



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

Poolkoksigaasi komponentideks eraldamise protsessi simulatsioon Aspen Hysys

**Simulation of the process of separating retort gas into
components in Aspen Hysys**

Kütuste keemia ja tehnoloogia õppekava magistritöö

Üliõpilane: Aleksandr Ivanov

Üliõpilaskood: 204099RAKM

Juhendaja: Allan Niidu, PhD, professor

Kohtla-Järve, 2022

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"24" mai 2022.

Autor: Aleksandr Ivanov

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle/magistritööle esitatud nõuetele

"..." 20.....

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"..." 20.....

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS

Mina Aleksandr Ivanov (sünnikuupäev: 27.09.1986)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Poolkoksigaasi komponentideks eraldamise protsessi simulatsioon Aspen Hysys, mille juhendaja on Allan Niidu,
 - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Sisukord

.....	1
LÜHENDID	5
SISSEJUHATUS	6
1. GAASISEEGUDE ETTEVALMISTAMISE JA FRAKTSIONEERIMISE MEETODEID	8
1.1. Gasisegude ettevalmistamise meetodid	8
1.2. Gaasi fraktsioneerimisseadmed ja meetodid gaasisegu eraldamiseks	10
1.2.1. Kompressioonimeetod	10
1.2.2. Absorptsiooni meetod.....	10
1.2.3. Madaltemperatuurne kondensatsioon	11
1.2.4. Süsivesinikgaaside eraldamine gaasifraktsioneerimisseadmetes (RGP)	12
2. POOLKOKSIGAASI KOMPONENTIDEKS ERALDAMISE PROTSESSI MODELLEERIMINE ASPEN HYSYSIS TARKVARA ABIL.....	15
2.1. PG eelpuhastus H ₂ S-st ja CO ₂ -st	15
2.2. PG koostis enne eraldamist.....	19
2.3. PG komponentideks lahutamise tehnoloogilise protsessi kirjeldus	21
2.4. Gaasifraktsioneerimiskolonnide tehniline kirjeldus	21
2.4.1 Debutaanamise kolonn	21
2.4.2 Depropaaniseerimise kolonn	27
2.5. Projekti hinnanguline maksumuse arvutus aspen programmi abil	33
3. SAADUD GAASIDE JA GAASISEGUDE MAKSUMUS JA KASUTUSVALDKONNAD	35
3.1. Maagaasi tarbimine Eestis	36
KOKKUVÕTE	39
SUMMARY.....	40
KIRJANDUS	41

LÜHENDID

Aspen Hysys- (HYSYS for short, a portmanteau from Hyprotech and Systems) is the one of the top leading Chemical Process Simulator in the market (or at least in the Chemical Engineering World). (HYSYS lühidalt, portmanteau firmalt Hyprotech and Systems) on üks juhtivaid keemiliste protsesside simulaatoreid turul (või vähemalt keemiatehnika maailmas)

APG - Associated petroleum gas. Kaasuv naftagaas

CRGP - Central refinery gas plants. Tsentraalsed rafineerimistehase gaasitehased

DEA- Dietanoolamiin

PG- Poolkoksi gaas

PID- Proportsionaalne-integraal-diferentseeriv

q1, q2, q3, q4, q5, q6, q7, q8, q9, q10, q11, q12- energia voolab (joonis 6 ja joonis 5)

RGP- Refinery gas plants. Rafineerimistehaste gaasitehased

q1, q2, q3, q4, q5, q6, q7, q8, q9, q10, q11, q12- energia voolab (joonis 6 ja joonis 5)

SISSEJUHATUS

Põlevkivi pürolüüsi käigus tekivad lisaks põlevkiviõlile ka muud kõrvalsaadused. Üheks selliseks kõrvalsaaduseks on poolkoksi gaas (edaspidi PG). PG koosneb paljudest komponentidest: metaan, etaan, propaan, etüleen, propüleen, vesinik ja muud komponendid väiksemates kogustes. Tänapäeval PG on kasutusel elektrijaamades peamiselt energia tootmiseks. Energia tootmine toimub PG põletamisel kateldes, et tekitada auru, mis omakorda juhitakse edasi turbiini energia tootmiseks. Kuid võttes arvesse asjaolu, et PG koostises on peale metaani ka teised gaasid, nagu propaan, propüleen, etaan, etüleen, mille sisaldus on umbes 30% PG kogumahust, võib öelda, et nende ainete põletamine ei ole nende kõige optimaalsem kasutusviis. Arvestades seda, et nende ainete järele kemikaalide turul on suur nõudlus ja nende ainete hind on kordades kõrgem neist toodetava energia hinnast. Näiteks propaani hinnaks maailmaturul on praegu üle 532-euro tonni eest [1]. Nende ainete eraldamine üldisest gaasivoolust annaks võimaluse luua lisakasumit, vähendada põlevkivi töötlemise süsiniku jalajälge, suurendada väärtusahelat ning kasutada tõhusamalt ära PG potentsiaali. Samuti peab tähelepanu pöörama metaani ja etaani fraktsioonide suurele kasutuspotentsiaalile, mida saaks samuti kasutada mitte ainult energia tootmiseks. Tänapäeval soovib iga riik energiasektoris olla iseseisev, mistõttu komponentide eraldamine võimaldaks Eesti kodutarbijatele kasutada oma gaasi, milles komponentide kontsentratsioon PG-s on ligikaudu 51,73% (CH_4 , H_2 , C_2H_4 , C_2H_6). Kogumaht ei kata loomulikult kogu Eesti Vabariigi poolt tarbitava maagaasi kogust, kuid isegi selline väike osa võib olulisel määral meid energiajulgeolekule lähemale tuua.

Maailmas juba kasutama gaaside fraktsioneerimisseadmeid gaasisegu eraldamiseks ning lõpuks kõikide komponentide tõhusamaks kasutamiseks. Näidiseks võib esile tuua Amuuri gaasitöötlemistehase gaaside fraktsioneerimisseadmeid [2]. Neid kasutatakse peamiselt naftatööstuse tehastes ja naftatootmiskomplekside läheduses olevate naftatootmise kõrvalsaaduste ehk APG (Associated petroleum gas = APG) eraldamiseks, mis on naftatootmise lahutamatuks osaks. PG on APGga võrreldes sarnase koostisega, seetõttu käesolevas töös käsitletakse võimalusi juba olemasolevatel gaaside fraktsioneerimisseadmetel.

Selle töö põhieesmärgiks on gaasi fraktsioneerimisseadme modelleerimine Aspen Hysys programmi abil gaasisegu eraldamise protsessi uurimiseks. Samuti ka eraldada kõrge puhtusastmega propaani ja propüleeni segufraktsiooni peamisest gaasisegust. Lisaks on toodud ka täiendavad eesmärgid:

- uurida PG vesiniksulfiidist (H_2S) eelpuhastamise võimalusi
- anda üldine ülevaade gaaside fraktsioneerimisseadmete kohta
- uurida gaaside fraktsioneerimiskolonnide ehituse iseärasusi
- vaadelda ka esialgset majandusmudelit

Seda tööd võib pidada asjakohaseks järgmistel põhjustel:

- PG eraldamine fraktsioonideks võimaldab saada lisakasumit
- CO₂ heitme vähendamine
- põlevkivi väärtusahela suurendamine
- metaani ja etaani fraktsiooni tulevane kasutus majapidamiste varustamiseks

Selle töö kirjutamiseks on kasutatatud tarkvara Aspen Hysys.

1. GAASISEEGUDE ETTEVALMISTAMISE JA FRAKTSIONEERIMISE MEETODEID

1.1. Gasisegude ettevalmistamise meetodid

Gaaside koostiste võrdlemisel on näha, et kõik naftasaaduste töötlemisel gaasis esinevad komponendid on olemas ka poolkoksi gaasis, mis omakorda võimaldab seda sama edukalt eraldada kui seda teostatakse naftatöötlemistehastes. Tabelis 1.1 on toodud mõnede rafineerimisprotsesside ja poolkoksigaasi gaasikoostised. Peaaegu kõigi gaaside kvalitatiivne koostis on identne poolkoksi gaasi koostisega, need erinevad ainult kvantitatiivse koostise poolest.

Tabel 1.1 Süsivesinikgaaside koostis naftatoodete ja poolkoksi gaasi töötlemise põhiprotsesside käigus [3]

Komponendid	Termiline pragunemine rõhu all	Pidev koksimine koksi keevkihis	Bensiini katalüütiline reformimine	Raske destillaadi lähteaine hüdrokrakkimine	PG
H ₂	0,2	0,6	6	-	13,2
CH ₄	16	23,2	13	6,9	17,3
C ₂ H ₄	2,5	18,3	-	-	12,1
C ₂ H ₆	17	15,3	21	14	9,2
C ₃ H ₆	9	17,4	-	-	7,8
C ₃ H ₈	21,5	9,2	32	44,7	3
ΣC ₄ H ₆	14,8	3,1	28	34,4	3,4

Gaasid samuti sisaldavad H₂S ja CO₂, mille sisaldus varieerub sõltuvalt kasutatud tooraine algsest koostisest ja valitud ümbertöötlemisprotsessist.

Tänapäeval maailmas gaasisegude eraldamiseks on teada palju meetodeid. Igal gaaside eraldamise meetodil on omad eelised ja puudused. Konkreetse gaasisegu eraldamise meetodi valimisel tuleb arvesse võtta ainete massikoostist eraldatavas segus. Arvestada tasub ka H₂S sisaldust eraldatavas segus, mis tuleb enne eraldamise alustamist eemaldada, et saada puhtam toode. Lõputöös käsitletakse võimalust puhastada PG vesiniksulfiidist, kasutades dietanoolamiini, mis mitte ainult absorbeerib vesiniksulfiidi, vaid ka eemaldab PG koostisest süsinikdioksiidi. Pärast PG puhastamist soovimatutest komponentidest tuleb gaasisegu komprimeerida.

Enne fraktsioneerimist gaasisegu peab olema puhastatud H₂S ja CO₂-st ning ettevalmistatud transportimiseks ehk kuivatatud.

PG eraldamise protsessi modelleerimiseks kasutati PG-ga sarnase koostisega gaaside segu. Modelleerimisprotsess sisaldab gaaside segu, mis on eelnevalt puhastatud vesiniksulfiidist ja süsinikdioksiidist keemilise absorbendiga absorptsiooni seadmes. Gaaside eelpuhastus on vajalik produktide suurema puhtuse saavutamiseks komponentideks eraldamise käigus ja seadmete korrosiooni vähendamiseks. Antud protsess on näidatud tehnoloogilise skeemi ja mudelina.

PG puhastamiseks soovimatutest komponentidest, nagu H₂S ja CO₂, antud lõputöös käsitletakse keemilist absorbenti - dietanoolamiini. Antud absorbent on valitud seetõttu, et see tagab kuni 99% gaasi puhastusastme ja ka selle absorbendi suure selektiivsuse tõttu. Arvestades asjaolu, et PG koosneb suurest hulgast komponentidest, mängib selektiivsus väga olulist rolli. Selleks, et vältida soovimatute komponentide lahustumist absorbendis, tuleb absorbent igal üksikjuhul hoolikalt valida. Tänapäeval on teada üsna palju keemilisi absorbente, nagu näiteks: etanoolamiin + vesi, dietanoolamiin + vesi, metüül-dietanoolamiin + vesi, diglükoolamiin + vesi, aluseline vesi- process Sulfureks- kasutada NaOH, kaaliumkarbonaat + vesi + benfieldi lisandid, kaaliumkarbonaat + korrosioonihäbiitor + katalüsaator[4].

Lisaks keemilistele absorbentidele kasutatakse ka füüsikalisi absorbente ja samuti ka kombineeritud gaaside puhastusmeetodeid.

Vesi gaasisegus mõjutab seadmeid negatiivselt, nii et kui gaasisegus on olemas vesi, kuivatatakse gaasisegu eelnevalt.

