	145
Тиск, кПа	100	100	100
Молярна витрата ізооктану, кмоль/год	140	140	160
Вміст ДЕГ після вгенерації, % мас.	99,99	99.91	99,99
Винесення, кг\год	6,15	6,05	5,99

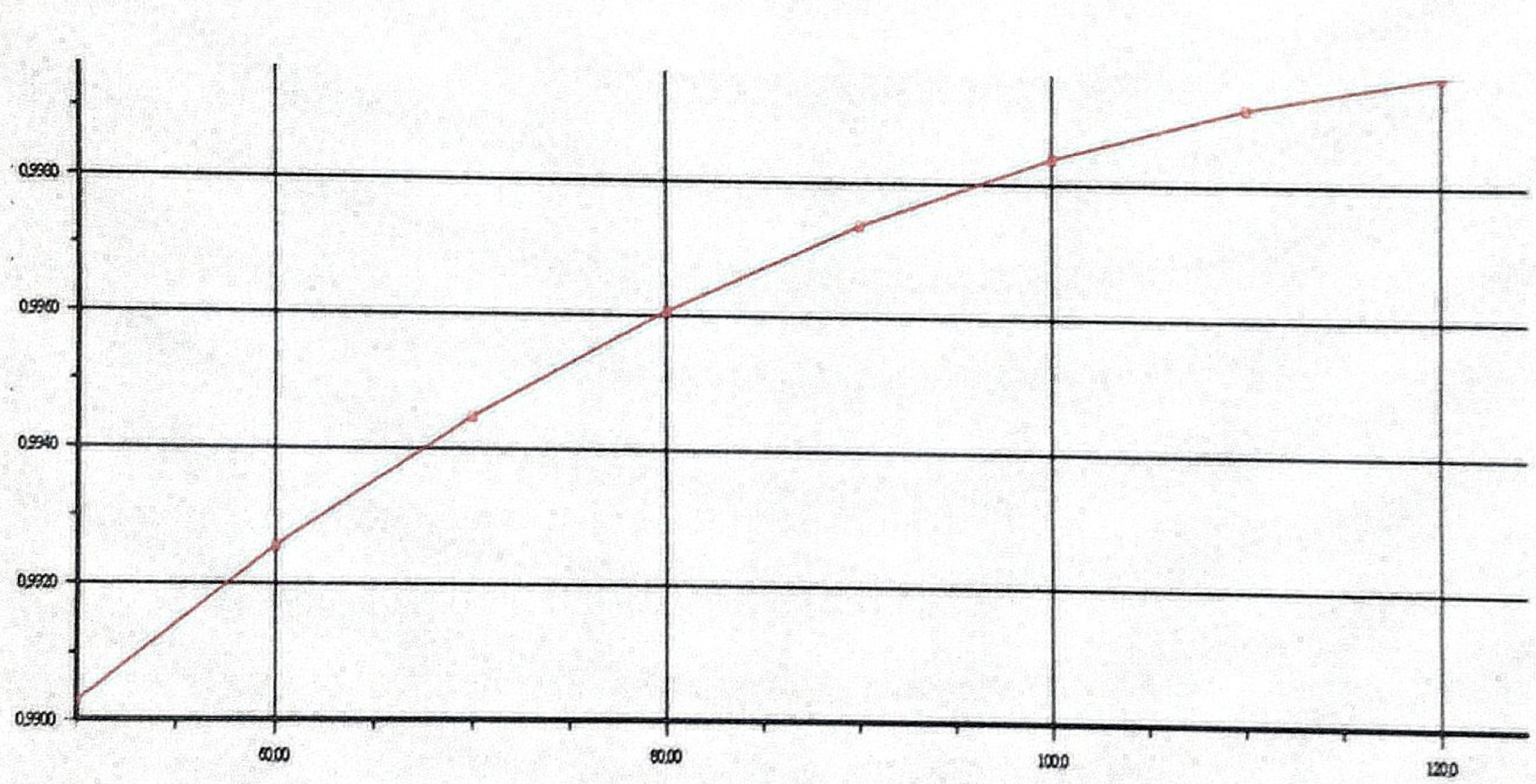


Рисунок 2.8 – Молярна витрата ізооктану при 145 °С

При зниженні температури до 145°С, щоб знизити деструкцію гліколю молярну витрату ізооктану необхідно збільшити до 160 кмоль/год, ступінь регенерації буде дорівнює 99,99% (мас.), Також при цьому дещо знизиться винесення гліколю до 5,99 кг / ч.

В таблиці 2.10 наведено порівняльну оцінку технологій регенерації діетиленгліколю.

Таблиця 2.10 – Зведена таблиця характеристик технологій регенерації ДЕГ

Метод регенерації	Атмосферна	Вакуумна	Атмосферна з осушеним газом	Азеотропна ізооктан
Температура ребойлера, °С	164	145	145	145
Тиск, кПа	100	100	100	100
Вміст ДЕГ після вгенерації, % мас.	97,03	98,05	98,99	99,99
Винесення, кг\год	3,92	7,91	10,23	5,99

Таким чином, виходячи із результатів таблиці 2.10, доцільно вибрати установку азеотропної регенерації гліколю із застосуванням ізооктану, при температурі процесу рівною 145 °С, застосування якої забезпечує ступінь регенерації рівну 99,99% (мас.). Незважаючи на те, що винесення при технології азеотропної регенерації вище, ніж при атмосферній, це компенсується високим ступенем регенерації.

В таблиці 2.11 наведено матеріальний баланс установки азеотропної регенерації гліколю із застосуванням у якості азеотропного агента ізооктану.

Згідно з даними [59], азеотропні суміші з водою утворюють вуглеводні алканового, циклоалканового і ароматичного рядів, які перебувають в рідкому стані при заданих термобаричних умовах. У міру скорочення числа атомів вуглецю у вуглеводні знижується температура кипіння азеотропної суміші «вуглеводень-вода». Температуру кипіння азеотропної суміші можна виділити як найбільш значимий показник при виборі азеотропобразующего агента в процесі десорбції води з гліколю. Температура кипіння вуглеводнів повинна враховуватися при виборі азеотропоутворюючого агента для скорочення його втрат при розділенні в рефлюксній ємності після конденсації компонентів азеотропної суміші «вуглеводень-вода».

Таблиця 2.11 – Матеріальний баланс установки азеотропної регенерації гліколю

Прихід			Витрата		
	Найменуван	Значення		Найменуван	Значення
		% мас			% мас
Вхідний потік ДЕГ1	ДЕГ	96	Вхідний потік ДЕГ1	ДЕГ	99,99
	вода	4		вода	0,00
				ізооктан	0,01
	сума	100	сума		100
Вхідний потік азеотроп	ізооктан	100	Вихідний потік верхнього продукту	ДЕГ	0,04
				вода	2.17
				ізооктан	97,79
			сума		100

Відповідно до існуючої теорії перегонки [57] для забезпечення мінімальних втрат низькокиплячого компонента, температура кипіння дистиляту при тиску в системі повинна бути не нижче 40^0C. Це забезпечить його конденсацію в конденсаторах-холодильниках дешевими холодоагентами (повітря, вода) і мінімальну втрату в рефлюксній ємності. При розчиненні в гліколі азеотропний агента відбувається підвищення його експлуатаційних втрат. Також це може вплинути на рівень вилучення води з насиченого абсорбенту, внаслідок неповного її переходу в азеотропну суміш. У зв'язку з наявними дефіцитом якісних моторних палив [58] недоцільно використання в якості азеотропного агенту речовин, які є сировиною процесів вторинної переробки нафти.

Беручи до уваги вищезазначене, можна зробити ряд висновків. Азеотропний агент повинен забезпечувати мінімальну температуру кипіння азеотропної суміші з водою. Температура його кипіння повинна бути не нижче 40^0C для скорочення його втрат при відділенні від води в рефлюксній ємності десорбера.

Тому при виборі азеотропного агента для процесу азеотропного відгону води з насиченого гліколю слід розглядати вуглеводні з числом атомів вуглецю не менше шести. Як азеотропний агент внаслідок розчинності у воді недоцільно

використання ароматичні вуглеводні. Вуглеводні алканового ряду з числом атомів вуглецю C_6-C_9 є або цінними компонентами моторних палив, або сировиною процесів їх отримання. Таким чином, має сенс розглянути використання в якості азеотропоутворюючого агента вуглеводні циклоалканового ряду.

Розглянемо можливість застосування циклогексану. Його температура кипіння 81^0C, не розчиняється у воді, не є цінним компонентом моторних палив, температура кипіння азеотропної суміші «вуглеводень-вода» $68,9^0$C. Циклогексан може бути синтезований гідруванням бензолу. В табл. 2.12 наведено дані по утворенню азеотропної суміші води з низкою вуглеводнів [7, 8]. Представлені експериментальні дані по відгонці води з розчину з гліколями (5% мас. води і 95% мас. гліколю) в присутності азеотропного агента з водою на апараті Діна-Старка (табл. 2.13, рис. 2.4).

Таблиця 2.12 – Відомості по утворенню азеотропної суміші води з низкою вуглеводнів

Азеотропний агент	Температура кипіння вуглеводню, °С	Температура кипіння азеотропної суміші вуглеводень-вода, °С	Розчинність вуглеводню в гліколі
Циклогексан	81	68.9	нерозчинний
Ізооктан	99	78.8	нерозчинний
Толуол	111	84.1	розчинний
Петролейний ефір (фракція 70-100°С)	70-100	74-92,0	нерозчинний

Аналіз даних (табл. 2.12 і 2.13) показує, що при відгонці води з насиченого водою абсорбенту із застосуванням азеотропного агентів гліколі не перешкоджають утворенню азеотропної суміші «вуглеводень-вода». Експериментальні значення температури кипіння азеотропної суміші «вуглеводень-вода» співставні з літературними даними. Вміст гліколю в регенерованому абсорбенті не нижче 99,5% мас.

Таблиця 2.13 – Експериментальні дані по відгонці води з розчину з гліколю (5% мас. води і 95% мас. гліколю) в присутності азеотропного агента з водою на апараті Діна-Старка

Азеотропо-утворюючий агент	Температура кипіння азеотропної суміші вуглеводень-вода, °С	Азеотропна суміш вуглеводень-вода в присутності дістиленгліколю		Азеотропна суміш вуглеводень-вода в присутності тристиленгліколю	
		Температура кипіння азеотропа, °С	Залишковий вміст води в регенеровано му ДЕГ,% мас.	Температура кипіння азеотропа, °С	Залишковий вміст води в регенеровано му ТЕГ,% мас.
Циклогексан	69,0	69,0	0,076	69,0	0,067
Ізооктан	79,0	80,0	0,071	79,0	0,064
Толуол	84,0	85,0	0,092	84,0	0,076
Петролейний ефір (70-100 °С)	73,0 - 92,0	74,0 - 92,0	0,079	73,0 - 92,0	0,097