Niiskuse eemaldamiseks gaasisegust kasutatakse erinevaid meetodeid:

Absorptsioonimeetod, mis on maailmas kõige levinum meetod niiskuse eemaldamiseks. Absorptsioonimeetodis kasutatakse selliseid aineid nagu etüleenglükool, dietüleenglükool, trietüleenglükool, propüleenglükool

Adsorptsioonimeetod kasutatakse peamiselt siis, kui lisaks niiskusele on vaja gaasisegust eemaldada ka muid kahjulikke kemikaale. Adsorptsioonimeetodis kasutatakse selliseid adsorbente nagu alumiiniumoksiid, silikageel, tseoliidid

Kombineeritud meetod, milles on kombineeritud adsorptsioon ja adsorptsioon. [5]

1.2. Gaasi fraktsioneerimisseadmed ja meetodid gaasisegu eraldamiseks

1.2.1. Kompressioonimeetod

Selle gaasisegu eraldamise meetodi jaoks on vaja gaasi kokku suruda ja seejärel jahutada. Kokkusurumisel ja jahutamisel lähevad suure molekulmassiga komponendid vedelasse faasi. Rõhk, milleni on vaja gaasisegu kokku suruda, valitakse, võttes arvesse järgmised tegurid:

- eraldatava gaasisegu koostis
- eraldatud komponentide puhtusaste
- kokkusurumiseks ja jahutamiseks kulutatud energia hulk

Enamasti surutakse gaasisegu kokku kompressorite abil kolmes etapis. Esimene etapp on segu kokkupressimine 0,4-0,6 MPa-ni, teise etapi jooksul 1,2-1,7 MPa-ni ja kolmanda etapi jooksul 3,2-5,0 MPa-ni. Peale igat etappi eraldatakse gaasi kondensaat gaasisegust separaatorite abil. Pärast esimest etappi eralduvad enamasti C₅+ süsivesinikke. Pärast teist etappi vabanevad propaan ja butaan. Pärast kolmandat etappi eraldub propaan ja muud esialgse segu kerged komponendid. Lisaks juhitakse eraldatud segud edasiseks eraldamiseks gaaside fraktsioneerimisseadmesse ja pärast kolmandat etappi gaasi suunatakse kas lõpptarbijale või õliabsorberisse.

Seda meetodit kasutatakse peamiselt nii-öelda rasvaste gaaside eraldamiseks, milles C₃+ süsivesinike sisaldus on üle 150 g/m³ [6].

1.2.2. Adsorptsiooni meetod

Adsorptsioonimeetod on raskete süsivesinike selektiivne absorbeerimine vedelate adsorbentide abil. Adsorbent võib olla petrooleum, stabiilne kondensaat ja teatud tüüpi diislikütus. Komponendid absorbeerivad paremini:

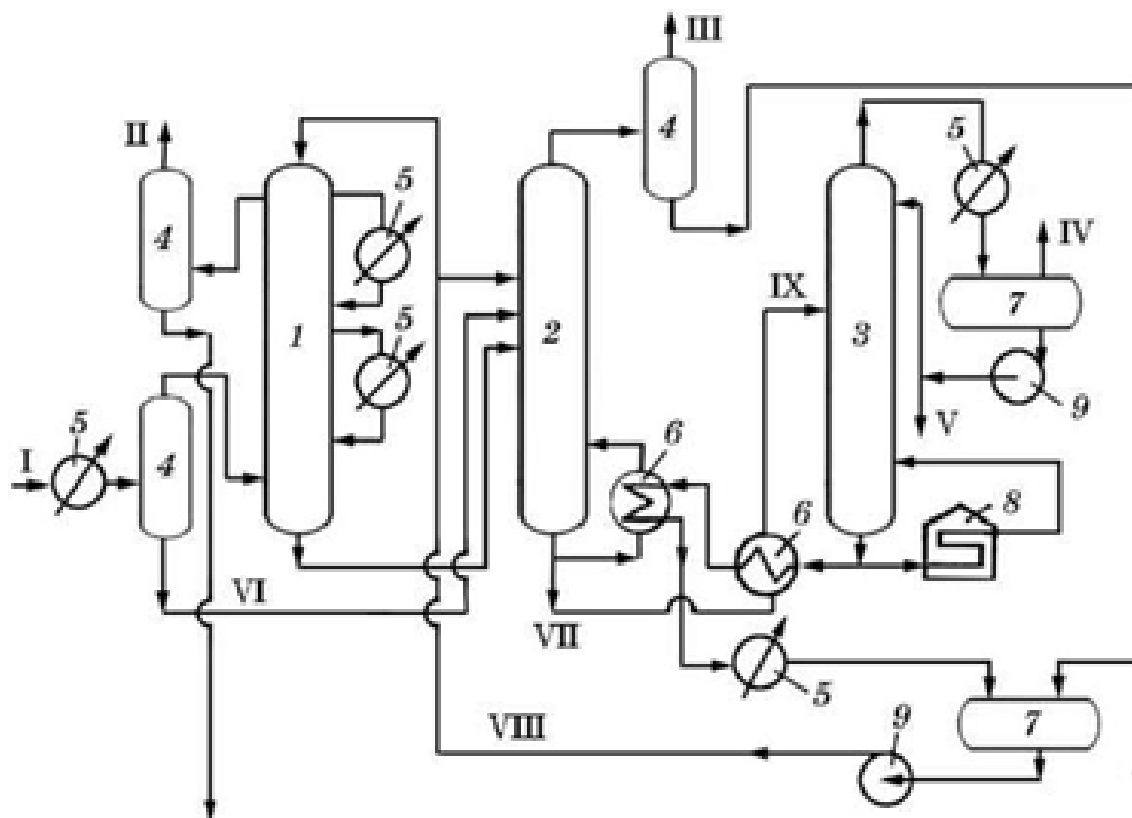
- Mida suurem on molekulmass
- Mida suurem on rõhk absorberis
- Mida madalam on temperatuur absorberis

Gaasisegu eraldamine toimub kolonnseadmes, millesse on paigaldatud plaadid (sõel- ja korkplaat).

Absorberi tehnilised parameetrid: rõhk - 1-5 Mpa, temperatuur - 30-40° C. Desorberi tehnilised parameetrid: rõhk - 0,3-0,5 Mpa; temperatuur - 160-200° C

Imendunud süsivesinike desorbeerimiseks kasutatakse ülekuumutatud auru. Desorptsioon võib toimuda kahes etapis, esimeses etapis eraldatakse metaani ja etaani ning teises etapis vedelaid süsivesinikke. C₃+ süsivesinikud neelduvad 80-85% ulatuses. Etaani, propaani, butaani absorptsiooni parandamiseks kasutatakse mõnikord madaltemperatuurset absorptsiooni, mis nõuab gaaside eelnevat kuivatamist [7].

Joonisel 1.1 on näidatud selle meetodi tehnoloogiline skeem.



Joonis 1.1 Absorptsiooniseade absorptsioon-aurutuskolonniga [8]:

1 - absorber; 2 - absorptsioon-aurutuskolonn; 3 - desorber; 4 - separaatorid; 5 - külmikud-kondensaatorid; 6 - soojusvaheti; 7 - mahuti; 8 - torukujuline ahi; 9 - pumbad;

I - elava ehk üle kuumutatud aur; II - kuiv gaas (stripped gas); III - jääkgaas; IV - kondenseerimata gaas; V - ebastabiilne bensiin; VI - süsivesinike kondensaad; VII - küllastunud absorbent; VIII - absorbent; IX - deetaniseeritud kondensaad.

1.2.3. Madaltemperatuurne kondensatsioon

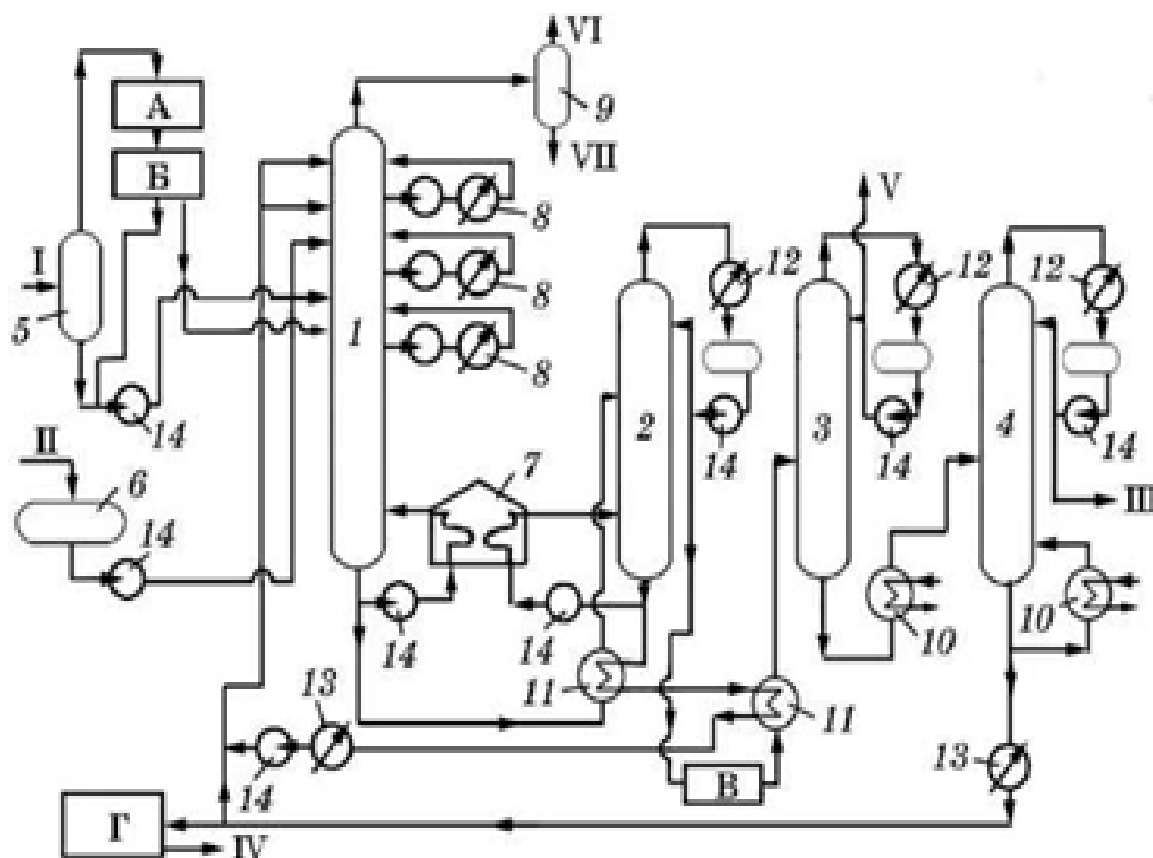
Seda gaasisegu eraldamise meetodit kasutatakse suuremal määral, kui tooraine mahud on suured ja kui on vaja eraldada etaani, propaani, propaani-butaani fraktsioone.

Selle meetodi kasutamiseks on kaks võimalust. Esimeseks on see, kui kogu eraldatava gaasisegu voog jahutatakse ja juhatakse rektifikatsioonikoloni. Sellisel juhul saame koloni ülaosast gaasi ja altpoolt deetaniseeritud bensiini. Teise meetodi puhul siseneb jahutatud gaas esmalt separaatorisse, et eraldada gaasifaasi vedelast faasist, ja seejärel siseneb vedel faas rektifikatsioonikoloni järgneva eraldamiseks [9].

Tabel 1.2 Rektifikatsioonikolonide (RGP) töörežiim [11]

Kolonn	Temperatuur,		Rõhk,	Kogus (arv)
	°C, mitte kõrgem kui		Mpa	Klapp
	ülevalt	alt		taldrikud
Deetaanisaator	80	180	2,6-2,9	43
Propaan	65	140	1,0	80
Debutaanisaator	72	140	7,0-1,0	44
Depentaanisaator	90	120	0,3-0,4	45
n-butaan-isobutaan	58	100	0,9	60
n-pentaan-isopetaan	76	100	0,4-0,5	80

Fraktsioneeriva absorberiga RGP-d kasutatakse siis, kui gaasisegu sisaldab küllastunud süsivesinikke, küllastunud ja küllastumata süsivesinike segu ning ka siis, kui segu sisaldab suures koguses metaani ja etaani. Absorberis absorbeeritakse C₃+ süsivesinikud ning desorbeeritakse metaani ja etaani segu.



Joonis 1.3 Tööstuslik gaasi fraktsioneerimisseade fraktsioneeriva absorberiga [12] :

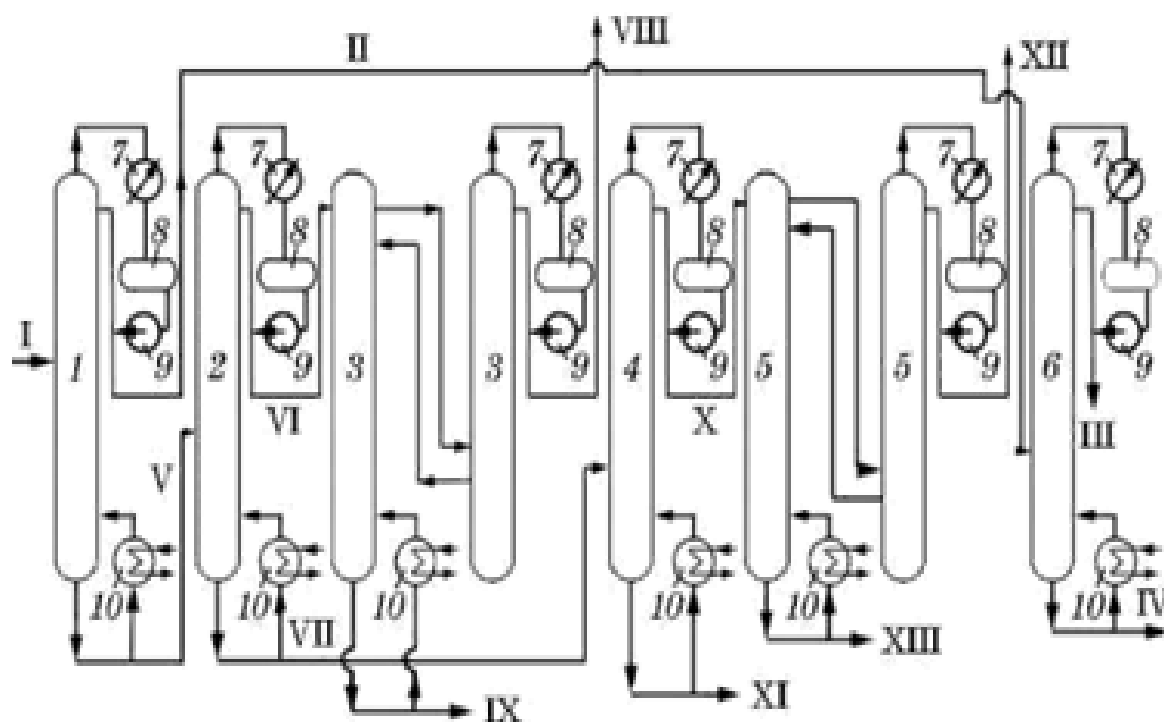
1 - fraktsioneeriv absorber; 2 - stabilisaator; 3 - propaani kolonn; 4 - butaani kolonn; 5 - tilkade eemaldaja; 6 - mahuti; 7 - torukujuline ahi; 8 - külmik; 9 - gaasiseparaator; 10 - keetel; 11 - soojusvaheti; 12 - külmik-kondensaatorid; 13 - külmikud; 14 - pumbad;

A - monoetanoolamiiniga puhastamisplakk; B - komprimeerimine; B - puhastus- ja kuivatusseade; G - leelistamisseade; I - rasvane gaas; II - ebastabiilne bensiin; III - butaanbutüleeni fraktsioon; IV - stabiilne bensiin; V - propaan-propüleeni fraktsioon; VI - kuiv gaas; VII - kondensaat.

RGP töö võib olla alla- ja ülespoole suunatud rõhurežiimiga. Esimese kolonni ülaosast allapoole suunatud rõhurežiimis eraldatakse metaani ja etaani fraktsioonid ning kolonni alumisest osast läheb vool järgmisesse kolonni. Propaani fraktsioon eraldatakse teise kolonni ülaosast. Töörõhk esimeses kolonnis on 3-3,5 MPa, teises kolonnis on töörõhk 1,3-1,6 MPa.

RGP ülespoole suunatud rõhuga töötab vastavalt järgmisele printsiibile. Esimese kolonni ülalosas eraldub etaan-propaan-butaani fraktsiooni segu ja altpoolt stabiilne bensiin. Teises kolonnis eraldatakse ülevalt etaani-propaani segufraktsiooni ja altpoolt butaani fraktsiooni. Kolmandas kolonnis eraldatakse etaani fraktsiooni propaani fraktsioonist.

Ökonoomsem on kasutada ülespoole suunatud rõhurežiimiga RGP-d, just juhul, kui gaasigus on vähe propaani-butaani fraktsiooni.



Joonis 1.4 Tööstuslik gaasi keskfraktsioneerimisseade (Central refinery gas plants CRGP) [13] :

1 - propaani kolonn; 2 - butaani kolonn; 3 - iso-butaani kolonnid; 4 - pentaani kolonn; 5 - iso-pentaani kolonnid; 6 - etaani kolonn; 7 - külmik-kondensaatorid; 8 - mahutid; 9 - pumbad; 10 - keetlid;

I - tooraine; II - etaan-propaani fraktsioon; III - etaani fraktsioon; IV - propaani fraktsioon; V - butaan-heksaani fraktsioon; VI - butaani fraktsioon; VII - pentaan-heksaani fraktsioon; VIII - iso-butaani fraktsioon; IX - n-butaan; X - pentaani fraktsioon; XI - heksaani fraktsioon; XII - iso-pentaani fraktsioon; XIII - n-pentaan.

2. POOLKOKSIGAASI KOMPONENTIDEKS ERALDAMISE PROTSESSI MODELLEERIMINE ASPEN HYSYSIS TARKVARA ABIL

2.1. PG eelpuhastus H₂S-st ja CO₂-st

Antud töös on vaadeldud ja modelleeritud kaks protsessi: gaasi ettevalmistamise etapp ehk CO₂ ja H₂S-st puhastamine ning eraldamise etapp ehk gaasi fraktsioneerimine.

Modelleerimiseks on kasutatud venekeelset kasutajaliidest, millega seoses kõik tarkvarast kopeeritud tabelid on osaliselt venekeelsete nimetustega ja pealkirjadega.

Gaasi puhastamiseks on valitud dietanolamiin (edaspidi DEA), kuna see võimaldab puhastada gaasi mitte ainult H₂S-st ja CO₂-st, vaid absorbeerib osaliselt ka merkaptaane (RSH), karbonüülsulfiidi (COS) ja süsinikdisulfiidi (CS₂). Samas dietanolamiin, võrreldes füüsikaliste absorbentidega, ei lahusta praktiliselt C₃+ süsivesinikke, mis samuti mängib olulist rolli antud lõputöös, kuna peamisteks töös kirjeldatud eralduskomponentideks on C₃+ süsivesinikud.

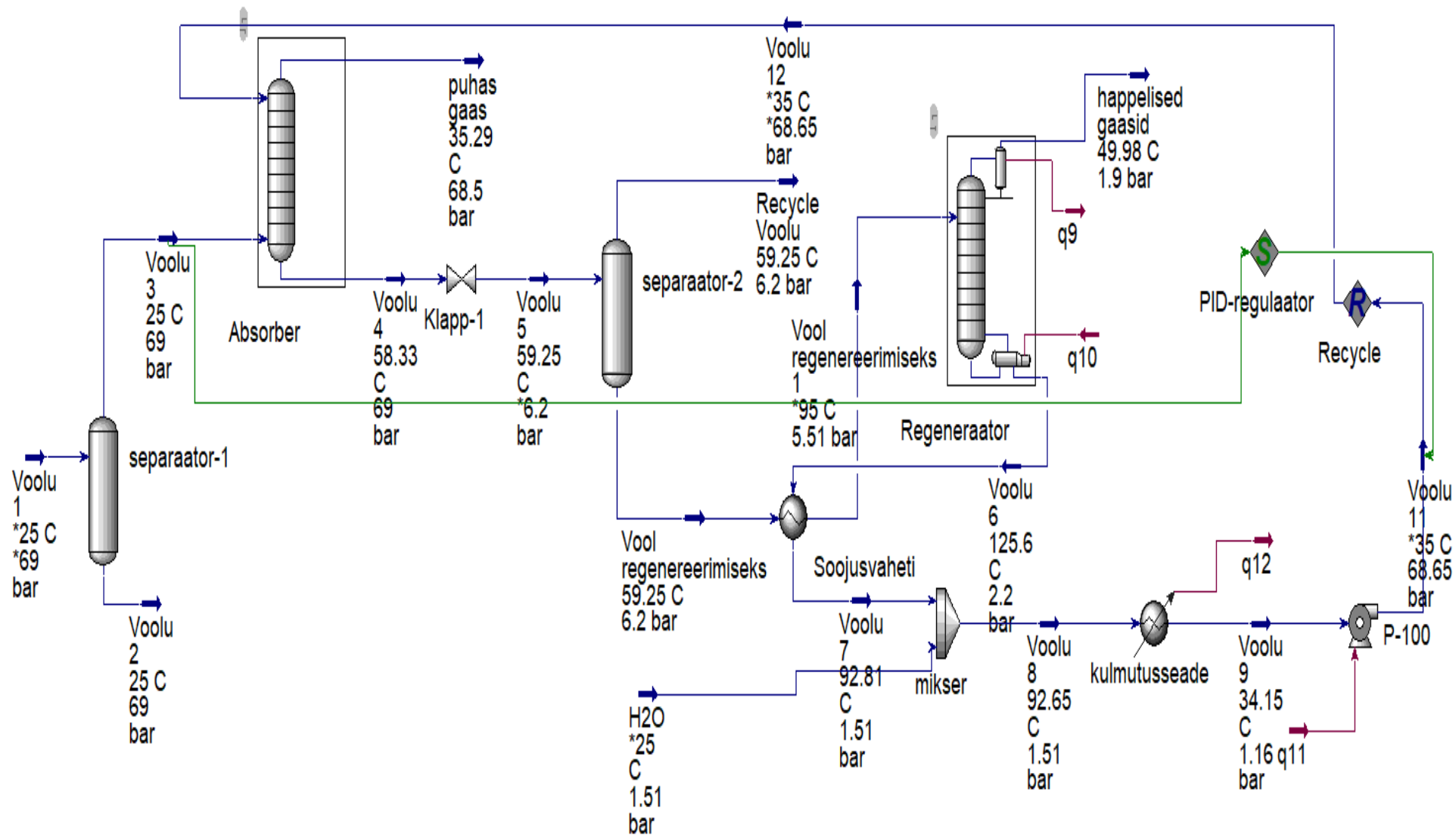
Allpool (vt 2.1 Joonis) on näidatud Aspen Hysys tarkvara abil modelleeritud skeem, mis näitab visuaalselt PG puhastamise protsessi tõhusust. Puhastatava PG keemiline koostis oli muudetud lähedaseks PG tegelikule koostisele, erinevus võib olla kvantitatiivses koostises, mis antud töö puhul ei oma suurt tähtsust.