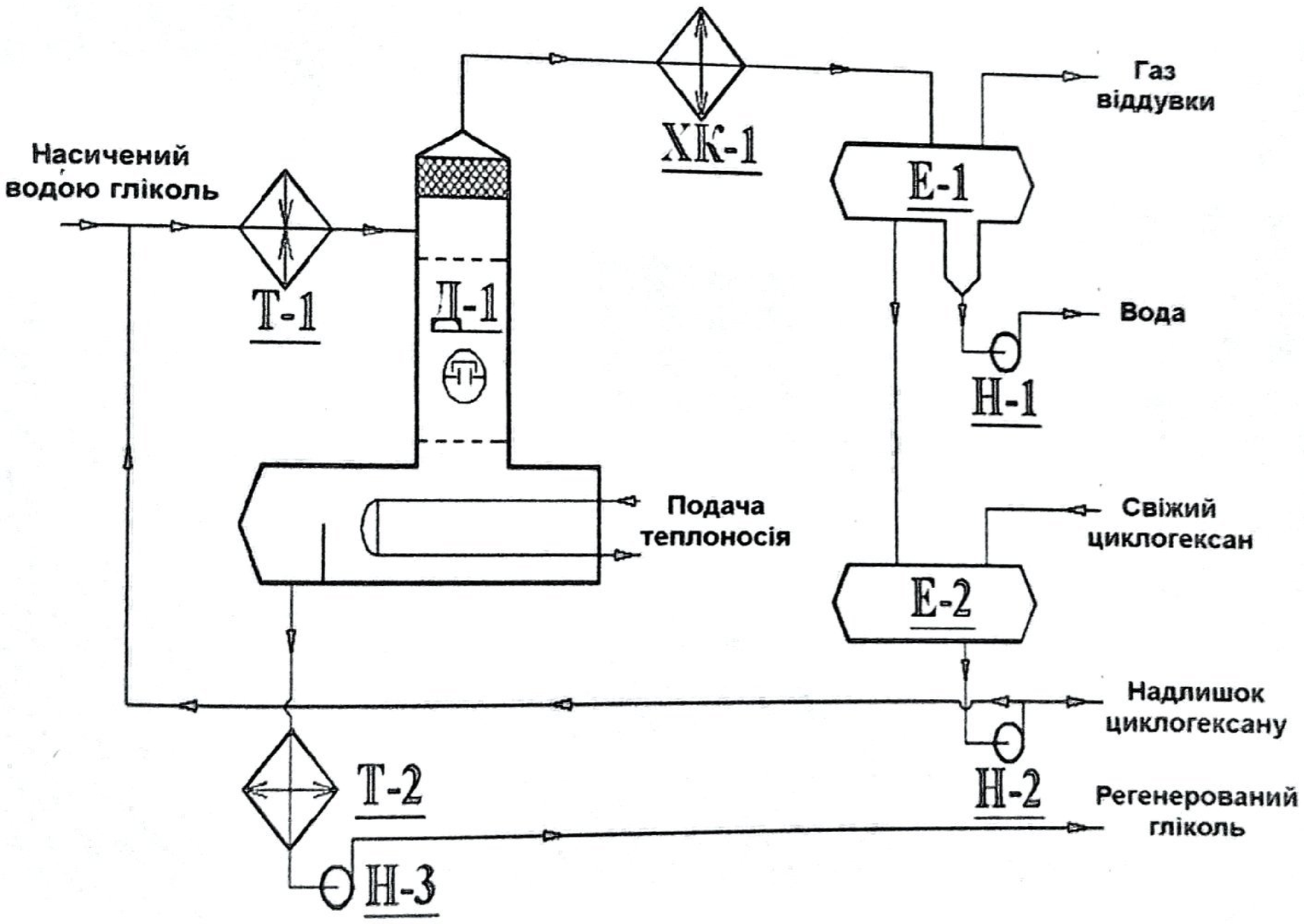


Рисунок 2.9 – Принципова технологічна схема лабораторної установки по відгонці води з гліколю: Д-1 – десорбер; Е-1 – рефлюксна ємність десорбера; Е-2 – ємність збору азеотропного агента (циклогексану); Н-1,2,3 – насоси для перекачки води, циклогексану і регенерованого гліколю; Т-1 – теплообмінник нагріву насиченого водою гліколю з азеотропним агентом; Т-2 – теплообмінник охолодження регенерованого гліколю; ХК-1 – холодильник-конденсатор пари, яка виходить з верху десорбера

У табл. 2.14 і 2.15 наведені експериментальні дані по відгонці води з розчину гліколю без і з застосуванням в якості азеотропного агента циклогексану. Склад насиченого водою гліколю: вода 20% мас., гліколь 80% мас.

Підтверджуються наявні в літературі дані про те, що при атмосферній перегонці насичених водою гліколей отримана їх концентрація в регенерованому розчині знаходиться на рівні 97-98% мас. (табл. 2.14). Температура десорбції води не може бути знижена. При азеотропній перегонці насичених водою гліколей із застосуванням в якості азеотропного агента циклогексану досягається концентрація ДЕГ або ТЕГ в регенерованому розчині не нижче 99,5% мас. (табл. 2.15). Температура десорбції води може бути знижена з 160^0С для ДЕГ і з 190^0С для ТЕГ до $70-80^0$С.

Таблиця 2.14 – Експериментальні дані по відгонці води з розчину з гліколями без застосування азеотропного агентів

Показники	Значення показника			
Температура перегонки	120	140	160	190
Склад регенерованого ДЕГ, % мас.				
ДЕГ	93,929	95,033	97,621	-
H_2O	6,071	4,967	2,379	-
Разом	100,0	100,0	100,0	-
Склад регенерованого ТЕГ, % мас				
ТЕГ	93,859	95,211	97,646	98,597
H_2O	6,141	4,789	2.354	1,403
Разом	100,0	100,0	100,0	100,0

Таким чином, найбільш значним технологічним показником, що впливає на депресію точки роси осушеного газу при абсорбційній осушці, є концентрація гліколю в абсорбенті. У міру збільшення терміну експлуатації родовища для якісної підготовки природного газу методом абсорбційної осушки необхідно постійне підвищення концентрації гліколю в регенерованому абсорбенті.

Таблиця 2.15 – Експериментальні дані по відгонці води з розчину з гліколями із застосуванням як азеотропного агента циклогексану

Показники						
Температура перегонки, °С	70	80	Значення показника			
			100	120	140	160
Для азеотропної суміші вода-циклогексан в присутності ДЕГ						
Склад регенерованого ДЕГ, % мас.						
ДЕГ	99,886	99,909	99,923	99,939	99,943	99,945
H_2O	0,114	0,097	0,077	0,061	0,057	0,055
Разом	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100.0
Для азеотропної суміші вода-циклогексан в присутності ТЕГ						
Склад регенерованого ТЕГ, % мас						
ТЕГ	99,882	99,909	99,924	99,940	97,646	99,953
H_2O	0,118	0,091	0,076	0,060	0,054	0,047
Разом	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Показники			Значення показника			
Температура перегонки, °С	70	80	100	120	140	160
Для азеотропної суміші вода-циклогексан в присутності ДЕГ						
Склад регенерованого ДЕГ, % мас.						
ДЕГ	99,886	99,909	99,923	99,939	99,943	99,945
H_2O	0,114	0,097	0,077	0,061	0,057	0,055
Разом	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100.0
Для азеотропної суміші вода-циклогексан в присутності ТЕГ						
Склад регенерованого ТЕГ, % мас						
ТЕГ	99,882	99,909	99,924	99,940	97,646	99,953
H_2O	0,118	0,091	0,076	0,060	0,054	0,047
Разом	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Переведення блоків регенерації з атмосферної на азеотропну перегонку дозволяє довести концентрацію гліколю в регенерованому абсорбенту до значення не менше 99,5% мас. і зниження температури десорбції води. Доведення концентрації гліколю в регенерованому абсорбенті до значення не менше 99,5% мас. забезпечить отримання необхідної якості осушки газу на всіх стадіях експлуатації родовища. Зниження температури процесу регенерації абсорбенту залежить від застосовуваного азеотропного агента. Це забезпечить скорочення осмолення гліколю в процесі експлуатації. Як азеотропного агента пропонується використання циклогексану. Він

забезпечує більше зниження температури регенерації гліколю щодо застосовуваних і рекомендованих азеотропних агентів. При цьому теплові витрати на регенерацію гліколю за попередніми розрахунками знижуються в чотири рази для ДЕГ і в чотири з половиною для ТЕГ.

2.6. Висновки до розділу II

Установка азеотропної регенерації гліколю із застосуванням ізооктану, при температурі процесу рівною 145 °С, забезпечує ступінь регенерації рівну 99,99% (мас.).

Переведення блоків регенерації з атмосферної на азеотропну перегонку дозволяє довести концентрацію гліколю в регенерованому абсорбенту до значення не менше 99,5% мас. і зниження температури десорбції води. Це у свою чергу дозволить забезпечити якісну осушку газу на всіх стадіях експлуатації родовища. Застосовування азеотропного агента дозволяє знизити температуру регенерації абсорбенту. Це зменшить осмолення гліколю в процесі експлуатації. Зниження температури регенерації зі 160 °С до 145 °С, також зменшує винесення діетиленгліколю,

У якості азеотропного агента пропонується використання циклогексану. Він забезпечує більше зниження температури регенерації гліколю щодо застосовуваних і рекомендованих азеотропних агентів.

2. Витрати на реалізацію технології азеотропної регенерації гліколю вищі порівняно із атмосферною, але це компенсується доведенням його концентрації до 99,99% і, як наслідок, високою якістю осушки газу.

3. Реалізація азеотропної регенерації гліколю на блоках підготовки газу ПСГ (у тому числі ПСГ «Солоха») дозволить суттєво покращити техніко-економічні показники процесу.

Розділ III. ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ АБСОРБЦІЙНОЇ ОСУШКИ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

3.1. Вплив поверхневих явищ на процес регенерації насиченого водою гліколю

Як вже було сказано раніше, при експлуатації газових промислів в даний час є актуальною проблемою отримання регенерованого абсорбенту з мінімальним залишковим вмістом води. В даний час, з відомих способів реалізації технологічних схем регенерації насиченого водою гліколю, на газових промислах використовуються атмосферна і вакуумна перегонки [9]. Атмосферна схема регенерації насиченого водою гліколю дозволяє отримати регенерований абсорбент з мінімальним залишковим вмістом води близько 2,0 – 2,5%, а вакуумна на рівні близько 1,0 – 2,0% [15]. Для досягнення зазначеного рівня залишкового вмісту води в регенерованому абсорбенту виникає необхідність доведення температури низу десорбційної колони до значення наближеного до температури термодеструкції гліколю. Це призводить до погіршення експлуатаційних властивостей регенерованого абсорбенту.

Основне питання, яке вимагає детального розгляду в роботі блоків регенерації насиченого водою абсорбенту, є процес википання води з об'ємі гліколю і способи його інтенсифікації.

Теоретичні аспекти процесу кипіння наведені в роботі [71]. Кипінням називається процес випаровування рідини, що супроводжується швидким утворенням і зростанням бульбашок пари, які прориваються через поверхню рідини назовні [65]. При розгляді процесу кипіння двох компонентної суміші (вода - гліколь), де температури кипіння компонентів відрізняються, для утворення бульбашки парової фази низькокиплячого компонента (води) потрібна область зі зниженою щільністю. Вона утворюється внаслідок хаотичності теплового руху молекул низькокиплячого компонента (вода) в

об'ємі висококиплячого компонента (гліколь) і відхилення від середнього рівномірного їх розподілу. Це забезпечується нагріванням об'єму рідини до температури вище значення температури кипіння низькокиплячого компонента (вода).. Бульбашки низькокиплячого компонента (вода) в об'ємі гліколю починають виконувати роль зародків. Утворені бульбашки насичуються молекулами води, які знаходяться в об'ємі гліколю. Пружність пари води усередині бульбашки визначається температурою об'єму висококиплячого компонента (гліколю). Коли пружність насиченої пари води досягне зовнішньому тиску він почне швидко розвиватися і спливати, прориваючись з об'єму рідини.

Швидкість процесу кипіння низькокиплячого компонента в об'ємі рідини висококиплячого компонента залежить від вмісту низькокиплячого компонента, від значення прихованої теплоти випаровування низькокиплячого компонента, від насиченості парів над поверхнею висококиплячого компонента в точці кипіння і пружності парів низькокиплячого компонента в бульбашках [36].

Інтенсивність процесу кипіння води в об'ємі гліколю визначається ступенем перевищення кількості підведеного тепла в одиницю часу до одиниці об'єму двохкомпонентної рідини щодо кількості тепла, яке необхідно витратити на подолання прихованої теплоти випаровування низькокиплячого компонента (води).

Даний процес можна інтенсифікувати наступними способами:

- підвищенням температури двокомпонентної рідини;

- зниженням тиску в системі;

- введенням поверхнево-активної речовини в об'єм двохкомпонентної рідини із врахуванням потенційного вмісту висококиплячого компонента [61].

Враховуючи існуючі технологічні схеми блоків регенерації насиченого водою гліколю (атмосферна і вакуумна перегонка) інтенсифікація процесу википання води з об'єму гліколю здійснюється підвищенням його

температури і зниженням тиску в системі регенерації (вакуумна схема). Ці способи обмежені температурою низу десорбціоної колони і отриманням вакууму в системі та не можуть забезпечити отримання регенерованого абсорбенту із залишковим вмістом води нижче 1.0% [9].