Tabel 2.1 Gaaside segu koostis enne kemisorptsiooni

	Мольные доли	Паровая фаза	Водная фаза
Methane	0,8692	0,8794	0,0012
Ethane	0,0393	0,0398	0,0001
Propane	0,0093	0,0094	0,0000
i-Butane	0,0026	0,0026	0,0000
n-Butane	0,0029	0,0029	0,0000
H ₂ S	0,0172	0,0174	0,0012
H ₂ O	0,0122	0,0007	0,9964
CO ₂	0,0413	0,0418	0,0011
DEAmine	0,0000	0,0000	0,0000
n-Pentane	0,0012	0,0012	0,0000
i-Pentane	0,0014	0,0014	0,0000
n-Hexane	0,0018	0,0018	0,0000
Nitrogen	0,0016	0,0016	0,0000

Tabelis number 2.1 on näidatud PG koostis enne puhastamist. Nagu on näha, PG segus on CO₂ kaks korda rohkem kui H₂S, mis on tüüpiline PG-le pärast põlevkivi pürolüüsi. Käesolevas töös uuritakse, kui tõhus on DEA poolkoksi gaasi puhastamisel.

PG puhastamise tehnoloogiline skeem (vt 2.1 joonis) sisaldab kahte separaatorit, absorberit, desorberit, soojusvahetit, segisti, külmkappi ja kõrgsurvepumpa.



Joonis 2.1 H₂S-st ja CO₂-st PG puhastamise tehnoloogilise skeemi mudel, mis on modelleeritud programmis Aspen Hysys

PG, mis on eelnevalt surutud 69 baarini ja temperatuuril 25 °C, siseneb separaatorisse, et eraldada gaasiline faas vedelast. Edasi juhitakse vedel faas absorberi alumisele taldrikule, aga ülemisele juhitakse 28% DEA vesilahus. Puhastatud PG väljub absorberi ülaosast (vt 2.2 tabel) ja DEA lahus koos selles absorbeeritud ainetega väljub absorberi põhjast (vt 2.3 tabel). Nagu on näidatud, PG-de puhastamise tulemusena soovimatutest lisanditest absorbeerub PG komponentidest vähesel määral ka metaani, etaani ja vesinikku.

Tabel 2.2 Gaasisegu koostis peale puhastamist

	Мольные доли	Паровая фаза	Водная фаза
Methane	0,7891	0,7891	0,0010
Ethane	0,0357	0,0357	0,0000
Propane	0,0084	0,0084	0,0000
i-Butane	0,0024	0,0024	0,0000
n-Butane	0,0026	0,0026	0,0000
H2S	0,0000	0,0000	0,0000
H2O	0,0011	0,0011	0,9097
CO2	0,0007	0,0007	0,0267
DEAmine	0,0000	0,0000	0,0619
n-Pentane	0,0011	0,0011	0,0000
i-Pentane	0,0013	0,0013	0,0000
n-Hexane	0,0016	0,0016	0,0000
Nitrogen	0,0015	0,0015	0,0000
Hydrogen	0,1091	0,1091	0,0004
CO	0,0455	0,0455	0,0002

Tabel 2.3 DEA lahuse koostis peale PG puhastamist

	Мольные доли	Водная фаза
Methane	0,0011	0,0011
Ethane	0,0001	0,0001
Propane	0,0000	0,0000
i-Butane	0,0000	0,0000
n-Butane	0,0000	0,0000
H2S	0,0098	0,0098
H2O	0,9029	0,9029
CO2	0,0226	0,0226
DEAmine	0,0634	0,0634
n-Pentane	0,0000	0,0000
i-Pentane	0,0000	0,0000
n-Hexane	0,0000	0,0000
Nitrogen	0,0000	0,0000
Hydrogen	0,0001	0,0001
CO	0,0000	0,0000

Tabelis number 2.2 on näidatud, et PG puhastamine DEA vesilahusega annab tulemusena järgmised näitajad. H₂S sai täielikult eemaldatud PG-st ja CO₂ eemaldatud peaaegu täielikult, ülejäänud süsinikdioksiid moodustab 0,0007 mooliosa kogu

koostisest. Puuduseks on see, et pärast puhastamist jääb gaasisegu sisse väike osa DEA-d, mistõttu on vaja lahusele perioodiliselt lisada värsket DEA-d.

Samuti tuleb arvesse võtta gaaside koostist pärast DEA lahuse regenereerimist, desorberi pärast ja DEA lahuse koostist pärast regenereerimist, mis on toodud tabelites numbritega 2.4 ja 2.5.

Tabel 2.4 Gaasisegu koostis peale DEA lahuse regenereerimist

	Мольные доли	Паровая фаза
Methane	0,0026	0,0026
Ethane	0,0001	0,0001
Propane	0,0000	0,0000
i-Butane	0,0000	0,0000
n-Butane	0,0000	0,0000
H ₂ S	0,2814	0,2814
H ₂ O	0,0662	0,0662
CO ₂	0,6487	0,6487
DEAmine	0,0000	0,0000
n-Pentane	0,0000	0,0000
i-Pentane	0,0002	0,0002
n-Hexane	0,0000	0,0000
Nitrogen	0,0000	0,0000
Hydrogen	0,0005	0,0005
CO	0,0002	0,0002

Gaasi koostis sisaldab pärast DEA regenereerimist peamiselt H₂S ja süsinikdioksiidi, kuid veidi ka metaani, etaani ja vesinikku. Edasi, kasutades Clausi protsessi, on võimalik toota kaubanduslikku väävlit. Kaubandusliku väävli tootmine kompenseerib vähesel määral PG-töötlemiskulusid, mis on samuti suureks eelduseks.

Tabel 2.5 DEA lahuse koostis peale regenereerimist

	Мольные доли	Водная фаза
Methane	0,0000	0,0000
Ethane	0,0000	0,0000
Propane	0,0000	0,0000
i-Butane	0,0000	0,0000
n-Butane	0,0000	0,0000
H ₂ S	0,0001	0,0001
H ₂ O	0,9338	0,9338
CO ₂	0,0003	0,0003
DEAmine	0,0658	0,0658
n-Pentane	0,0000	0,0000
i-Pentane	0,0000	0,0000
n-Hexane	0,0000	0,0000
Nitrogen	0,0000	0,0000
Hydrogen	0,0000	0,0000
CO	0,0000	0,0000

Peale regenererimist sisaldab DEA vesilahus desorberis väikeses koguses vesiniksulfiidi, 0,0001 mooliosa kogu koostisest, seega on kontsentratsioon väga madal ning ei ole seadme peamiste tehnoloogiliste üksuste töötamise ajal probleemiks.

Käesolevas töös ei käsitleta voogude energiaanalüüsi, PG eelpuhastamise protsessi kulude ja rentabluse analüüsi.

2.2. PG koostis enne eraldamist

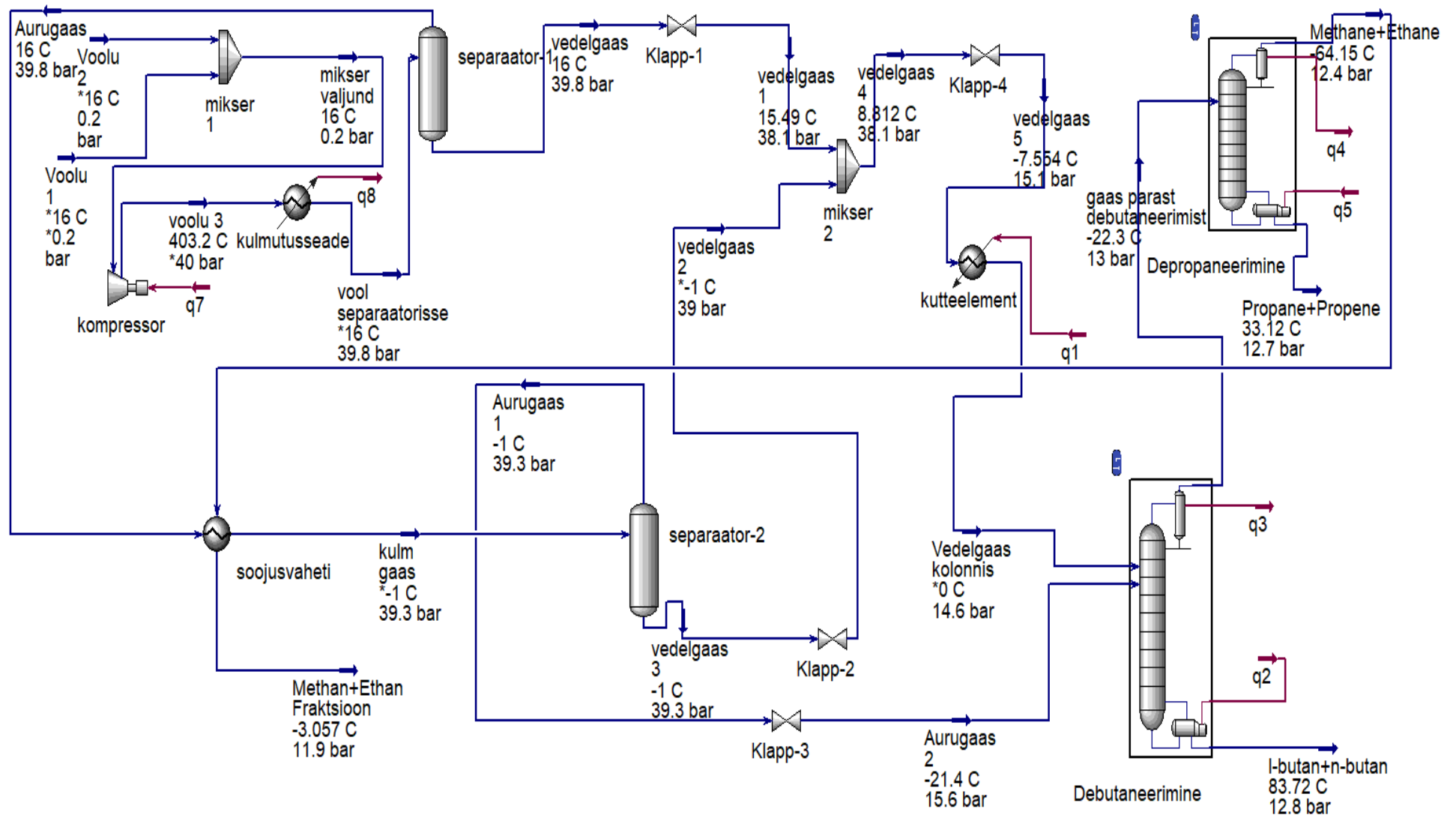
Nagu eelnevalt sai mainitud, oli kasutuses PG koostise määramisel ainult kvalitatiivne koostis, mis on sarnane VKG kontserni põlevkivi pürolüüsiseadmetes toodetava poolkoksi gaasi koostisega, kuid PG iga komponendi sisalduse kvantitatiivne koostis oli võetud ainult selle töö jaoks, näidismodelleerimiseks. Kuna PG eelpuhastamise seadmes ei eemaldatud süsinikdioksiidi täielikult, sai lisatud CO₂ tahtlikult PG koostisse, et uurida, kuidas see võiks mõjutada eraldatavate segude lõplikku kvalitatiivset koostist. Samuti PG algkoostises ei ole arvesse võetud C₅+ süsivesinikke, mida leidub ka PG koostises, kuna nende sisaldus on liiga madal, ligikaudu 0,03 mol% kogu koostisest, ja ei tohiks lõppkokkuvõttes mõjutada kaubandusliku segu kvalitatiivset koostist. Samuti võib suure kindlusega väita, et kõik ülejäänud C₅+ süsivesinikud eraldatakse koos butaani fraktsioonidega debutaanimise kolonnis [14]. Butaani fraktsiooni selles töös ei peeta kaubanduslikuks, seega võib selles fraktsioonis teiste süsivesinike sisaldust jätta tähelepanuta.

Kasutatav PG esialgne koostis on järgmine:

Tabel 2.6 PG koostis enne komponentideks lahutamist

	Мольные доли
Methane	0,4382
Ethane	0,1776
Ethylene	0,0776
Propane	0,1040
i-Butane	0,0404
n-Butane	0,0361
CO ₂	0,0047
Nitrogen	0,0137
H ₂ O	0,0000
Propene	0,0402
Hydrogen	0,0621
H ₂ S	0,0000
DEAmine	0,0000
CO	0,0054

Modelleeritud gaasifraktsioneerimisseadme tehnoloogiline skeem on näidatud joonisel 2.2:



Joonis 2.2 Modelleeritud PG komponentideks eraldamise skeem

PG eraldamiseks seade koosneb: kaks segistit, kaks eraldajat, debutaaniseerija, depropaaniseerija, soojusvaheti, külmkapp, kompressor, gaasisegu soojendi

2.3. PG komponentideks lahutamise tehnoloogilise protsessi kirjeldus

Joonisel numbriga 2.2 on näidatud PG eraldamise protsessi modelleeritud skeem. Segistisse juhitakse kaks erineva kvantitatiivse koostisega PG voogu temperatuuriga 16 °C ja rõhuga 0,2 baari. Pärast kahe voo ühendamist juhitakse gaaside segu kokkusurumiseks kompressorisse. Gaasisegu surutakse rõhuni 40 baari, et saada vedelat faasi debutaanimise kolonni täitmiseks (kasutatakse refluksina). Peale PG kompressiooni jahutatakse gaasisegu külmetusseadme abil ja seejärel suunatakse 1- sse separaatorisse, et eraldada gaasiline ja vedel faas. Gaasifaas suunatakse täiendavaks jahutamiseks soojusvahetisse osaliseks veeldamiseks ja edasi teise separaatorisse, kus toimub täiendav faaside lahutamine. Vedelfaas suunatakse peale separaatoreid segistisse, sealt edasi läbi soojusvaheti (siin viiakse segu temperatuur nõutava väärtuseni) gaasisegu lahutamiseks kolonni. Esimeses kolonnis alt tuleb välja C₄+ süsivesinike segu, antud juhul on need i-butaan ja n-butaan, aga ülevalt tuleb segu ülejäänud komponentidega. Edasi gaasisegu siseneb teise kolonni, milles alt väljub propaani-propüleenide segufraktsioon ning kolonni ülaosast väljub peamiselt metaanist, etaanist, etüleenist, vesinikust ja muudest komponentidest koosnev gaasisegu. Teise kolonni ülaosast väljuvate gaaside temperatuur on -64 °C, mistõttu skeemil läbib see vool gaasisegu jahutamiseks soojusvahetit, et vähendada töötlemiskulusid.

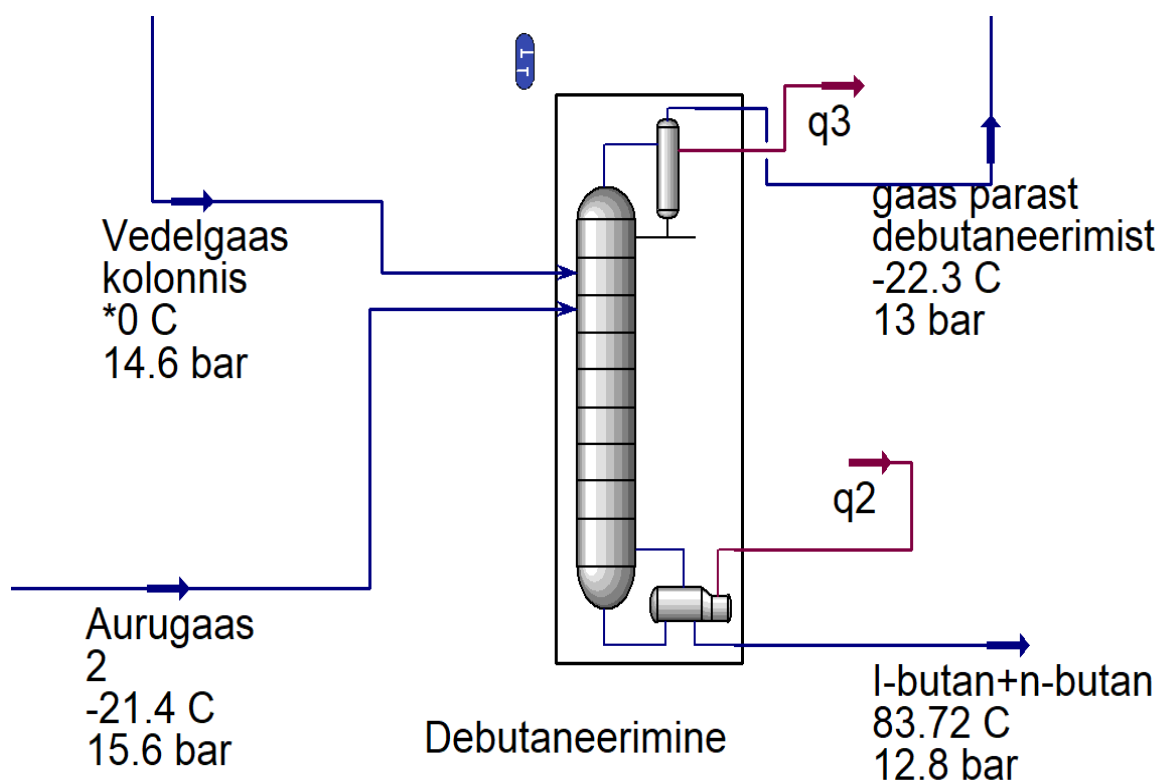
Antud mudeli töödeldud PG kogus on 100 miljonit nm³/aastas.

2.4. Gaasifraktsioneerimiskolonnide tehniline kirjeldus

2.4.1 Debutaanamise kolonn

Debutaanamise kolonn on taldrikutega destilleerimiskolonn. Kolonnis on olemas reboiler ja kondensaator. Kolonnis on 30 avadega taldrikut gaasi läbilaskmiseks. Selle kolonni jaoks sisestatakse kaks voogu, millest üks on vedelas ja teine gaasilises faasis. Vastavalt sellele juhitakse vedelfaas otse taldrikutele ja gaasiline faas taldriku alla. Vedelik juhitakse taldrikule № 15 ja gaas pärast vedela faasiga kolonni täitmist taldriku № 15 alla. Taldrikud, kuhu vood juhitakse, valitakse ainult selle töö modelleerimiseks tervikliku ja õige kolonnide arvutamise jaoks ja kõigi sõlmede õige töö jaoks. Sissetulevate voogude erinevate omaduste muutumisel muutuvad ka kolonnide konstruktsioonilised omadused, kuid kuna antud töö eesmärk ei ole leida kõige optimaalsemat ja ökonoomsemat lahendust, vaid seda teostatakse vaid esmaseks tutvumiseks, siis suunatakse vood kolonni keskele. Joonisel numbriga 2.3 on näidatud

ka kaks väljuvat voogu. Esimene voog, mis väljub kolonni alt, sisaldab butaani fraktsioone ja kolonni ülaosast väljub ülejäänud gaaside segu.



Joonis 2.3 Gaasivoo Debutaanimise kolonni skeem

Nagu on näha tabelist numbriga 2.7, ei ole kolonni väljapääsu ava juures butaani fraktsioone, mis oligi see, mida esimeses kolonnis oli vaja saavutada.

Tabel 2.7 MixGas Voolu koostis debutaneerimise kolonni ülaosa väljapääsu ava juures

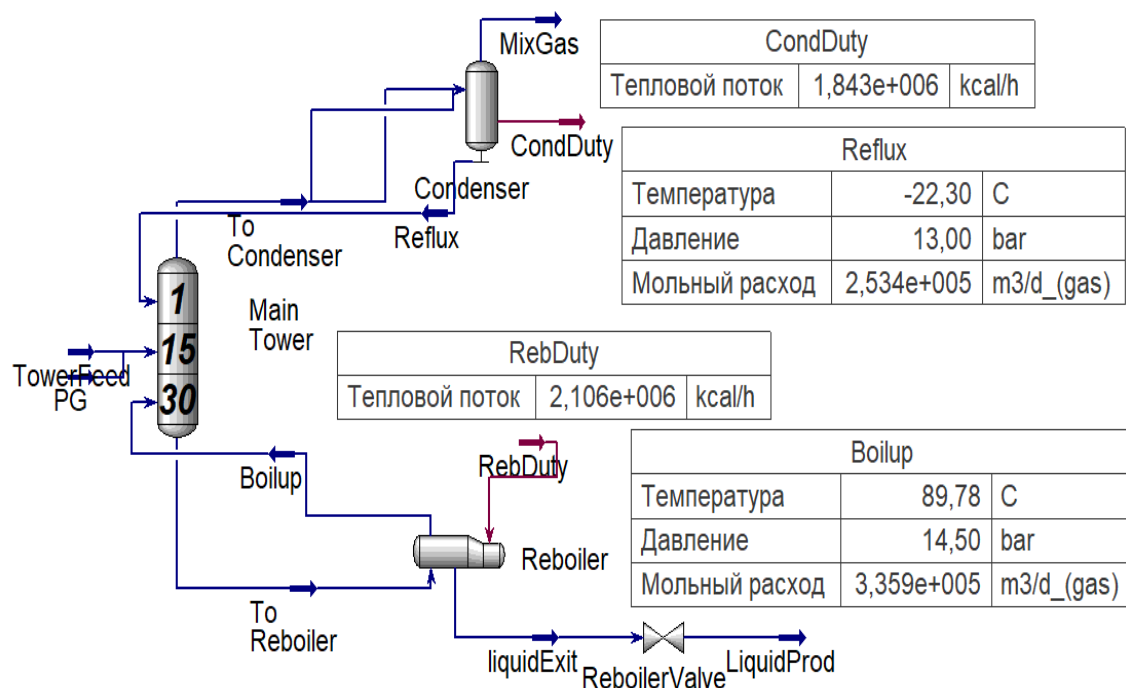
	Мольные доли	Паровая фаза
Methane	0,4680	0,4680
Ethane	0,1889	0,1889
Ethylene	0,0810	0,0810
Propane	0,1103	0,1103
i-Butane	0,0000	0,0000
n-Butane	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0051	0,0051
Nitrogen	0,0144	0,0144
H ₂ O	0,0000	0,0000
Propene	0,0619	0,0619
Hydrogen	0,0648	0,0648
H ₂ S	0,0000	0,0000
DEAmine	0,0000	0,0000
CO	0,0056	0,0056

Tabelis numbriga 2.8 on näidatud kolonni alt väljuva voolu koostis. Butaanifraktsioonide puhtusaste on väga kõrge: i-butaan 0,5276, n-butaan 0,4723 mooliosa; seda saab automaatselt reguleerida. Nii kõrge puhtusastme saavutamiseks tsirkuleeritakse voolu pidevalt reboileris, kuni saavutatakse vajalik puhtusaste. Suurepäraseks näitajaks on ka see, et kolonni ülaosast väljuvas voolus ei ole butaani fraktsioone.

Table 2.8 I-butan+n-butani voolu koostis debutaneerimise kolonni alt väljapääsu ava juures

	Мольные доли	Паровая фаза	Жидкая фаза
Methane	0,0000	0,0000	0,0000
Ethane	0,0000	0,0000	0,0000
Ethylene	0,0000	0,0000	0,0000
Propane	0,0001	0,0002	0,0001
i-Butane	0,5276	0,5728	0,5242
n-Butane	0,4723	0,4270	0,4757
CO2	0,0000	0,0000	0,0000
Nitrogen	0,0000	0,0000	0,0000
H2O	0,0000	0,0000	0,0000
Propene	0,0000	0,0000	0,0000
Hydrogen	0,0000	0,0000	0,0000
H2S	0,0000	0,0000	0,0000
DEAmine	0,0000	0,0000	0,0000
CO	0,0000	0,0000	0,0000

Mõned debutaneerimise kolonni tehnilised tööparameetrid on näidatud joonisel numbriga 2.4. Samuti on välja toodud ka soojusvood, et tagada kondensaatori, reboileri ja üldiselt ka kolonni sujuvat ja korrektset tööd. Refluksina kasutatakse PG segu veeldatud faasi.