Причиною недостатньої ефективності видалення води з насиченого абсорбенту є певна гранична швидкість її википання в кубової частини десорбера. Це є наслідком обмеженого часу перебування залишку і кількості підведення до нього тепла [36].

3.2. Вплив термобаричних параметрів процесу абсорбції на процес масопередачі парів води природного газу в рідку фазу гліколю

При поступовому підвищенні вмісту вологи в пластовому флюїди і збільшенні швидкості його проходження через контактні пристрої абсорбера постійно знижується ефективність масопередачі парів води з газу в фазу гліколю на тарілках апарату [2,9]. Її підтримка на певному рівні, який забезпечить необхідну якість підготовки осушеного газу по точці роси по воді, вимагає постійної зміни технологічних параметрів експлуатації абсорбера [1, 26]. Значення тиску в абсорбері і температури контакту «газ - гліколь» на його тарілках не може змінюватися в широкому діапазоні, тому основні технологічні параметри, якими проводиться регулювання якості осушення газу, є кратність циркуляції абсорбенту в системі осушення і залишкового вмісту води в регенерованому гліколі [2, 9].

При підвищеній температурі в десорбері відбувається збільшення втрат абсорбенту внаслідок випаровування [9]. Експлуатація десорбціоної колони при температурі термодеструкції гліколю призводить до накопичення в циркулюючому абсорбенті продуктів окислення, які підвищують його корозійну активність, знижують гігроскопічні властивості і підвищують схильність до піноутворення [26, 28]. Це призводить до збільшення частоти

заміни абсорбенту. В даний час на газових промислах підвищення корозійної активності і схильності абсорбенту до спінювання компенсується введенням антикорозійних і антипінних присадок [9, 28].

Основне питання теорії масопередачі полягає в тому, що відбувається на міжфазної поверхні «газ - рідина». Дифузійний потік при масопередачі парів води з природного газу в фазу гліколю на тарілках абсорбера складається з молекулярної і конвективної [60]. У бульбашці парової фази (пари води і природний газ) молекули води, що переходять у фазу гліколю, до кордону розділу переносяться в основному конвективною дифузією, так як молекулярна складова протікає у багато разів повільніше. При наближенні до міжфазної поверхні з гліколем парів води в бульбашці парової фази відбувається згасання вихорів і зростає роль молекулярної складової дифузійного потоку. Для пояснення явищ, що походить в бульбашці доцільно використовувати поняття дифузійного прикордонного шару [61]. Під ним розуміється тонкий шар гліколю, що прилягає до поверхні розділу з газовим бульбашкою, в якому визначальною є молекулярна дифузія [62]. В межах бульбашки внаслідок переважання конвективної складової дифузійного потоку приймається, що концентрація молекул води постійна [36]. У прикордонному шарі відбувається різка зміна концентрації [38]. Молекулярної дифузією обумовлений перехід молекул води з газової фази в гліколь на контактному пристрої через межу розділу [64]. При масопередачі між фазами лімітуючою стадією дифузійного процесу є швидкість молекулярної складової в прикордонному шарі. Отже, саме вона визначає динаміку процесу в цілому [36].

При заданій гідродинамічної обстановці (температурі, тиску) і конкретній конструкції контактного пристрою товщина прикордонного дифузійного шару має певне значення [61]. Градієнт концентрацій визначається різницею між парціальним тиском водяної пари в газовій фазі і тиском їх насиченої пари в рідкій, які описуються законом Дальтона-Рауля [63]. Перехід парів води з газової фази в гліколь через межу розділу, якою

виступає поверхня бульбашок газу може бути описаний І законом Фіка [64]. Таким чином, рівняння переходу парів води з бульбашками газу в гліколь може бути прийнято в наступному вигляді:

$$M = \frac{D \cdot S \cdot \tau}{\delta} \cdot \left[\pi \cdot y' - P \cdot x' \right] \tag{3.1}$$

де: M – кількість дифундуючих парів води з газу в гліколь; D – коефіцієнт молекулярної дифузії в прикордонному дифузійному шарі; S – поверхня бульбашок газу; τ – час контакту між фазами; δ – товщина прикордонного дифузійного шару газ-гліколь; π – загальний тиск парів (абсолютний тиск в системі абсорбції); P – тиск парів води поглинання гліколем; y' і x' – молярні частки води в природному газі і гліколі відповідно.

На підставі роботи [62], де детально розглядається опис прикордонного шару між газовою і рідкою фазами, для виразу (3.1) значення товщини прикордонного дифузійного шару «газ-гліколь» в бульбашці природного газу, який барботує через шар гліколю, може бути прийнято величиною постійною. Згідно опису процесу масопередачі компонентів між парової і рідкої фазами на тарілках масообмінних апаратів, яке наведене в роботах [36], величина поверхні розділу між бульбашками може прийматися величиною постійною при різних термобаричних параметрах. Товщина змінюється залежно від конструкції застосовуваних контактних пристроїв. Отже значення поверхні розділу між бульбашками природного газу і шаром гліколю на тарілці абсорбера приймаємо як константи, також приймаємо постійним значення розміру бульбашок природного газу.

Таким чином, що залежність від термобаричних параметрів масопередачі молекул води з природного газу в фазу гліколю на тарілках абсорбера буде визначатись зміною коефіцієнта молекулярної дифузії і часом контакту «газ – гліколь».

Середня довжина вільного пробігу молекул газу (парів води в бульбашці природного газу) залежить від числа молекул в даному об'ємі (бульбашці) і є обернено пропорційною тиску [65]. Об'єм парів води, що переходить з

природного газу в фазу гліколю на тарілці абсорбера в залежності від температури і тиску в апараті, може бути виражений через рівняння Менделєєва-Клапейрона в наступному вигляді.

$$V_{п.воды} = K_з \cdot \frac{R \cdot T}{\pi} \qquad (3.2)$$

де: $K_З$ – коефіцієнт пропорційності R – універсальна газова стала.

Так як об'єм гліколю на поверхні контактного пристрою величина постійна ($V_{гліколя} = const$), вираз залежності часу контакту між фазами від температури і тиску набуде вигляду:

$$\tau = \frac{V_{гликоля}}{n \cdot R} \cdot \frac{\pi}{T}, \quad \tau = K_б \cdot \frac{\pi}{T} \qquad (3.3)$$

Гігроскопічні властивості гліколю знижуються з підвищенням температури згідно [23]. Внаслідок цього підтримання робочої температури «газ – гліколь» на тарілках абсорбера намагаються підтримувати мінімально можливим, але не менше 10 °С [9]. Вплив температури контакту «газ-гліколь» на масопередачу води з природного газу в гліколь на тарілках абсорбера відбувається в меншій мірі ніж на гігроскопічні властивості гліколю [13]. Ця особливість процесу абсорбційної осушки природного газу гліколями відрізняє його від загальних положень масопередачі між паровою і рідкою фазами на тарілках масообмінних апаратів.

3.3. Впливу поверхневих явищ на процес абсорбційної осушки природного газу гліколями

Доцільність врахування поверхневих явищ при розгляді теорії масообмінних процесів обґрунтована в роботах [66]. Молекули, що знаходяться у внутрішніх шарах речовини, відчувають в середньому однакову в усіх напрямках притягування з боку оточуючих молекул. У той же час, молекули поверхневого шару (рис. 3.1) піддаються різному впливу

сил притягування з боку внутрішніх шарів речовини і з боку з поверхневим шаром середовища [67].

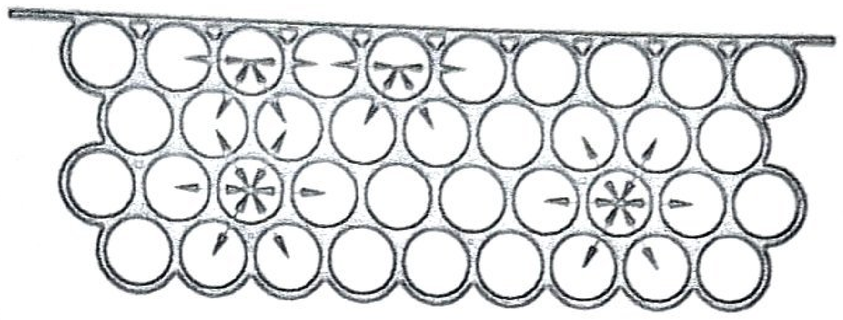


Рисунок 3.1 – Поверхневий шар рідини [68]

На поверхні розділу рідкої і парової фаз молекули рідкої фази, що знаходяться в поверхневому шарі, відчувають сильніше тяжіння з боку сусідніх молекул внутрішніх шарів рідини, ніж з боку молекул парової фази, тому властивості поверхневих шарів речовини завжди дещо відрізняються від властивостей його внутрішніх частин [67].

При проходженні парів через шар флегми, розташований на тарілці, витрачається енергія. Вона характеризується кількістю тепла, витраченого на випаровування і виділення при конденсації рідини, а також роботу на створення поверхні розділу між рідкою і газовою фазами. Згідно з формулою, наведеною в роботі [69]:

$$A = S \times \sigma \tag{3.4}$$

де: A – робота, що витрачається на створення поверхні розділу між газовою і рідкою фазами; S - сумарна поверхня бульбашок газової фази;

σ - поверхневий натяг на межі розділу рідкої і газової фаз.

Для систем «рідина-газ», поверхня розділу яких порівняно невелика, вплив поверхневих явищ на масообмін між фазами проявляється слабо [67]. У разі розвиненої поверхні розділу рідкої і парової фаз вплив поверхневих явищ набуває значення. Згідно з дослідженнями процесу випаровування / конденсації, викладеними в роботі [69], за умови сталості роботи, що витрачається на створення поверхні розділу між фазами в системі «рідина-газ», зниження поверхневого натягу сприятиме збільшенню міжфазної поверхні. Отже, для промислових масообмінних апаратів зниження поверхневого натягу на межі поділу фаз призведе до підвищення ступеня

дисперсності газової фази в рідкій на контактному пристрої. Описане сприятиме скороченню часу необхідного для досягнення рівноважного стану. Підсумком цього буде підвищення ефективності масообміну між газовою і рідкою фазами.

Знизити величину поверхневого натягу на межі поділу фаз на тарілках масообмінного апарату можна наступним чином:

– підвищенням температури;

– збільшенням тиску;

– введенням поверхнево-активної речовини (ПАР) [68].

Згідно з даними про вплив температури і тиску на поверхневий натяг вуглеводневої рідини, наведеними в роботі М. М. Кусакова [68], підвищення тиску на 1 МПа веде до зниження поверхневого натягу на 10-15%, а підвищення температури на 10 ^{o}C сприяє зниженню поверхневого натягу на 2-4%. У роботах [9] наводяться дані по впливу на поверхневий натяг гліколю на кордоні з газом при різній концентрації в ньому води. З представлених даних видно, що підвищення поверхневого натягу гліколю на кордоні з газом в діапазоні збільшення вмісту в ньому води до 10% підвищується на величину не більше 5 - 10%. Дана зміна поверхневого натягу повинна призводити до зниження ефективності масопередачі молекул води з природного газу в фазу гліколю [60].

Однак при експлуатації установок абсорбційного осушення природного газу гліколями немає можливості зміни в широких діапазонах температури і тиску в абсорбері [9]. При проходженні газу через тарілки абсорбера здійснюється дроблення його об’єму на дрібні бульбашки контактними пристроями. Вони створюють розвинену високодисперсну систему в об’ємі гліколю.

При введенні поверхнево-активної речовини в циркулюючий в системі гліколь виникає необхідність оцінки його впливу на роботу блоку регенерації насиченого абсорбенту. Даний аналіз наведено в роботі [70].

3.4. Вплив на якість осушки природного газу гліколями основних технологічних параметрів експлуатаці абсорбера

Як відомо, основними властивостями абсорбенту в процесі абсорбційної осушки газу гліколями є: гігроскопічність, схильність до піноутворення, корозійна активність і випаровуваність. Крім того, додана в абсорбент поверхнево-активна (ПАР) речовина має забезпечувати достатній рівень зниження поверхневого натягу гліколю на межі з газом.

Отже, вибрана ПАР повинна володіти катіонною і аніонною активністю. У роботі [21] обґрунтовано доцільність використання у якості реагенту для зниження поверхневого натягу на межі «вода – гліколь» нікелеву сіль синтетичних жирних кислот $Ni(RCOO)_2$ з вуглеводневим радикалом алканового типу, який має числом атомів вуглецю від 9 до 15. Іони нікелю мають високу катіонну активність а кислотний залишок синтетичних жирних кислот має високою аніонну активністю.

Позитивний вплив нікелевої солі синтетичних жирних кислот на швидкість кипіння вуглеводневих рідин також наведено в роботах [60, 66]. Також в роботі [75], наведені результати досліджень, які показують, що присутність нікелевої солі синтетичних жирних кислот в вуглеводневої рідини знижує її схильність до випаровування.

На підставі розгляду інформації наведеної в роботах [72 - 74] випливає, що визначальними показниками експлуатації абсорбера є:

– робочий тиск в апараті;

– кратність циркуляції абсорбенту;

– залишковий вміст води в регенерованому абсорбенті;

– температура контакту «газ-абсорбент» на тарілках.

Оцінка впливу основних технологічних параметрів на якість підготовки природного газу до транспорту проводилася за значеннями точки роси осушеного газу по воді і виносу абсорбенту з товарним газом. Як приклад, в таблицях 3.1-3.3 наведено технологічний режим роботи декількох установок

комплексної підготовки природного газу до транспорту при зміні робочого тиску в абсорбері (таблиця 4.1) і залишкового вмісту води в регенерованому абсорбенту (таблиці 3.2 і 3.3). Зміна залишкового вмісту води в регенерованому абсорбенті здійснювалась шляхом зміни режиму роботи блоку регенерації насиченого водою гліколю – зміною температури нагріву насиченого водою абсорбенту (таблиця 3.2) і робочого тиску в колоні регенерації гліколю (таблиця 3.3).

Таблиця 3.1 – Основні технологічні показники режиму експлуатації установки абсорбційної осушки природного газу гліколем

Блок абсорбційної осушки					Блок регенерації абсорбенту		Показники ефективності роботі	
Тиск, МПа	Температура, °С	Кратність циркуляції ДЕГ, $м^3/м^3$	Концентрація рДЕГ,% мас.	Концентрація нДЕГ,% мас.	Тиск регенерації, МПа	Температура низу десорбера, °С	Значення точки роси осушеного газу по воді, °С	Крапельний винос абсорбенту, $мг/м^3$
Установка №1								
8.1	10.8	4.2	98.40	94.79	0.07	156	мінус 23	5.3
7.5	10.8	4.6	98.39	94.61	0.07	155	мінус 24	5.2
7.1	10.8	4.9	98.24	94.42	0.07	154	мінус 22	5.3
6.6	10.8	5.3	98.16	94.37	0.07	156	мінус 23	5.5
6.0	10.8	6.1	98.02	93.87	0.07	160	мінус 21	5.8
Установка №2								
8.6	14.3	3.8	98.39	93.21	0.08	150	мінус 26	4.3
8.0	14.3	4.2	98.41	93.12	0.08	152	мінус 24	4.4
7.4	14.3	4.7	98.34	93.03	0.08	152	мінус 24	4.2
6.9	14.3	5.1	98.37	92.87	0.08	156	мінус 23	4.6
6.5	14.3	5.6	98.21	92.76	0.08	156	мінус 22	4.1
6.0	14.3	6.1	98.29	92.64	0.08	158	мінус 21	4.8
5.4	14.3	6.7	98.31	92.56	0.08	160	мінус 19	4.5

Дані таблиці 3.1 показують, що природне зниження робочого тиску в абсорбері при постійній температурі контакту газ-гліколь на його тарілках

призводить до необхідності підвищення кратності циркуляції абсорбенту та збільшення температури низу колони регенерації насиченого абсорбенту для збереження необхідної якості підготовки природного газу по температурі точки роси. При цьому збільшується вміст води в насиченому абсорбенті, який надходить на регенерацію.

Таблиця 3.2 – Основні технологічні показники режиму експлуатації типової установки абсорбційної осушки природного газу гліколем в зимовий час при зниженні концентрації гліколю в регенерованому абсорбенті

Блок абсорбційної осушки					Блок регенерації абсорбенту		Показники ефективності роботи		
Тиск, МПа	Температура, °С	Кратність циркуляції ДЕГ, г/тис. м³ газу	Концентрація рДЕГа, % мас.	Концентрація нДЕГа, % мас.	Тиск регенерації, МПа	Температура низу десорбера, °С	Значення точки роси осушеного газу по воді, °С	Значення крапельного виносу абсорбенту з абсорбера, мг/м³	Вміст ДЕГ в рефлюксной ємності десорбера, % мас.
6.5	10.2	5.1	98.48	94.23	0.06	160	мінус 28.2	5.0	0.23
6.5	10.2	5.1	98.43	94.18	0.06	158	мінус 27.4	5.4	0.21
6.5	10.2	5.1	98.29	94.03	0.06	155	мінус 26.8	5.1	0.18
6.5	10.2	5.1	98.13	93.81	0.06	150	мінус 26.0	5.3	0.15
6.5	10.2	5.1	97.74	93.54	0.06	145	мінус 24.6	5.1	0.06
6.5	10.3	5.1	97.43	93.23	0.06	140	мінус 24.1	5.4	0.06
6.5	10.2	5.1	97.29	93.14	0.06	137	мінус 23.5	5.3	0.05
6.5	10.2	5.1	97.04	92.88	0.06	135	мінус 20.9	5.6	0.05

Значення крапельного виносу регенерованого абсорбенту знаходиться на колишньому рівні за рахунок ефективної роботи фільтруючої секції абсорберів. У кожному з прикладів таблиці 4.1 видно, що при мінімальному значенні тиску в абсорбері значення точки роси осушеного газу по воді наближається до нижнього допустимого значення. а температура низу колони регенерації абсорбенту досягає значення 160 °С, яке знаходиться в безпосередній близькості до температури термодеструкції абсорбенту

(діетиленгліколю). Подальше зниження робочого тиску в абсорбері призводить до необхідності зниження робочого тиску в десорбері для забезпечення зниження залишкового вмісту води в регенерованому абсорбенту. Більш низькі значення робочого тиску в абсорбері не прийняті до розгляду. У таблиці 3.2 розглянуто вплив зміни температури низу десорбера на якість осушки природного газу гліколями при постійних значеннях робочого тиску в абсорбері, температури контакту «газ-гліколь» на його тарілках і кратності циркуляції абсорбенту. Також в таблиці 3.1 наведені дані про склад абсорбенту в рефлюксній ємності десорбера.

Таблиця 3.3 – Основні технологічні показники режиму експлуатації типової установки абсорбційної осушки природного газу гліколем в зимовий час при зниженні залишкового тиску (вакууму) в десорбері і підвищенні температури його низу

Блок абсорбційної осушки					Блок регенерації абсорбенту		Показники ефективності роботи		
Тиск, МПа	Температура, °С	Кратність циркуляції ДЕГ, г/тис. м³ газу	Концентрація рДЕГа, % мас.	Концентрація нДЕГа, % мас.	Тиск регенерації, МПа	Температура низу десорбера, °С	Значення точки роси осушеного газу по воді, °С	Значення крапельного виносу абсорбенту з абсорбера, мг/м³	Вміст ДЕГ в рефлюксной ємності десорбера, % мас.
6.5	10.2	5.1	98.15	93.86	0.04	150	мінус 26.5	5.3	0.13
6.5	10.1	5.1	97.31	93.69	0.06	150	мінус 22.4	5.1	0.08
6.5	10.2	5.1	97.68	93.51	0.06	155	мінус 23.0	5.2	0.07
6.5	10.2	5.1	96.93	92.92	0.08	155	мінус 22.9	5.4	0.07
6.5	10.1	5.1	96.22	92.64	0.09	155	мінус 22.4	5.0	0.02
6.5	10.2	5.1	95.83	92.09	0.10	158	мінус 20.7	5.3	0.01

Результати експлуатації даних установки показують, що зниження температури низу десорбера призводить до підвищення вмісту води в насиченому абсорбенті, збільшення її вмісту в регенерованому абсорбенту, скорочення випаровування абсорбенту в десорбері.

Збільшення вмісту води в регенерованому абсорбенту на 1,5% мас. призводить до зниження температури точки роси осушеного газу на 8 °С при сталості інших технологічних параметрів роботи абсорбера. На підставі розглянутого прикладу випливає, що при роботі блоку регенерації за схемою вакуумної перегонки максимально можна знизити температуру низу десорбера до 135 ^{0}С.

В таблиці 3.3 наведені результати дослідної експлуатації типової установки осушки природного газу гліколями при зміні концентрації гліколю в регенерованому абсорбенті внаслідок зміни тиску в десорбері і температури його низу.

Наведені в таблиці 3.3 дані підтверджують, що зміна тиску в десорбері надає більш істотний вплив на якість регенерації абсорбенту ніж зміна температури низу десорбера. Зміна абсолютного значення тиску в десорбері з 0,04 МПа до 0,10 МПа призводить до зниження вмісту гліколю в регенерованому абсорбенті в середньому на 2.5% мас. при підвищенні температури низу десорбера до значення близького до температури термодеструкції діетиленгліколю. При цьому при постійних технологічних параметрах експлуатації абсорбера (робочому тиску, температури контакту «газ-гліколь» на тарілках і кратності циркуляції абсорбенту) температура точки роси осушеного газу наближається до мінімального допустимого значення.

На основі наведених даних можна зробити наступні висновки.

Поступове зниження тиску природного газу, що надходить в абсорбер призводить до необхідності постійного підвищення кратності циркуляції абсорбенту та скорочення залишкового вмісту води в регенерованому абсорбенту для забезпечення необхідної якості підготовки природного газу перед магістральним транспортом.

Зниження робочого тиску в абсорбері є основною причиною постійної зміни режиму роботи абсорбера. Дана проблема може вирішуватися шляхом введення в експлуатації дотисних комплексів пластового газу перед входом в

абсорбер, які є в складі установок комплексної підготовки природного газу. Це дозволить підтримувати ефективність масопередачі парів води з газу в фазу гліколю на постійному рівні при зміні основних технологічних параметрів роботи блоку абсорбції і регенерації абсорбенту у вузькому діапазоні Необхідний залишковий вміст води в регенерованому абсорбенті для якісної підготовки природного газу залежить від вмісту вологи пластового газу та ефективності масопередачі парів води з видобутого пластового газу в фазу гліколю на тарілках абсорбера, яке визначається робочим тиском абсорбера, температурою контакту газ-гліколь і кратністю циркуляції абсорбенту. Температура контакту газ-гліколь на тарілках абсорбера не може змінюватися в широкому діапазоні. Зміна в широкому діапазоні кратності циркуляції абсорбенту призводить до підвищення експлуатаційних витрат на процес. Тому якість регенерації абсорбенту має вирішальне значення в даному процесі.

3.5. Вплив поверхнево-активних речовин на швидкість википання води з розчину гліколю

В роботі [21] наведено результати дослідження впливу $Ni(RCOO)_2$ в гліколі на зміну поверхневого натягу на межі фаз гліколь-повітря. Дослідження проведені за методом Рибіндера при 25°С. В досліджені використані хімічно чисті діетиленгліколь і триетиленгліколь. Результати досліджень наведені на рис. 3.2.

Також в роботі [23] наводиться значення поверхневого натягу на межі поділу фаз «гліколь – повітря» для діетиленгліколю рівне 48,50 мН / м, для триетиленгліколю – 45,20 мН / м. Аналіз даних рис. 3.2 показує, що введення поверхнево-активної речовини $Ni(RCOO)_2$ в гліколь забезпечує зниження поверхневого натягу на межі поділу фаз «гліколь – повітря». Залежність поверхневого натягу при введені $Ni(RCOO)_2$ від концентрації має мінімум при концентрації приблизно рівною 25 ppm. У цій точці досягається

зниження поверхневого натягу на межі поділу фаз при використанні діетиленгліколю рівне 40,51% відн., При використанні триетиленгліколю – 41,68% відн. При концентрації $Ni(RCOO)_2$ в гліколі більше 25 ppm відбувається підвищення поверхневого натягу на межі поділу фаз «гліколь – повітря».