Joonis 2.4 Debutaneerimise kolonni tehnilised tööparameetrid



Количество отверстий 1026

Площадь отверстий к текущей площад 0,1000

Толщина Крышки 10 Gauge

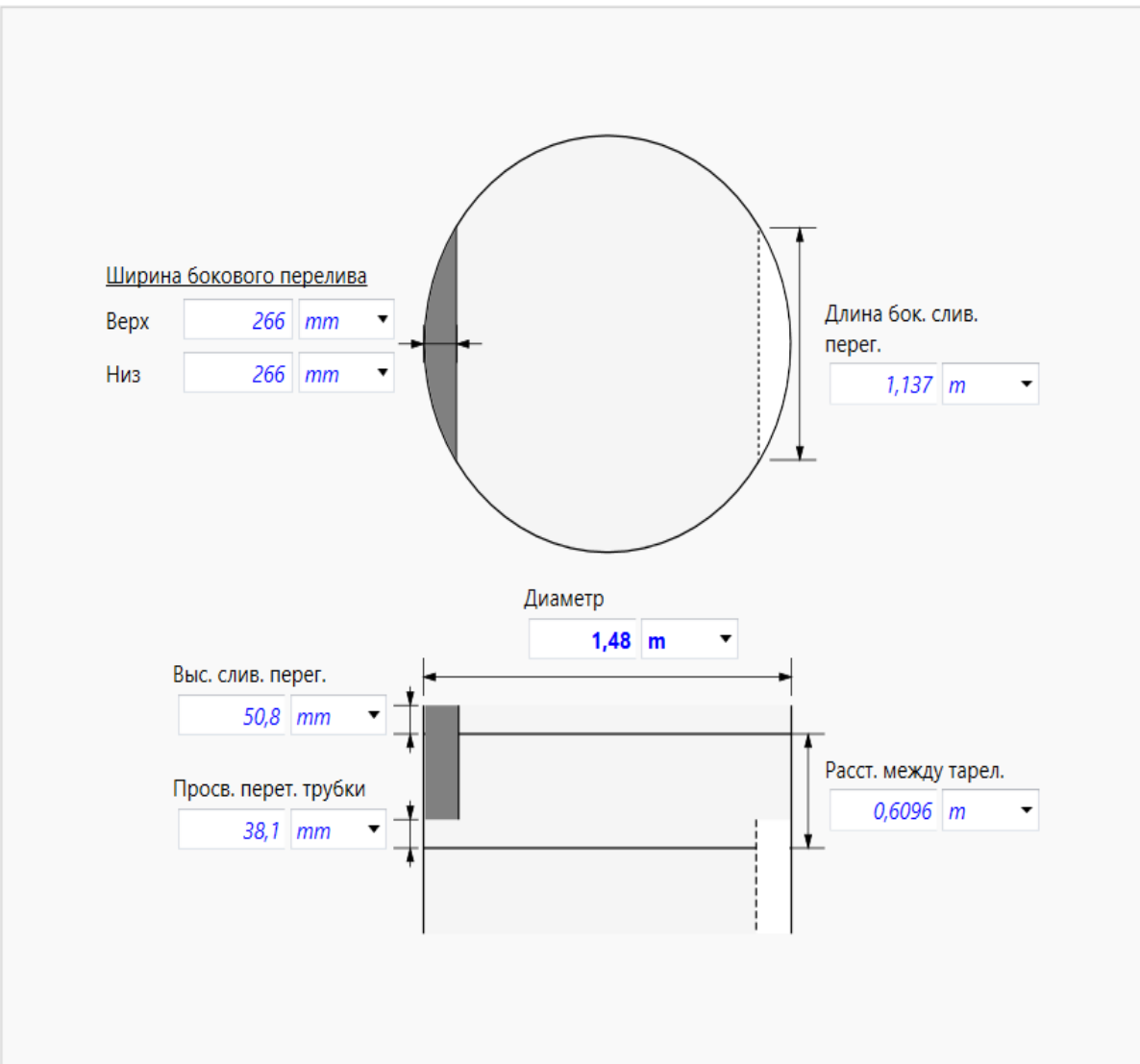
3,404 mm

баланс перетока основанный на Максимальная загрузка

Текущая область под переливом

Модификации слива

- Нет
- Пикетир.
- Стреловидный возврат



Joonis 2.5 Taldriku konstruktsioon debutaneerimise kolonnis

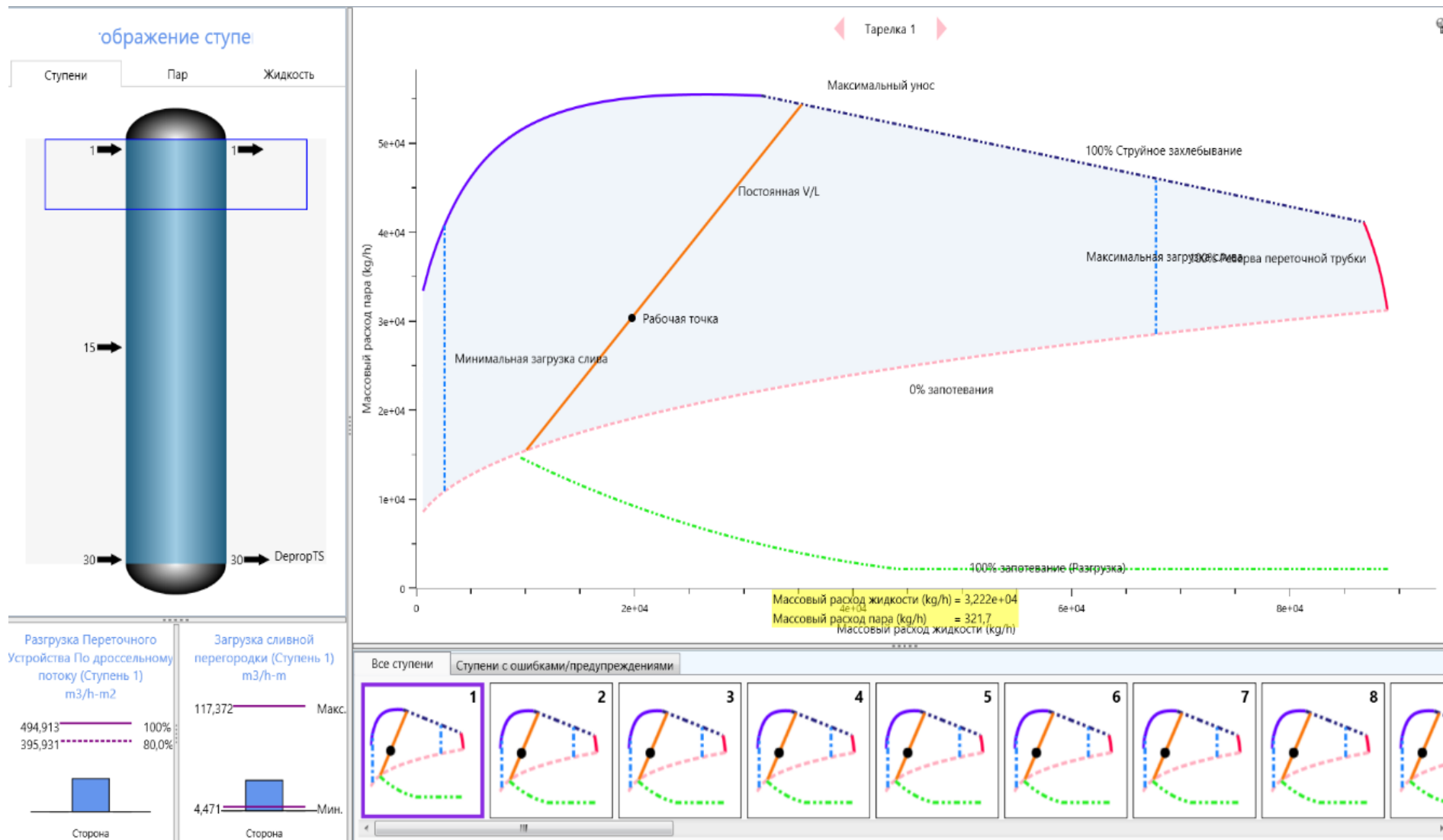
Debutaneerimise kolonni modelleerimisel on valitud optimaalsed parameetrid, et saada kõige puhtamat komponenti ja PG töötlemiseks vajalikku kogust, milleks on 274 000 nm³/ööpäevas. Samuti oluliseks on ka see, et kolonn vastaks kõigile vajalikele tehnilistele parameetritele. Pärast kõigi parameetrite valimist kolonni kõrguseks sai 18,29 meetrit, kolonni läbimõõduks 1,48 meetrit. Taldrikute vahe oli 0,6096 meetrit. Drenaaži vaheseina kõrguseks oli 50,8 mm. Mõned ehituse andmed on näidatud joonisel numbriga 2.4 ja tabelis numbriga 2.9. Modelleerimise käigus valiti ka kõik parameetrid kolonni nõuetekohaseks funktsioneerimiseks.

Tabel 2.9 Debutaneerimise kolonni konstruktsioonilised omadused

Граничные условия			
Свойство	Знач.	Тарелка	Распол.
Максимальный % захлёбывания (%)	61,19	30_Main Tow	
Максимальный % резерва переточной трубки (%)	47,16	30_Main Tow	
Максимальная загрузка перетока (m ³ /h-m ²)	371,9	30_Main Tow	Сторона
Максимальная загрузка слива (m ³ /h-m)	68,76	30_Main Tow	Сторона
Максимальная высота аэрации над сливом (mm)	128,6	30_Main Tow	
Максимальный % подхода к системному ограничению	43,84	30_Main Tow	
Максимум Cs на основании площади барботажа	6,550e-002	7_Main Tow	
Максимальный % расхода переточной трубки (%)	80,00	30_Main Tow	Сторона

Начальная ступень секции	1_Main Tower
Конечная ступень секции	30_Main Tower
Тип тарелки	Sieve
Кол-во проходов	1
Расст. между тарел. [m]	0,6096
Диаметр секции [m]	1,480
Высота секции [m]	18,29
Секционный перепад давления [mbar]	159,9
Потери напора в секции [mm]	3350
Тарелки с влагой	Нет

Kõik hüdraulilised parameetrid vastavad kolonni korrektsele ja stabiilsele tööle, nagu on näidatud joonisel 2.6. Kolonni ülaosast ei ole vedelate komponentide äravoolu. Puudub üleujutusefekt ning ka higistamise efekt. Need hüdraulilised parameetrid on ühed peamistest gaaside fraktsioneerimise kolonni konstruktsiooniomaduste määramisel. Hüdraulilised parameetrid arvutatakse automaatselt iga kolonni taldriku jaoks ja kuni vajaliku tasakaalu saavutamiseni ei teostata kolonni arvutused õigesti.



Joonis 2.6 Debutaneerimise kolonni hüdrauliline skeem

Pärast PG segu eraldamist esimeses kolonnis on saadud kolonni all oleva väljapääsu ava juures butaanifraktsioone 7519000 m³/aastas ehk 18 483 600 kg/a. Teise kolonni töötlemiseks jääb 92 527 500 m³/aastas.

Tabelis 2.10 on näidatud kõik butaanifraktsioonide omadused.