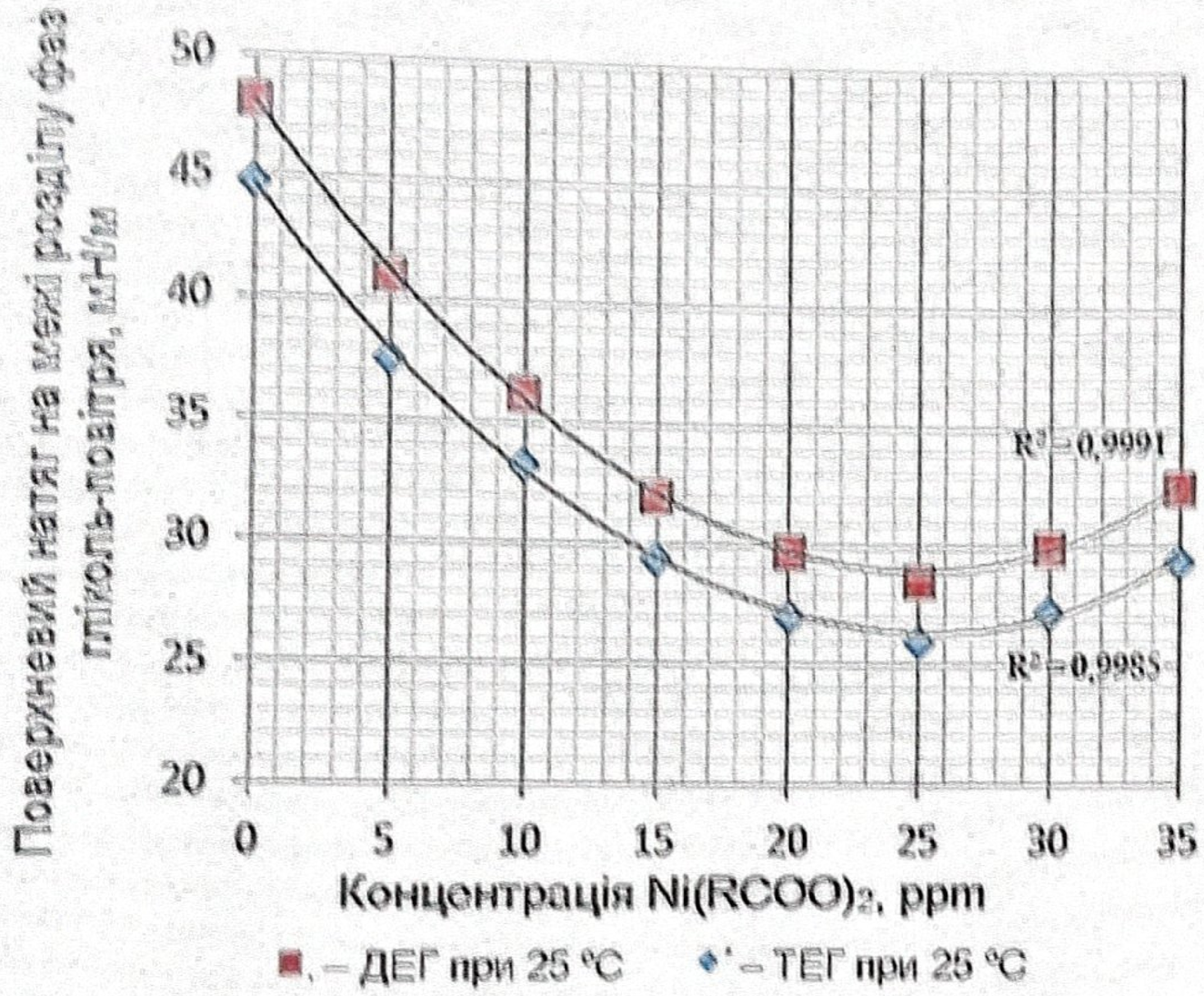


Рисунок 3.2 – Залежність поверхневого натягу на межі поділу фаз гліколь - повітря від концентрації поверхнево-активної речовини ($Ni(RCOO)_2$ при 20°С [21]

В таблиці 3.4. наведені результати досліджень, щодо впливу $Ni(RCOO)_2$ на швидкість википання води з об'єму розчину з гліколями [21]. Згідно табл. 3.4, її присутність в розчині гліколю з водою в концентрації 25ppm прискорює процес википання з нього води в середньому в два рази для кожного з розглянутих значень температури відгону в діапазоні 120 °С - 150 °С. Це справедливо як для водного розчину діетиленгліколю так і для водного розчину триетиленгліколю. Для графічної ілюстрації даних таблиці 3.4 на рис. 3.3 представлена залежність зміни швидкості википання води з розчину з гліколями (диетиленгликолем і триетиленгліколя) від концентрації $Ni(RCOO)^2$. Дані на рис. 3.3 наведені для температури відгону рівною 120 °С.

Таблиця 3.4 – Вплив поверхнево-активної речовини на швидкість википання води

розчин гліколь-вода	Температура перегонки, °С	Концентрація введеного Ni (RCOO) 2, ppm	Поверхневий натяг на межі поділу фаз гліколь|воздух при 25 °С, мН / м		Відносна швидкість кипіння вуглеводнів, од.	
			Без ввода $Ni(RCOO)_2$	З вводом $Ni(RCOO)_2$	Без ввода $Ni(RCO O)_2$	З вводом $Ni(RCOO)_2$
ДЕГ-вода	120	20.0	48.19	29.83	1.00	1.76
	120	25.0	48.19	28.71	1.00	2.12
	120	30.0	48.19	29.91	1.00	1.83
	130	20.0	48.19	29.82	1.00	1.86
	130	25.0	48.19	28.69	1.00	1.97
	130	30.0	48.19	30.16	1.00	1.72
	140	20.0	48.19	29.87	1.00	1.84
	140	25.0	48.19	28.67	1.00	2.01
	140	30.0	48.19	30.07	1.00	1.78
	150	20.0	48.19	29.93	1.00	1.81
	150	25.0	48.19	28.64	1.00	2.08
	150	30.0	48.19	30.18	1.00	1.83
ТЕГ-вода	120	20.0	44.82	27.23	1.00	1.87
	120	25.0	44.82	26.09	1.00	2.01
	120	30.0	44.82	27.29	1.00	1.78
	130	20.0	44.82	27.14	1.00	1.91
	130	25.0	44.82	26.18	1.00	2.18
	130	30.0	44.82	27.42	1.00	1.86
	140	20.0	44.82	27.18	1.00	1.89
	140	25.0	44.82	26.14	1.00	2.04
	140	30.0	44.82	27.34	1.00	1.82
	150	20.0	44.82	27.17	1.00	1.73
	150	25.0	44.82	26.07	1.00	2.03
	150	30.0	44.82	27.39	1.00	1.87

При зіставленні даних рисунків 3.2 і 3.3 видно, що поверхневі явища роблять значний вплив на швидкість википання води з розчинів з гліколями.

В таблиці 3.5 наведені результати досліджень на лабораторному стенді, який емітує роботу блоку атмосферної регенерації гліколю, впливу присутності поверхнево-активної речовини в насиченому водою гліколі на десорбцію з нього води [21].

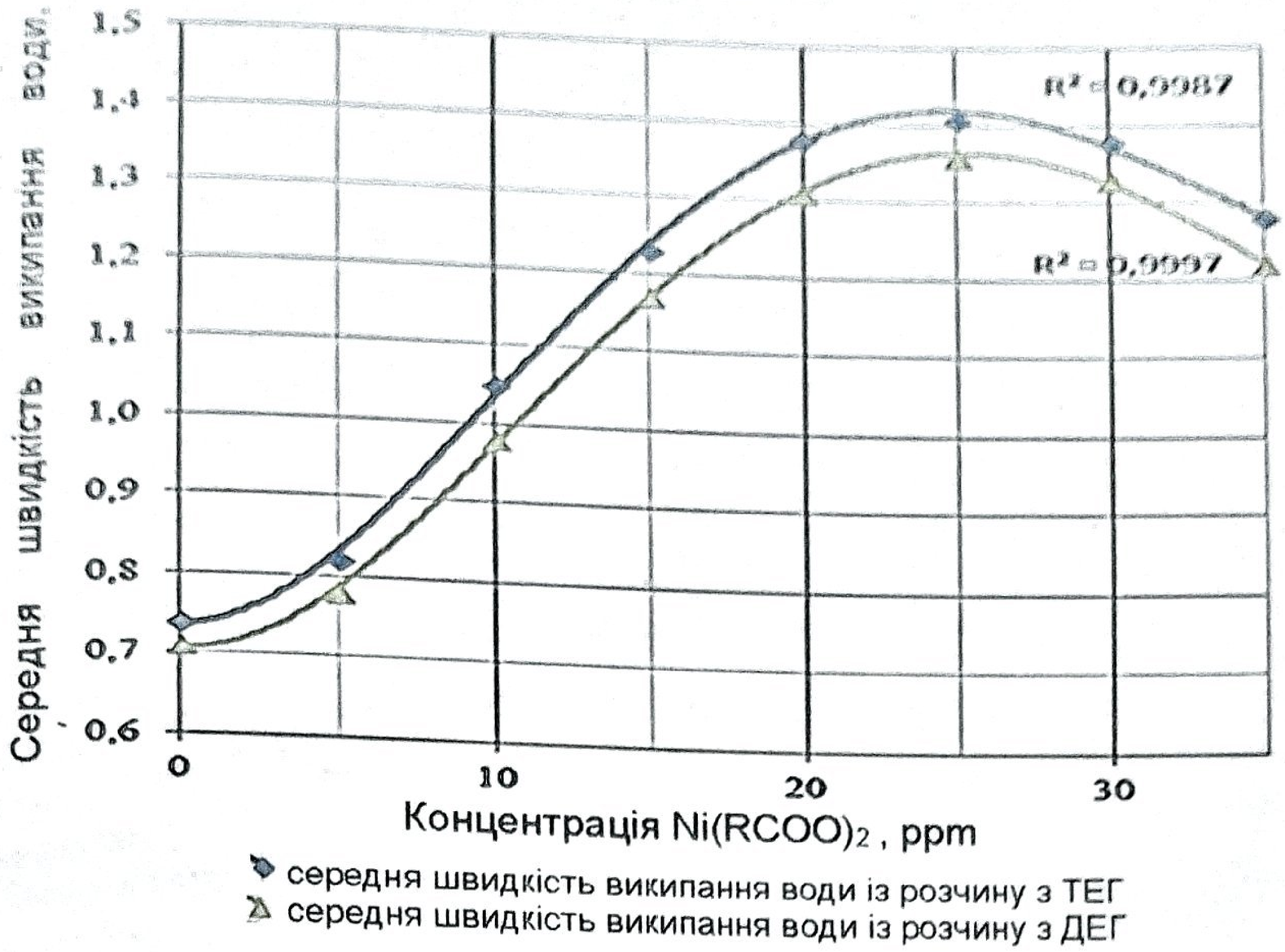


Рисунок 3.3 – Залежність швидкості випарювання води з розчину гліколю від концентрації введеної поверхнево-активної речовини $Ni(RCOO)_2$ [21]

Згідно таблиці 3.5, присутність $Ni(RCOO)_2$ в насиченоу гліколю, забезпечує поглиблення десорбції води щодо результатів традиційної схеми його регенерації.

Таблиця 3.5 – Результати досліджень щодо впливу поверхнево-активної речовини на процес десорбції води з насиченого гліколю при атмосферній перегонці на лабораторному стенді

Розчин «гліколь – вода»	Температура низу колони, ^{o}C	Початкова концентрація гліколю, % об.	Концентрація гліколю при атмосферній перегонці, % об.		Концентрація гліколю після атмосферної регенерації [31]. ,% об.
			без $Ni(RCOO)_2$	з вводом $Ni(RCOO)_2$	
ДЕГ-вода	140	95.0	97.2	99.1	97.0÷97.5
	145	95.0	97.6	99.4	
	150	95.0	97.8	99.7	
ТЕГ-вода	140	95.0	97.6	99.3	97.0÷97.5
	145	95.0	97.8	99.5	
	150	95.0	98.1	99.8	

При атмосферній перегонці насиченого водою гліколю (дієтиленгліколю і триетиленгліколю) в присутності $Ni(RCOO)_2$ може бути досягнуто залишковий вміст води в регенерованому гліколі на рівні 0.5% об. при температурі низу перегінній колони 140 ^oC - 150 ^oC. Це в середньому перевищує на 2,0% об. оптимально досяжне значення залишкового вмісту води в регенерованому гліколі при традиційній схемі атмосферної перегонки насиченого водою гліколю.

За результатами наведених досліджень можна зробити наступні висновки. Присутність поверхнево-активної речовини $Ni(RCOO)_2$ в концентрації 25 ppm в насиченому водою гліколі при його атмосферній перегонці забезпечує підвищення швидкості википання води і отримання регенерованого гліколю із залишковим вмістом води на рівні 0,5% об. При цьому з'являється можливість зниження температури низу відгінної колони до значень 140 - 150 °С. Це є важливим чинником при промислової регенерації гліколів тому, що може застосовуватися температура низу десорбера, яка не наближатися до температури термодеструкції абсорбенту.

Аналогічний залишковий вміст води в регенерованому абсорбенту на рівні 0,5% об. в промислових умовах можна забезпечити при вакуумній схемі регенерації гліколів і температурі низу десорбера максимально наближеною до температури його термодеструкції.

Наведені дані показують доцільність врахування поверхневих явищ в процесі регенерації насиченого абсорбенту. Вплив поверхнево-активних речовин на швидкість википання води з розчину гліколю висвітлено також в роботах [76, 77].

3.6. Вплив нікелевої солі синтетичних жирних кислот в абсорбенті на його експлуатаційний властивості

Основними експлуатаційними властивостями абсорбенту є його гігроскопічність і схильність до піноутворення. Оцінка схильності регенерованого гліколю із домішкою поверхнево-активної речовини до окислення здійснена в лабораторних умовах для діетиленгліколю і триетиленгліколя щодо зміни їх світлопропускної здатності при тривалому знаходженні при температурі наближеній до температури термодеструкції [2, 9]. Для діетиленгліколю температура при проведенні досліджень підтримувалася на рівні 160 °С - 162 °С. Для триетиленгліколю - на рівні 200 °С - 202 °С. Результати даних досліджень наведені в таблицях 3.6 і 3.7.

Таблиця 3.6 – Результати лабораторних досліджень впливу нікелевої солі синтетичних жирних кислот ($Ni(RCOO)_2$) в діапазоні концентрацій 0-50 ppm на інтенсивність окислення діетиленгліколю при температурах близьких до температури термодеструкції (160 – 162°С)

Час проведення дослідження, год	Світлопроникність регенерованого розчину ДЕГ, %			
	ДЕГ без $Ni(RCOO)_2$	ДЕГ з 10 ppm $Ni(RCOO)_2$	ДЕГ з 25 ppm $Ni(RCOO)_2$	ДЕГ з 50 ppm $Ni(RCOO)_2$
0.0	94	94	94	94
0.5	91	92	91	88
1.0	90	90	88	89
1.5	88	89	87	88
2.0	87	88	86	87
2.5	85	86	85	87
3.0	83	85	86	86
3.5	82	83	85	85
4.0	79	81	84	82
4.5	78	79	83	81
5.0	75	78	83	80

Таблиця 3.7 – Вплив ($Ni(RCOO)_2$) на окисні властивості в триетиленгліколю при температурах близьких до термодеструкцій (200 °С – 202 °С)

Час проведення досліджень, год	Світлопроникність регенерованого ТЕГ, %			
	ТЕГ без $Ni(RCOO)_2$	ТЕГ з 10 ppm $Ni(RCOO)_2$	ТЕГ з 25 ppm $Ni(RCOO)_2$	ТЕГ з 50 ppm $Ni(RCOO)_2$
0.0	93	93	93	93
0.5	92	92	91	92
1.0	91	90	89	90
1.5	88	89	88	88
2.0	85	88	87	87
2.5	84	85	86	87
3.0	83	84	86	86
3.5	80	83	86	85
4.0	77	81	86	83
4.5	77	79	85	83
5.0	76	79	85	81

Оцінка схильності регенерованого гліколю із домішкою поверхнево-активної речовини до випаровування здійснена в лабораторних умовах для дієтиленгліколю і триетиленгліколю, Для проведення досліджень прийнято значення температури рівне 80 °С [76]. Результати даних досліджень наведені в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 – Вплив ($Ni(RCOO)_2$) в діапазоні концентрацій 0-50 ppm на схильність гліколів до випаровування

Концентрація ПАР ($Ni(RCOO)_2$) в гликолі, ppm	Зміна схильності гліколей до випаровування, % відн.	
	ДЕГ	ТЕГ
0	100.0	100.0
5	86.7	84.7
10	73.6	72.8
15	62.7	61.4
20	56.1	53.7
25	52.3	49.8
30	49.7	49.1
35	48.3	47.6
40	47.5	47.2
45	47.1	46.9
50	46.8	46.7

Також у роботі [76] наведені експериментальні дані оцінки корозійної активності регенерованого гліколю із домішкою поверхнево-активної речовини. Суміші ПАР з ДЕГ і ТЕГ досліджувались шляхом фіксації зміни маси металевих зразків, поміщених у відповідні розчини при прокачуванні через них суміші повітря з діоксидом вуглецю при температурі 120 °С. Результати досліджень наведені в таблиці 3.9.

В роботі [78] також здійснена лабораторна оцінка впливу присутньої поверхнево-активної речовини ($Ni(RCOO)_2$) в регенерованому абсорбенті (діетиленгліколі і триетиленгліколі) на його гігроскопічні властивості (по зміні вологості пропущеного газу зі 100% вологістю через об'єм гліколю). Результати даних досліджень наведені в таблицях 3.10. Також здійснено оцінку ($Ni(RCOO)_2$) в регенерованому абсорбенті на його схильність до піноутворення (по висоті утвореного шару піни і часу її руйнування при пропусканні через гліколь газу). Результати даних досліджень наведені в таблицях 3.11.

Таблиця 3.9 – Вплив ($Ni(RCOO)_2$) в діапазоне концентрацій 0-50 ppm на корозійні властивості гліколів

Концентрация ПАР ($Ni(RCOO)_2$) в гликолі, ppm	Зміна корозійної активності гліколей, % відн.	
	ДЕГ	ТЕГ
0	100.0	100.0
5	98.6	98.7
10	93.3	93.1
15	71.1	70.9
20	24,3	24.7
25	12.6	12.7
30	12.6	12.7
35	12.6	12.6
40	12.6	12.5
45	12.5	12.5
50	12.5	12.4

Таблиця 3.10 – Результати лабораторних досліджень щодо впливу поверхнево-активних речовин на гігроскопічні властивості гліколів

Концентрація ПАР ($Ni(RCOO)_2$) в гликолі, ppm	Зміна відносної вологості газу після контакту з гліколем, % відн.	
	ДЕГ	ТЕГ
0	100.0*	100.0*
5	98.8	96.8
10	96.2	90.2
15	82.3	74.8
20	64.1	56.1
25	59.4	49.7
30	60.6	50.1
35	63.1	50.4
40	65.9	51.1
45	69.1	53.1
50	73.1	54.9
*	відносна залишкова вологість газу після його контакту з гліколем прийнята рівною 100 % відн. для ДЕГа 21.2 %, для ТЕГа 15.3 %	

Таблиця 3.11 – Вплив поверхнево-активних речовин на схильність регенерованих гліколей до піноутворення

Концентрація ПАР ($Ni(RCOO)_2$) в гліколі, ppm	Характеристика утвореної піни			
	висота, мм		час життя, с	
	ДЕГ	ТЕГ	ДЕГ	ТЕГ
0	90	20	12	10
5	піна не утворюється			
10				
15				
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				

На підставі даних лабораторних досліджень наведених в таблицях 3.5-3.9 з розгляду впливу поверхнево-активної речовини $Ni(RCOO)_2$ на експлуатаційні властивості регенерованого абсорбенту можна зробити наступні висновки. У присутність $Ni(RCOO)_2$ в концентрації 25 ppm в об'ємі гліколю при тривалій експлуатації блоків регенерації при температурах наближених до температури термодеструкції відповідного гліколю збільшується його стійкість до окислення на 5 - 10% відн. При температурах верху десорбційної колони, наближених до максимально допустимого значення схильність абсорбенту до випаровування скорочується в середньому в два рази відносно результатів при використанні абсорбенту без введення $Ni(RCOO)_2$. Корозійна активність абсорбенту в присутності в ньому $Ni(RCOO)_2$ в концентрації 25 ppm повинна скорочуватись в середньому у вісім разів.

На підставі аналізу даних лабораторних досліджень наведених в таблицях 3.10 і 3.11 з розгляду впливу поверхнево-активної речовини $Ni(RCOO)_2$ на експлуатаційні властивості регенерованого абсорбенту можна зробити наступні висновки. Присутність в абсорбенту поверхнево-активної речовини $Ni(RCOO)_2$ в концентрації 25 ppm підвищує його гігроскопічність в середньому в два рази. Також забезпечується повне придушення піноутворення абсорбенту на тарілках абсорбера.

В таблиці 3.12 – 3.18 і з урахуванням даних табл.. 3.1 наведено результати апробації впливу ПАР на процес абсорбційного осушення природного газу гліколями на типовій установці [21].

Таблиця 4.12 – Дані промислового експерименту впливу введення поверхнево-активної речовини ($Ni(RCOO)_2$) в обсяг гліколю в концентрації 25 ppm на процес осушення природного газу гліколями при роботі блоку регенерації абсорбенту за схемою атмосферної перегонки

Технологічні параметри експлуатації абсорбера			Технологічні параметри експлуатації десорбера				Показники ефективності роботи абсорбера	
Тиск, МПа	Температура, °С	Кратність циркуляції абсорбенту, кг /	Температура у випарювачы, °С	Тиск, МПа	Концентрація гліколю в насиченому абсорбенті,%	Концентрація гліколю в регенерованому абсорбенті,%	Крапельний винос абсорбенту з газом, г / 1000 м³ газу	Точка роси осушеного газу по воді, °С
Експлуатація без ПАР ($Ni(RCOO)_2$)								
6.6	21	6.98	160	0.11	96.61	97.86	5.31	мінус 12
6.6	21	6.98	150	0.11	96.64	97.67	5.24	мінус 11
6.6	21	7.11	145	0.11	96.67	97.41	5.37	мінус 10
6.6	21	7.43	140	0.11	96.70	97.29	5.26	мінус 10
6.6	21	8.06	130	0.11	96.70	97.04	5.49	мінус 10
6.6	21	9.21	120	0.11	96.70	96.92	5.32	мінус 10
Експлуатація з ПАР ($Ni(RCOO)_2$)								
6.6	21	6.98	160	0.11	95.48	99.73	следы	мінус 23
6.6	21	6.98	150	0.11	95.54	99.58	следы	мінус 22
6.6	21	6.98	145	0.11	95.67	99.49	следы	мінус 21
6.6	21	6.98	140	0.11	95.72	99.32	следы	мінус 19
6.6	21	6.98	130	0.11	95.86	99.07	следы	мінус 17
6.6	21	6.98	120	0.11	96.23	98.83	следы	мінус 16

Таблиця 4.13 – Дані дослідної експлуатації блоку регенерації гліколю типової установок комплексної підготовки газу за схемою атмосферної перегонки

Технологічні параметри регенерації		Вміст ДЕГ, % масс.		Світлопроникність регенерованого абсорбенту, %	
Температура, ^{o}C	Тиск, МПа	Регенерований абсорбент	Уловлений абсорбент	до	після
експлуатація без ПАР ($Ni(RCOO)_2$)					
160	0.11	97.86	1.47	94	90
150	0.11	97.67	1.39	94	91
145	0.11	97.41	1.28	94	91
140	0.11	97.29	1.21	94	92
130	0.11	97.04	1.13	94	93
120	0.11	96.92	0.94	94	93
експлуатація з ПАР ($Ni(RCOO)_2$)					
160	0.11	99.73	0.73	94	93
150	0.11	99.58	0.67	94	93
145	0.11	99.49	0.61	94	93
140	0.11	99.32	0.59	94	94
130	0.11	99.07	0.58	94	94
120	0.11	98.83	0.52	94	94