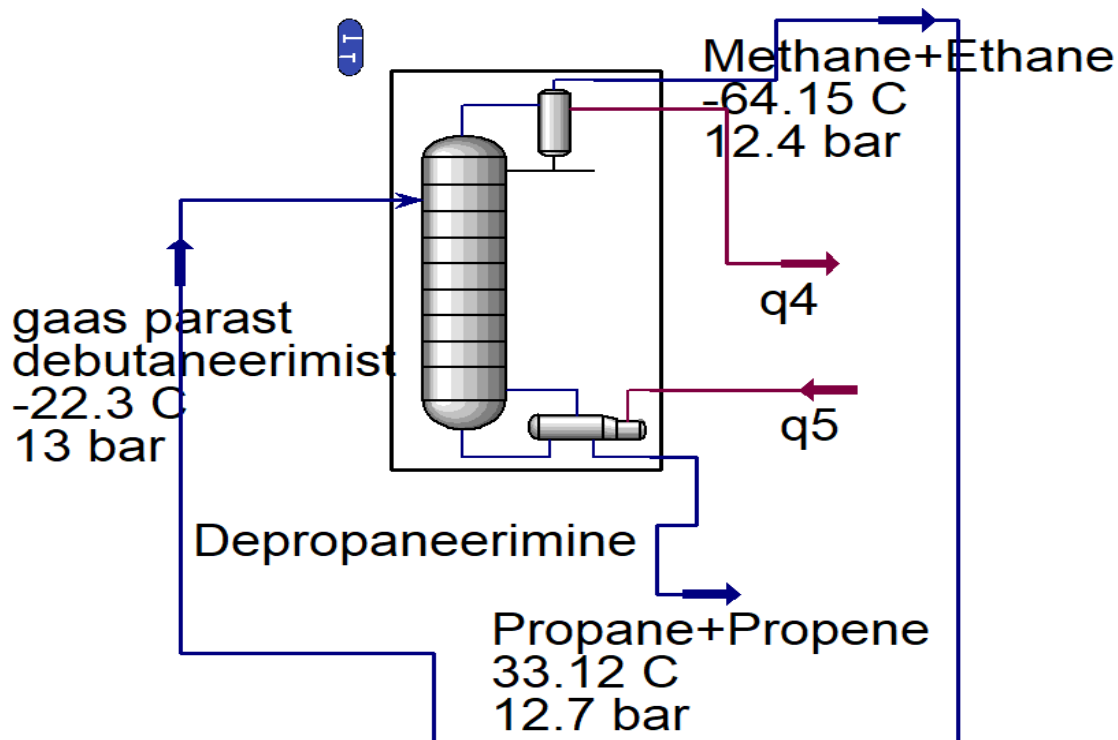
Tabel 2.10 Debutaanisaatori väljapääsu ava juures olevate voolude omadused

Название потока	I-butan+n-butan	Паровая фаза	Жидкая фаза
Молекул. масса	58,12	58,12	58,12
Молярн. плотн. [kgmole/m ³]	4,220	0,5709	8,229
Масс. плот. [kg/m ³]	245,3	33,18	478,3
Станд. об. расх. [m ³ /h]	8,601	4,502	4,099
Массовая энтальпия [kcal/kg]	-579,8	-521,9	-584,2
Масс. энтропия [kJ/kg-C]	1,796	2,517	1,741
Теплоемк. [kJ/kgmole-C]	177,0	129,1	180,7
Масс. теплоемк. [kJ/kg-C]	3,045	2,221	3,108

Название потока	I-butan+n-butan	Паровая фаза	Жидкая фаза
Паровая / фазовая фракция	0,0708	0,0708	0,9292
Температура [C]	83,72	83,72	83,72
Давление [bar]	12,80	12,80	12,80
Мольный расход [m ³ /d_(gas)]	2,060e+004	1458	1,914e+004
Масс. расход [kg/h]	2110	149,4	1960
Станд. объем. расх. ид. жидк. [m ³ /h]	3,690	0,2617	3,428
Молярная энтальпия [kcal/kgmole]	-3,370e+004	-3,034e+004	-3,396e+004
Молярная энтропия [kJ/kgmole-C]	104,4	146,3	101,2
Тепловой поток [kcal/h]	-1,223e+006	-7,797e+004	-1,145e+006
Объем. расх. жидк. при станд. усл. [m ³ /h]	3,681	0,2611	3,420
Пакет флюида	Separation		

2.4.2 Depropaaniseerimise kolonn

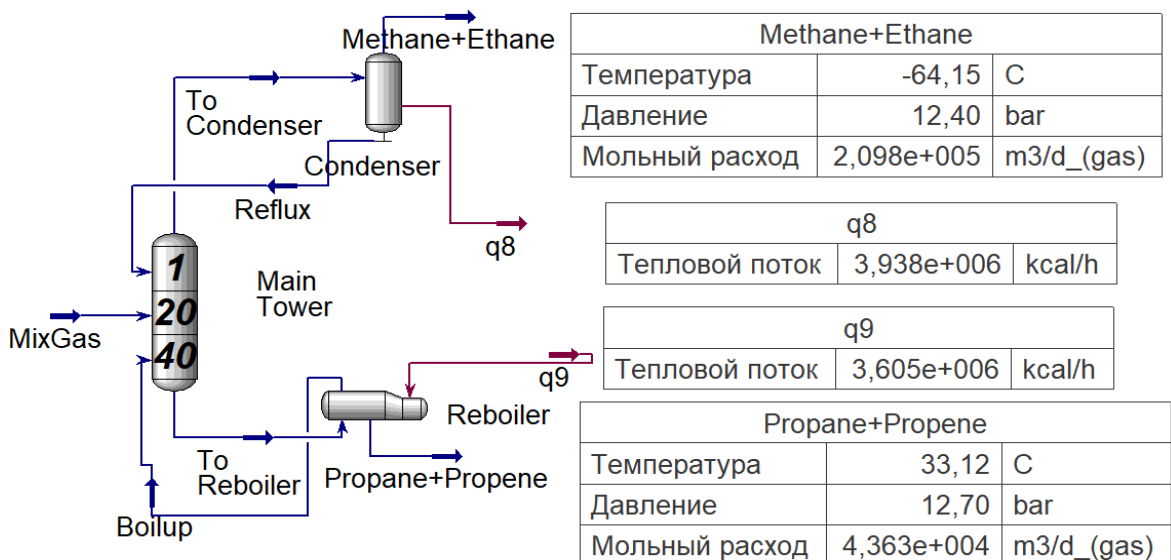
Depropaaniseerimise kolonn sisaldab ühte põhivoolu, mis koosneb gaasilisest faasist. Pealevoolu temperatuuriks on -22,3 °C ja rõhuks on 13 bar. Kuna kolonni juhitakse ainult gaasilist faasi, moodustatakse refluksi jaoks mõeldud vedelat faasi otse kolonni kondensaatoris. Antud kolonn koosneb 40 taldrikust, sama mis debutaneerimise kolonnis. Depropaaniseerimise kolonni puhul on suurem arv taldrikuid tingitud asjaolust, et ülejäänud komponentide keemistemperatuuril ei ole suurt erinevust, seetõttu peaks kolonn suurema eraldusastme jaoks koosnema suuremast arvust taldrikutest, kui debutaneerimise kolonn.



Joonis 2.7 Depropaneerimise kolonnis voolude skeem

Esimesest kolonnist juhitakse gaasisegu ilma eelneva ettevalmistuseta taldriku № 20 alla, peale gaasi sisenemist kondensaatorisse, hakkab see kondenseeruma ning piisava koguse refluxi tekkimisel algab gaasisegu eraldamine. Kolonni alt eraldamisel väljub propaan-propüleeni fraktsioon ja kolonni ülaosast väljuvad kõik ülejäänud gaasid, mis väljuvad temperatuuril -64,15 °C, mis võimaldab seda voolu kasutada muude voolude jahutamiseks, mis vajavad jahutamist. Kui võrrelda kahte kolonni omavahel, siis kohe torkab silma asjaolu, et teise veeru soojad voolud kondensaatoris ja reboileris on palju suuremad kui debutaneerimise kolonnis (joonised 2.4, 2.8).

Selle põhjuseks on asjaolu, et gaaside segu juhitakse kolonni gaasilises faasis, mitte vedelas faasis. Olulist rolli mängib ka selle kolonni ehitus.