Таблиця 3.14 – Швидкість корозії устаткування блока регенерації гліколю типової установки підготовки газу за схемою атмосферної регенерації

Температура регенерації гліколя, ^{o}C	Швидкість корозії, мм/рік		
	Лінія виходу парів із десорбера	Лінія виходу гліколю з печі	Лінія виходу гліколю із теплообмінника десорбера
експлуатація без ПАР ($Ni(RCOO)_2$)			
160	0.10	0.13	0.13
150	0.10	0.11	0.12
145	0.09	0.11	0.11
140	0.08	0.10	0.10
130	0.07	0.09	0.08
120	0.07	0.08	0.07
експлуатація з ПАР ($Ni(RCOO)_2$)			
160	0.02	0.02	0.02
150	0.01	0.02	0.02
145	0.01	0.02	0.02
140	0.01	0.02	0.01
130	0.01	0.01	0.01
120	0.01	0.01	0.01

Таблиця 3.15 – Дані промислового експерименту впливу ($Ni(RCOO)_2$) в концентрації 25 ppm на процес осушення природного газу гліколями при роботі блоку регенерації абсорбенту за схемою вакуумної перегонки

Технологічні параметри експлуатації абсорбера			Технологічні параметри експлуатації десорбера				Показники ефективності роботи абсорбера	
Тиск, МПа	Температура, ^{o}C	Кратність циркуляції абсорбента, кг/м^{3}газа	Температура у випарнику, ^{o}C	Тиск, МПа	Концентрація гліколю в насиченому абсорбенті, %масс	Концентрація гліколю в регенерованому абсорбенті, %мас	капельний винос абсорбенту з газом з г/1000м^{3}газа	точка роси осушеного газу по воді, ^{o}C
експлуатація без ПАР ($Ni(RCOO)_2$)								
6.6	21	6.98	160	0.07	96.13	99.21	3.78	мінус 16
6.6	21	6.98	150	0.07	96.34	99.13	4.04	мінус 15
6.6	21	6.98	145	0.07	96.51	99.09	3.81	мінус 14
6.6	21	6.98	140	0.07	96.58	98.92	3.83	мінус 14
6.6	21	6.98	130	0.07	96.72	98.81	3.62	мінус 13
6.6	21	6.98	120	0.07	96.93	98.67	4.18	мінус 11
експлуатація з ПАР ($Ni(RCOO)_2$)								
6.6	21	6.98	160	0.07	95.51	99.84	следы	мінус 28
6.6	21	6.98	150	0.07	95.73	99.76	следы	мінус 27
6.6	21	6.98	145	0.07	95.79	99.69	следы	мінус 26
6.6	21	6.98	140	0.07	95.86	99.62	следы	мінус 24
6.6	21	6.98	130	0.07	95.97	99.50	следы	мінус 23
6.6	21	6.98	120	0.07	96.27	99.41	следы	мінус 22

Таблиця 4.16 – Дані дослідної експлуатації блоку регенерації гліколю типової установки підготовки газу за схемою вакуумної перегонки

Технологічні параметри регенерації		Склад ДЕГ, % мас.		Світлопроникність регенерованого абсорбента, %	
Температура, ^{o}C	Тиск, МПа	Регенерований абсорбент	Уловлений абсорбент в рефлюксній ємності	до	після
експлуатація без ПАВ ($Ni(RCOO)_2$)					
160	0.07	99.21	1.92	93	91
150	0.07	99.13	1.84	93	91
145	0.07	99.09	1.78	93	92
140	0.07	98.92	1.67	93	92
130	0.07	98.81	1.51	93	93
120	0.07	98.67	1.23	93	93
експлуатація з ПАВ ($Ni(RCOO)_2$)					
160	0.07	99.84	0.97	94	93
150	0.07	99.76	0.84	94	93
145	0.07	99.69	0.79	94	93
140	0.07	99.62	0.71	94	93
130	0.07	99.50	0.60	94	94
120	0.07	99.41	0.43	94	94

Таблиця 4.17 – Оцінка швидкості корозії устаткування блоку регенерації гліколю типової установок підготовки газу за схемою вакуумної регенерації

Температура регенерації гліколя, °С	Швидкість корозії, мм/рік		
	Лінія виходу парів із десорбера	Лінія виходу гліколя із печі	Лінія виходу гліко із вбудованого теплообмінника десорбера
експлуатація без ПАВ ($Ni(RCOO)_2$)			
160	0.09	0.11	0.11
150	0.08	0.10	0.11
145	0.07	0.09	0.10
140	0.06	0.09	0.08
130	0.05	0.07	0.07
120	0.05	0.06	0.05
експлуатація з ПАВ ($Ni(RCOO)_2$)*			
160	0.03	0.01	0.01
150	0.02	0.01	0.01
145	0.02	0.01	0.01
140	0.02	0.01	0.01
130	0.01	0.01	0.01
120	0.01	0.01	0.01

Таблиця 4.18 – Вплив ($Ni(RCOO)_2$) в концентрації 25 ppm на процес осушення природного газу гліколями при роботі блоку регенерації абсорбенту за схемою атмосферної перегонки і скорочення кратності циркуляції абсорбенту

Технологічні параметри експлуатації абсорбера			Технологічні параметри експлуатації десорбера				Показники ефективності роботи абсорбера	
Тиск, МПа	Температура, °С	Кратність циркуляції абсорбента, кг/м³газа	Температура у випарнику, °С	Тиск, МПа	Концентрація гліколю в насиченому абсорбенте, %масс	Концентрація гліколю в регенерованому абсорбенті, %мас	капельний винос абсорбенту з- газом з г/1000м³газа	точка роси осушеного газу по воді, °С
експлуатація з ПАВ ($Ni(RCOO)_2$)								
6.6	21	6.98	145	0.11	95.48	99.49	сліди	мінус 23
6.6	21	5.58	145	0.11	95.69	99.54	сліди	мінус 21
6.6	21	4.89	145	0.11	95.91	99.62	сліди	мінус 20
6.6	21	3.49	145	0.11	96.17	99.71	сліди	мінус 19

На підставі даних, наведених у таблицях 3.12 - 3.17, при аналізі роботи установки абсорбційного осушення природного газу гліколями за традиційною схемою і в присутності в абсорбенті поверхнево-активної речовини $Ni(RCOO)_2$ в концентрації 25 ppm при експлуатації блоку регенерації, як за схемою атмосферної перегонки, так і за схемою вакуумної перегонки, можна зробити наступні висновки.

Присутність ПАР в циркулюючому гліколі в системі осушення газу забезпечує отримання регенерованого абсорбенту із залишковим вмістом води на рівні 0,5% об. при роботі блоку регенерації гліколю за схемою атмосферної перегонки в діапазоні температур 140°С - 160°С. А при роботі блоку регенерації гліколю за схемою вакуумної перегонки в діапазоні температур 120°С - 160°С.

У кожному конкретному випадку залишковий вміст води в регенерованому абсорбенті при використанні поверхнево-активної речовини менше ніж без його присутності.

Аналіз даних таблиць 3.12 і 3.15, показує, що при наявності поверхнево-активних речовин в абсорбенті значення точки роси зменшується відносно значень при традиційній схемі експлуатації установок. Для постійного режиму роботи абсорбера при експлуатації блоку регенерації гліколю за схемами атмосферної перегонки присутності в абсорбенті поверхнево-активної речовини забезпечує зниження точок роси за водою на 6 – 9 °С щодо результатів, які отримуються без присутності поверхнево-активного речовини. При такому зниженні температури низу десорбера (до значень 120 – 140°С) для забезпечення необхідних точок роси газу по воді без присутності поверхнево-активної речовини в абсорбенті, виникає необхідність підвищення кратності циркуляції абсорбенту в системі в 1,3 рази. Для постійного режиму роботи абсорбера при експлуатації блоку регенерації гліколю за схемами вакуумної перегонки присутність в абсорбенті поверхнево-активної речовини забезпечує зниження точок роси по воді в середньому на 12°С щодо результатів, які отримуються без присутності поверхнево-активного речовини. При цьому в обох випадках при зниженні температурного режиму регенерації для забезпечення необхідних

точок роси газу в абсорбері не виникає необхідність підвищення кратності циркуляції абсорбенту в системі. Описане вище підтверджує, що наявність поверхнево-активних речовини $Ni(RCOO)_2$ у концентрації 25 ppm в об'ємі циркулюючого гліколю в системі абсорбції забезпечує підвищення ефективності масопередачі парів води з природного газу у фазу гліколя. Крім того присутність $Ni(RCOO)_2$ в гліколі підвищує його гігроскопічність і забезпечує пригнічення піноутворення на тарілках абсорбера.

Крім того, присутність в абсорбенті $Ni(RCOO)^2$ у концентрації 25 ppm забезпечує скорочення швидкості корозії обладнання в середньому в 5 - 8 разів. Також призводить до зниженні випаровування гліколя в десорбері в середньому в два рази.

Аналізуючи вплив на якість підготовки газу зниження кратності циркуляції абсорбенту при наявності в гліколі $Ni(RCOO)_2$ (табл. 3.18), можна зробити наступні висновки. Для блоку регенерації абсорбенту, який експлуатувався за схемою атмосферної перегонки при зниженні кратності циркуляції абсорбенту у два рази (з 6,98 кг /м^{3}газа до 3,49 кг / м^{3}газа). залишковий вміст води в регенерованому абсорбенті не перевищив 0,5% об. При зниженні кратності циркуляції абсорбенту точка роси газу по воді не наближалась до нижнього допустимого значення (мінус 10°С). При кратності циркуляції абсорбенту 6,98 кг / м^3 газу отримане значення точки роси газу по воді знаходиться на рівні мінус 23 °С. А при кратності циркуляції 3,49 кг / м^3 газу точки роси знаходиться на рівні мінус 19 °С.

Введення поверхнево-активної речовини $Ni(RCOO)_2$ в циркулюючий в системі абсорбент в концентрації 25 ppm забезпечує наступне:

- при роботі блока регенерації гліколю температура низу десорбера (145^{o}С) не наближається до температури його термодеструкції;

- отримання регенерованого абсорбенту з залишковим вмістом води не вище 0,5% об.;

- можливість зміни кратності циркуляції абсорбенту в системі в широкому діапазоні, яка визначається необхідною якістю підготовки товарного газу (табл. 4.18).

3.7. Висновки до розділу III

1. Розглянуто вплив поверхневих явищ на процеси масопередачі молекул води з видобутого природного газу в фазу гліколю на тарілках абсорбера і випаровування води з насиченого абсорбенту в десорбційній колоні. З аналізу випливає, що дані процеси можуть бути інтенсифіковані присутністю в абсорбенті поверхнево-активної речовини.

2. Обґрунтовано застосування в якості поверхнево-активної речовини в процесі абсорбційного осушення природного газу гліколями нікелевої солі синтетичних жирних кислот Ni $(RCOO)_2$ з вуглеводневим радикалом алканового ряду з числом атомів вуглецю від 9 до 15.

3. Присутність до 25 ppm ПАР нікелевої солі синтетичних жирних кислот ($Ni(RCOO)_2$) в абсорбенті за рахунок зниження поверхневого натягу на межі «гліколь – газ» підвищує швидкість випаровування води в середньому у два рази.

4. Присутність в насиченому водою гліколі 25 ppm $Ni(RCOO)_2$ може забезпечити отримання регенерованого абсорбенту із залишковим вмістом води не більше 0,5% при температурі низу десорбційної колони 145 °С.

5. Присутність в насиченому гліколі 25 ppm $Ni(RCOO)_2$ підвищує гігроскопічність регенерованого абсорбенту і стійкість до окисоення, суттєво знижує його схильність до піноутворення і випаровування. Також $Ni(RCOO)_2$ у середньому у два рази зменшує кратність циркуляції абсорбенту в системі.

6. Використання даної ПАР в процесі регенерації гліколю на блаках підготовки газу ПСГ (у тому числі ПСГ «Солоха») дозволить суттєво покращити техніко-економічні показники підготовки газу.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Аналіз застосовуваної в даний час технології абсорбційного осушення природного газу гліколями показав, що експлуатаційні показники даного процесу можуть бути поліпшені шляхом підвищення ефективності масопередачі молекул води з видобутого природного газу в фазу гліколю на тарілках абсорбера, збільшенням швидкості википання води з насиченого гліколю в десорбційній колоні, поліпшенням експлуатаційних властивостей регенерованого абсорбенту.

2. Переведення блоків регенерації з атмосферної на азеотропну перегонку дозволяє довести концентрацію гліколю в регенерованому абсорбенту до значення не менше 99,5% мас. і зниження температури десорбції води. Застосовування азеотропного агента дозволяє знизити температуру регенерації абсорбенту. У якості азеотропного агента пропонується використання циклогексану.

7. Обґрунтовано застосування в якості поверхнево-активної речовини в процесі абсорбційного осушення природного газу гліколями нікелевої солі синтетичних жирних кислот $Ni(RCOO)_2$.ЇЇ присутність у концентрації до 25 ppm в абсорбенті за рахунок зниження поверхневого натягу на межі «гліколь – газ» підвищує швидкість википання води в середньому у два рази.

9. Присутність в насиченому водою гліколі 25 ppm $Ni(RCOO)_2$ може забезпечити отримання регенерованого абсорбенту із залишковим вмістом води не більше 0,5% при температурі низу десорбційної колони 145 °С.

11. Запропоновано технологічну схему процесу абсорбційної осушки природного газу, яка передбачає одночасне використання для поліпшення масообмінних процесів в блоках абсорбції і десорбції поверхнево активних речовин для зменшення між фазного поверхневого натягу і азеотропної ректифікації.

3. Використання запропонованої ПАР і реалізація азеотропної регенерації гліколю на блаках підготовки газу ПСГ (у тому числі ПСГ «Солоха») дозволить суттєво покращити техніко-економічні показники підготовки газу.

11. A.S.Bin Mohamad. Natural Gas Dehydration using Triethylene Glycool(TEG). Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, University Malaysia Pahang, Submitted to the Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Bachelor of Chemical Engineering (Gas Technology) 2009.

12. Romo F., Tomasgard A., Hellemo L., Fodstad M., Eidesen B.H., Pedersen B. Optimizing the Norwegian natural gas production and transport. Interfaces, Volume 39, Issue 1. 2009. 46 – 56 P

13. Alharooni K., Barifcani A., Pack D., Gubner R., Ghodkay V., 2015. Inhibition effects of thermally degraded MEG on hydrate formation for gas systems. Journal of Petroleum Science and Engineering. 135(1):608-617. http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2015.10.001

14. de Medeiros, J.L., Arinelli, L.O., Araújo, O.Q.F., 2017. Speed of sound of multiphase and multi-reactive equilibrium streams: a numerical approach for natural gas applications. Journal of Natural Gas Science and Engineering. Vol. 46, pp. 222-241. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.08.006

15. Folas, G.K., Gabrielsen, J., Michelsen, M.L., Stenby, E.H., Kontogeorgis, G.M., Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State to Cross-Associating Systems. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 3823−3833

16. Haghighi H., Chapoy A., Burgess R., Tohidi B., 2009. Experimental and thermodynamic modelling of systems containing water and ethylene glycol: Application to flow assurance and gas processing. Fluid Phase Equilibria;276(1):24–30. http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2008.10.006

17. Karakatsani E.K., Kontogeorgis G.M., 2013. Thermodynamic Modeling of Natural Gas Systems Containing Water. Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 3499–3513. http://dx.doi.org/10.1021/ie302916h

18. Патент Arnold J.L., Pearce R.L., Schlten L.G. Gas drying process. U.S. patent3,349,544, Oct. 1967.

19. Патент Benoit L., Amande J.-C. Method for dehydrating a wet gas using a liquid dessicant, with advanced regeneration of said dessicant. U.S. patent 6,461,413, Nov. 1998.

20. Патент Robbins L.A., Weaver D.R. Gas drying process. European patent 0211659, Aug. 1986.

21. Патент Smith R.S. Dehydration of gases with liquid dessicants. U.S. patent 5,766,423, Sep. 1996.

22. Nazzer C.A., Keogh J., 2006. Advances in Glycol Reclamation Technology. Offshore Technology Conference; 18010. http://dx.doi.org/10.4043/18010-MS

23. Psarrou, M.N., Jøsang L.O., Sandengen K., Østvold T., 2011. Carbon Dioxide Solubility and Monoethylene Glycol (MEG) Degradation at MEG Reclaiming/Regeneration Conditions. Journal of Chemical & Engineering Data. 56 (12), 4720-4724. http://dx.doi.org/ 10.1021/je200709h

24. Son K.V., Wallace C., 2000. Reclamation/regeneration of glycols used for hydrate inhibition. Deep Offshore Technology. http://reclaim.com/wp-content/uploads/2013/10/reclamation- regeneration-of-glycols-used-for-hydrate-inhibition.pdf

25. Tzirakis F., Karakatsani E., Kontogeorgis G.M, 2016. Evaluation of the Cubic-Plus- Association Equation of State for Ternary, Quaternary, and Multicomponent Systems in the Presence of Monoethylene Glycol. Ind. Eng. Chem. Res. 55(43), pp 11371–11382.

26. Castier, M., 2011. Thermodynamic speed of sound in multiphase systems. Fluid Phase Equil. 306 (2), 204–211.

27. de Medeiros, J.L., de OliveiraArinelli, L., Of´elia de Queiroz, F.A., 2017. Speed of sound of multiphase and multi-reactive equilibrium streams: a numerical approach for natural gas applications. J. Nat. Gas Sci. Eng. 46, 222–241.

28. Ma, Q.-F., Hu, D.-P., Jiang, J.-Z., Qiu, Z.-H., 2009a. A turbulent Eulerian multi-fluid model for homogeneous nucleation of water vapour in transonic flow. Int. J. Comput. Fluid Dynam. 23 (3), 221–231.

29. A.S.Bin Mohamad. Natural Gas Dehydration using Triethylene Glycool(TEG). Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, University Malaysia Pahang. Submitted to the Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Bachelor of Chemical Engineering (Gas Technology) 2009.

30. Campbell J. M., Hubbard R. A. Gas conditioning and processing. Vol.2, 8th ed., John M. Campbell and Company, 2004, 480 p.

31. Arthur J. Kidnay, William R. Parrish, Daniel G. McCartney, Fundamentals of Natural Gas Processing, CRC Press publishing, 2ed,2012. 574 p.

32. Dong, L., ZhenYu, C., XingPeng, G., 2008. The effect of acetic acid and acetate on CO2 corrosion of carbon steel. Anti-Corros. Methods Mater. 55 (3), 130-134. http://dx.doi.org/10.1108/00035590810870437

33. Francis S. Manning, Richard E. Thompson (Ph.D.). Oil field Processing of Petroleum: Natural gas. PennWell Books, USA. 1991. 408 p.

34. Haiqing Lin, Scott M. Thompson, Adrian Serbanescu-Martin, Johannes G. Wijmans, Karl D. Amo, Kaaeid A. Lokhandwala, Timothy C. Merkel Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes, Journal of Membrane Science Volumes 413–414, USA, 2012, 70–81 P.

35. Hassan A.A. Faraga, Mustafa Mohamed Ezzatb, Hoda Amerb, Adel William Nashed. Natural gas dehydration by desiccant materials. Alexandria Engineering Journal Volume 50, Issue 4, 2011, Egypt, 431–439 P.

36. Pezhman Kazemi, Roya Hamidi. Sensitivity analysis of a natural gas Triethylene glycol dehydration plant in Persian Gulf region. Petroleum & Coal, Iran.Vol.53 Issue 1, 2011 71 – 77 P.

37. Romo F., Tomasgard A., Hellemo L., Fodstad M., Eidesen B.H., Pedersen B. Optimizing the Norwegian natural gas production and transport. Interfaces, Volume 39, Issue 1. 2009. 46 – 56 P.

38. Yegorov Y. & Wirl F. Energy relations between Russia and EU with emphasis on natural gas", OPEC Energy Review, Volume 32, Issue 4, 2008. 301 – 322P.

39. Huffmaster M.A. Gas Dehydration Fundamentals Introduction. Laurance Reid Gas Conditioning Conference. 2004.

40. Kohl A. L., Nielsen R. B. Gas purification. – 5th ed., USA, Gulf Publishing Company, 1997, 1439 p.

41. Muhammad Aimen Isa, Usama Eldemerdash, Khashayar Nasrifar. Evaluation of potassium formate as a potential modifier of TEG for high performance natural gas dehydration process. Malaysia. Chemical engineering research and design. Volume 91,Issue 9, 2013, 1731–1738 P.

42. Hernandez-valencia et al. (1992) Design Glycol Dehydration Units for Maximum Efficiency. Proceedings of the Seventy-First GPA Annual Convection. Tulsa, Oklahoma. pp310-317

43. M. A. Huffmaster . 2004. Gas Dehydration Fundamentals Introduction: Proceedings of The Laurance Reid Gas Conditioning Conference.

44. Braek et al. (2001) Optimization of Process Parameters for Glycol Unit to Mitigate the Emission of BTEX/VOCs. Institute of Chemical Engineers. Trans IchemE, 79. Part B

45. Ebeling et al. (1998). Reduce Emissions and Operating Cost with Appropriate Glycol Selction. Proceedings of the Seventy-Secind GPA Annual Convection. Tuls,Oklahoma.w

46. Dr. Mahmood Moshfeghian (2010) Should the TEG Dehydration Unit Design Be Based on the Water Dew Point or Hydrate Formation Temperature: John M. Campbell & Co

47. Dr. Mahmood Moshfeghian (2010) What is the Impact of Water Content on the Dew Point and Hydrate Phase Behavior?: John M. Campbell & Co.

48. H.K.Abdel-Aal and Mohamed Aggour(2003). Petroleum and gas field processes: Marcel Dekker Inc.

49. Alireza Bahadori et al. (2009) Rapid estimation of equilibrium water dew point of natural gas in TEG dehydration system. Journal of Natural Gas Science and Engineering pp.68-71

50. Laksel EPS Technologies Pte Ltd (1995) Drizo Gas Dehydration Package http://http://www.laksel.com.sg/product10.htm [acessed 6/05/2011]
51. Peng, D., Y., Robinson, D., B., (1976): A New Two-Constant Equation of State, Ind. Eng. Chem., Fundam., 15(1), p. 59-65
52. Naif A. Darwish a et al. (2007) Computer simulation of BTEX emission in natural gas dehydration using PR and RKS equations of state with different predictive mixing rules. Elsevier, pp. 958-964
53. Dan Laudal Christensen (2009) Gas Dehydration: Thermodynamic Simulation of The Water/Glycol Mixture, pp. 1 -15
54. GPA Europe's meeting. Process Simulation of Glycol Regenaration (2002)Elisabeth Tyvand Selstø,
55. B.Tohidi et al.(1990) On The Mechanism of Gas Hydrate Formation In Subsea Sediments: Department of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh-Scotland
56. Sloan, E. D.(1990), Clathrate Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker Inc., New York.
57. Ripmkester, J.A., Tse, IS, Ratcliffe, C.I., and Powell, B.M.(1987), "A New Clathrate Hydrate Structure", Nature, Vol. 325, No. 135,, pp. 135-136.
58. James G. Speight, Dr. (2006). The Chemistry and Technology of Petroleum. 4th Ed: Taylor & Francis Group
59. GilbStephen Atkinson (1994) Vapor Absorbent Compositions comprising Potassium Formate, United States Patent, Nieuwe Uitweg33, NL-2541 BRThe Hague in Netherlands [32] John H. Hallman (2001) Gas Dehydration with Cavitation Regeneration of Potassium Formate Dehydrating Solution, United States Patent, Clearwater International LLC in Houston Texas
60. Gilbert Gavlin et al. (1996) Gas Dehydration Process, United States Patent, Gas Research Institute in Chicago
61. Chorng H. Twu et al. (2005) Advanced equation of state method for modelling TEG–water for glycol gas dehydration. Fluid Phase Equilibria, pp213-22.