Joonis 2.8 Väljuvate ja soojade voogude tehnoloogilised parameetrid

Тип внутр. устр. Тарелка Насадка

Тип тарелки **Sieve** Кол-во проходов **1**

Диаметр отверстия **12,7 mm**



Количество отверстий **700**

Площадь отверстий к текущей площади **0,0581**

Толщина Крышки **10 Gauge**

3,404 mm

баланс перетока основанный на **Максимальная загрузка**

Текущая область под переливом

Ширина бокового перелива

Верх **288,4 mm**

Низ **288,4 mm**

Диаметр **1,6 m**

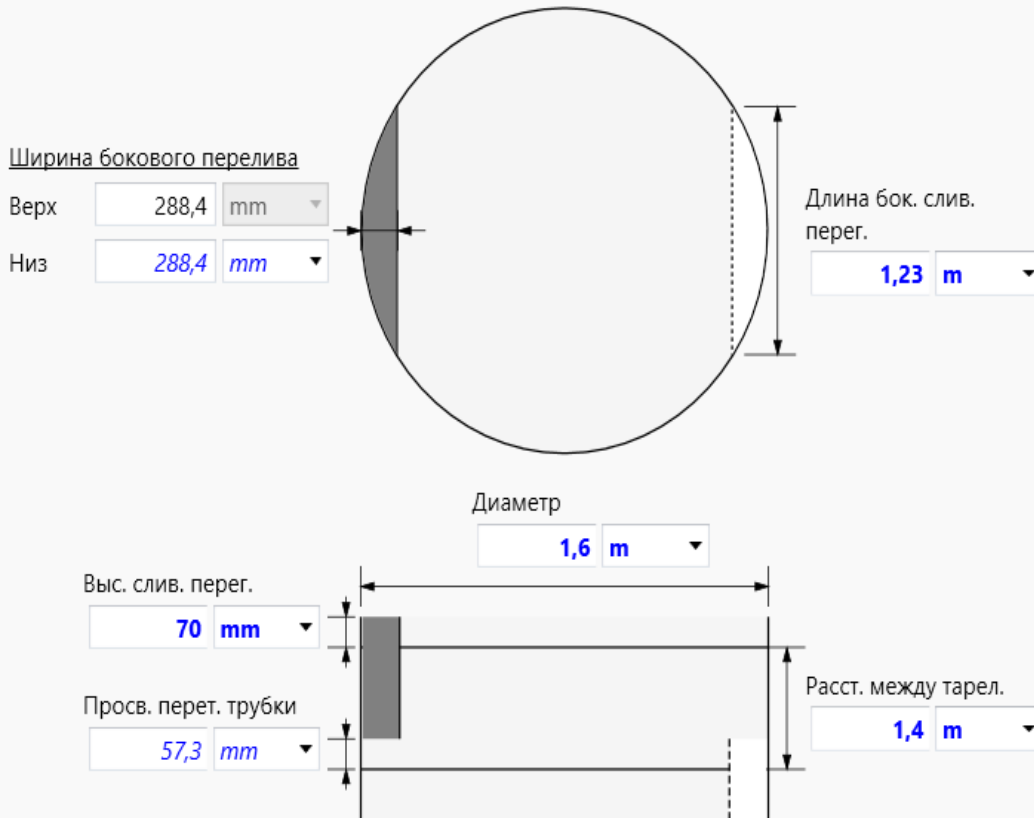
Длина бок. слив. перег. **1,23 m**

Выс. слив. перег. **70 mm**

Просв. перет. трубки **57,3 mm**

Диаметр **1,6 m**

Расст. между тарел. **1,4 m**



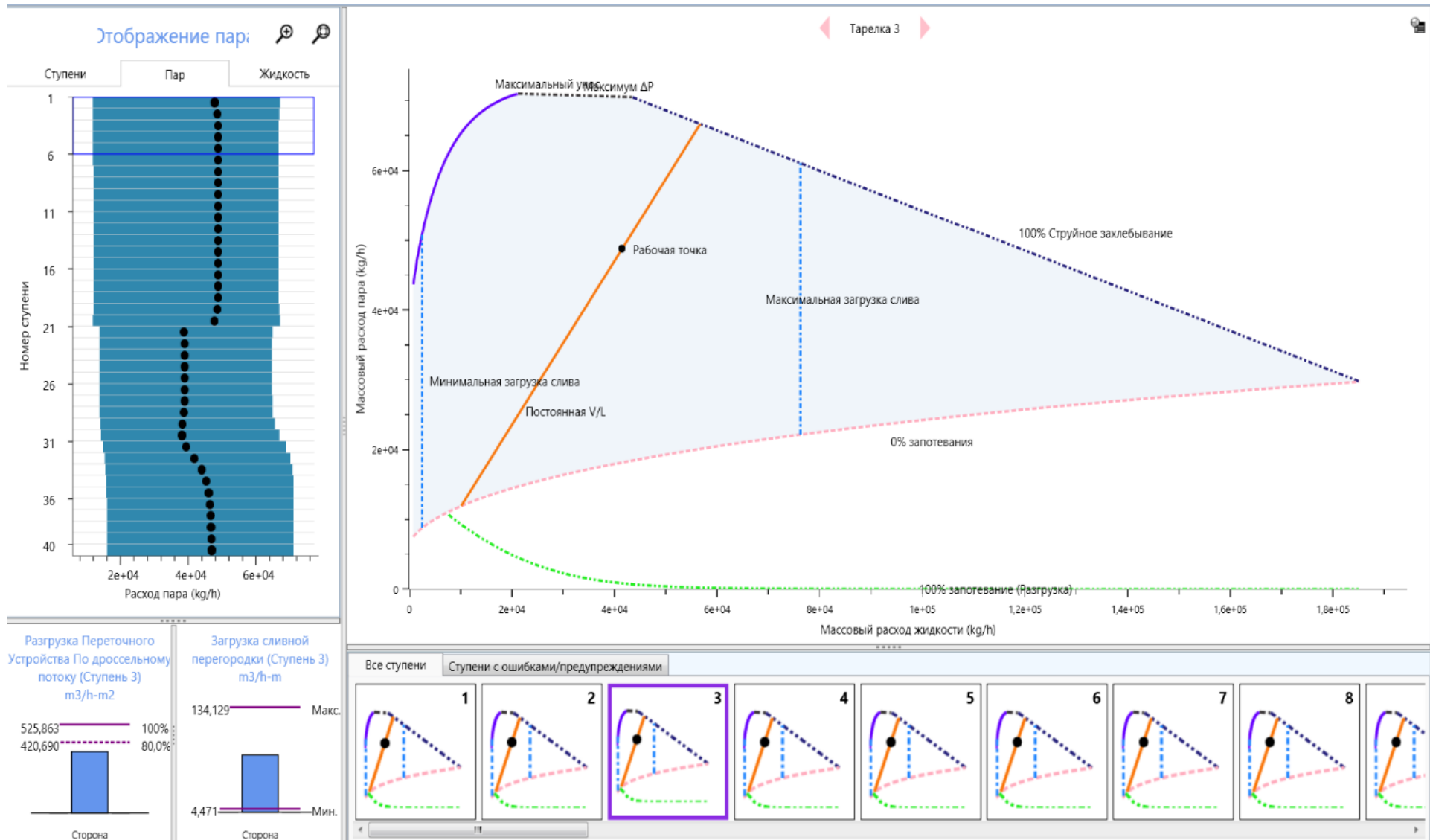
Joonis 2.9 Depropaaniseerimise kolonnis oleva taldriku struktuursed omadused

Joonistel 2.5 ja 2.9 saab võrrelda kahe erineva kolonni struktuurseid iseärasusi. Selleks, et depropaniseerimise kolonn toimiks ja annaks meile oodatud tulemuse ehk kõrge puhtusastmega toote, peab depropaniseerimise kolonnis olema vähemalt 40 taldrikut, kolonni läbimõõt ei tohiks olla väiksem kui 1,6 meetrit, vahemaa taldrikute vahele peab jääma vähemalt 1,4 meetrit, äravooluseina kõrguseks on 70 mm. Samuti saab mõningaid parameetreid vaadata tabelist numriga 2.11. Seega võib tulemuste põhjal väita, et depropaniseerimise kolonni kõrgus on rohkem kui kolm korda kõrgem debutaneerimise kolonni kõrgusest ja on 56 meetrit. Seetõttu reboilerist refluksi ja vastupidise vedela faasi maht on palju suurem kui debutaneerimise kolonnis, mille tulemusena suurenevad ka joonisel 4.8 näidatud soojad voolud.

Tabel 2.11 Depropaniseerimise kolonni ehitusparameetrid

Начальная ступень секции	1_Main Tower
Конечная ступень секции	40_Main Tower
Тип тарелки	Sieve
Кол-во проходов	1
Расст. между тарел. [m]	1,400
Диаметр секции [m]	1,600
Высота секции [m]	56,00
Секционный перепад давления [mba]	574,3
Потери напора в секции [mm]	1,252e+004
Тарелки с влагой	Нет

Depropaniseerimise kolonni parameetrite modelleerimine ja optimeerimine olid samuti valitud õigesti, nagu näitavad hüdraulilised diagrammid. Nii nagu debutaneerimise kolonni puhul, on graafikute põhjal võimalik kindlaks teha, kui korrektselt kolonn teatud ehitusparameetrite puhul töötab. Hüdrauliliste diagrammide abil on võimalik aru saada, millisel konkreetsel taldrikul üks või teine probleem ilmneb ja mille tõttu see ilmneb, mis teeb protsessi modelleerimist väga lihtsaks. Jooniselt 2.10 on näha, et tööpunkt asub tööpiirkonna nõutavas tsoonis. Kui tööpunkt väljub töövahemikust, on vajalike hüdrauliliste parameetrite saavutamiseks vaja korrigeerida kolonni enda ehitusparameetreid või muuta kolonni siseneva voolu omadusi.



Joonis 2.10 Hüdrauliline diagramm depropaniseerimise kolonni jaoks

Tabelis 2.11 on näidatud depropaniseerimise kolonni ülaosast saadud gaasisegu koostis ja see sisaldab kõiki ülejäänud komponente, välja arvatud i-butaan, n-butaan, propaan ja propeen. Nende ainete puudumine äravoolavate gaaside koostises näitab, et mudel on õigesti konstrueeritud.

Tabel 2.12 Gaasisegu koostis depropaniseerimise kolonni ülaosa väljapääsu juures

	Мольные доли	Паровая фаза
Methane	0,5653	0,5653
Ethane	0,2282	0,2282
Ethylene	0,0978	0,0978
Propane	0,0000	0,0000
i-Butane	0,0000	0,0000
n-Butane	0,0000	0,0000
CO2	0,0062	0,0062
Nitrogen	0,0174	0,0174
H2O	0,0000	0,0000
Propene	0,0000	0,0000
Hydrogen	0,0783	0,0783
H2S	0,0000	0,0000
DEAmine	0,0000	0,0000
CO	0,0068	0,0068

Teisest küljest tabelist 2.12 on näha, et koostis sisaldab peamiselt propaani ja propüleeni ning äärmiselt väikeses koguses etaani. Gaasifraktsioneerimise seadme modelleerimisel on põhiülesanne täidetud. Kõik antud töös vajalikud komponendid eraldati PG koostisest.

Tabel 2.13 Gaasisegu koostis depropaniseerimise kolonni alaosa väljapääsu juures

	Мольные доли	Паровая фаза	Жидкая фаза
Methane	0,0000	0,0000	0,0000
Ethane	0,0001	0,0003	0,0001
Ethylene	0,0000	0,0000	0,0000
Propane	0,6404	0,6046	0,6404
i-Butane	0,0000	0,0000	0,0000
n-Butane	0,0000	0,0000	0,0000
CO2	0,0000	0,0000	0,0000
Nitrogen	0,0000	0,0000	0,0000
H2O	0,0000	0,0000	0,0000
Propene	0,3595	0,3951	0,3595
Hydrogen	0,0000	0,0000	0,0000
H2S	0,0000	0,0000	0,0000
DEAmine	0,0000	0,0000	0,0000
CO	0,0000	0,0000	0,0000

Allolevates tabelites 2.12 ja 2.13 on näidatud depropaniseerimise kolonni üla- ja alaosaast väljuvate voolude omadused. Seega saab arvutada, et propaan-propüleeni fraktsiooni lõpptulemuseks on 3335 kg/h ehk 29214600 kg/aastas. Need andmed võimaldavad meil edasi arvutada, kui palju kasumit saab, kui müüa teatud kogust saadud ühendeid.

Tabel 2.14 Depropaaniseerimise kolonni parameetrid alaosa väljapääsu ava juures

Название потока	Propane+Propene	Паровая фаза	Жидкая фаза
Паровая / фазовая фракция	0,0000	0,0000	1,0000
Температура [C]	33,12	33,12	33,12
Давление [bar]	12,70	12,70	12,70
Мольный расход [m ³ /d_(gas)]	4,363e+004	0,2185	4,363e+004
Масс. расход [kg/h]	3335	1,667e-002	3335
Станд. объем. расх. ид. жидк. [m ³ /h]	6,519	3,256e-005	6,519
Молярная энтальпия [kcal/kgmole]	-1,770e+004	-1,332e+004	-1,770e+004
Молярная энтропия [kJ/kgmole-C]	73,53	116,5	73,53
Тепловой поток [kcal/h]	-1,361e+006	-5,130	-1,361e+006
Объем. расх. жидк. при станд. усл. [m ³ /h]	6,500	3,246e-005	6,500
Пакет флюида	Separation		

Metaani-etaani fraktsiooni lõppnäitajateks on 209800 m³/päevas või 76 577 000 m³/aastas või 0,808 TWh/aastas.

Tabel 2.15 Gaasisegu omadused depropaaniseerimise kolonni ülaosa väljapääsu ava juures

Название потока	Methane+Ethane	Паровая фаза
Паровая / фазовая фракция	1,0000	1,0000
Температура [C]	-64,15	-64,15
Давление [bar]	12,40	12,40
Мольный расход [m ³ /d_(gas)]	2,098e+005	2,098e+005
Масс. расход [kg/h]	7313	7313
Станд. объем. расх. ид. жидк. [m ³ /h]	22,25	22,25
Молярная энтальпия [kcal/kgmole]	-1,521e+004	-1,521e+004
Молярная энтропия [kJ/kgmole-C]	154,2	154,2
Тепловой поток [kcal/h]	-5,623e+006	-5,623e+006
Объем. расх. жидк. при станд. усл. [m ³ /h]	8709	8709

2.5. Projekti hinnanguline maksumuse arvutus aspen programmi abil

Programm Aspen Hysys võib anda modelleeritud seadme maksumuse esialgset hinnangut. Tabelis 2.16 on esitatud modelleeritud hinnanguline projekti maksumus, kogu seadmete hoolduskulud ning elektri ja jahutusvedeliku kogukulud. Antud mudel võtab arvesse ainult mõningaid kapitali kulusid seadmete ehitamiseks ja hooldamiseks ning ei kajasta projekti kogumaksumust, mistõttu on modelleerimise praeguses etapis raske prognoosida projekti kogumaksumust ja selle tasuvust. Tasuvuse ja kulude täispildi saamiseks on vajalik projekti põhjalikum projekteerimine ja majandusmudeli koostamine.

Tabel 2.16 Kapitali kogukulu

Kokkuvõte	
Kapitali kogukulu [EUR]	14 507 157
Kogu tegevuskulu [EUR/ aastal]	4 513 847
Tooraine kogukulu [EUR/ aastal]	0
Toote kogumüük [EUR/ aastal]	15 634 534
Kommunaalkulud kokku [EUR/ aastal]	2 564 459
Soovitud tulumäär [Percent/ aastal]	20
P.O. Periood [aastal]	0
Seadmete maksumus [EUR]	9 945 951
Installitud kogumaksumus [EUR]	10 570 202

Tabel 2.17 Kommunaalteenused

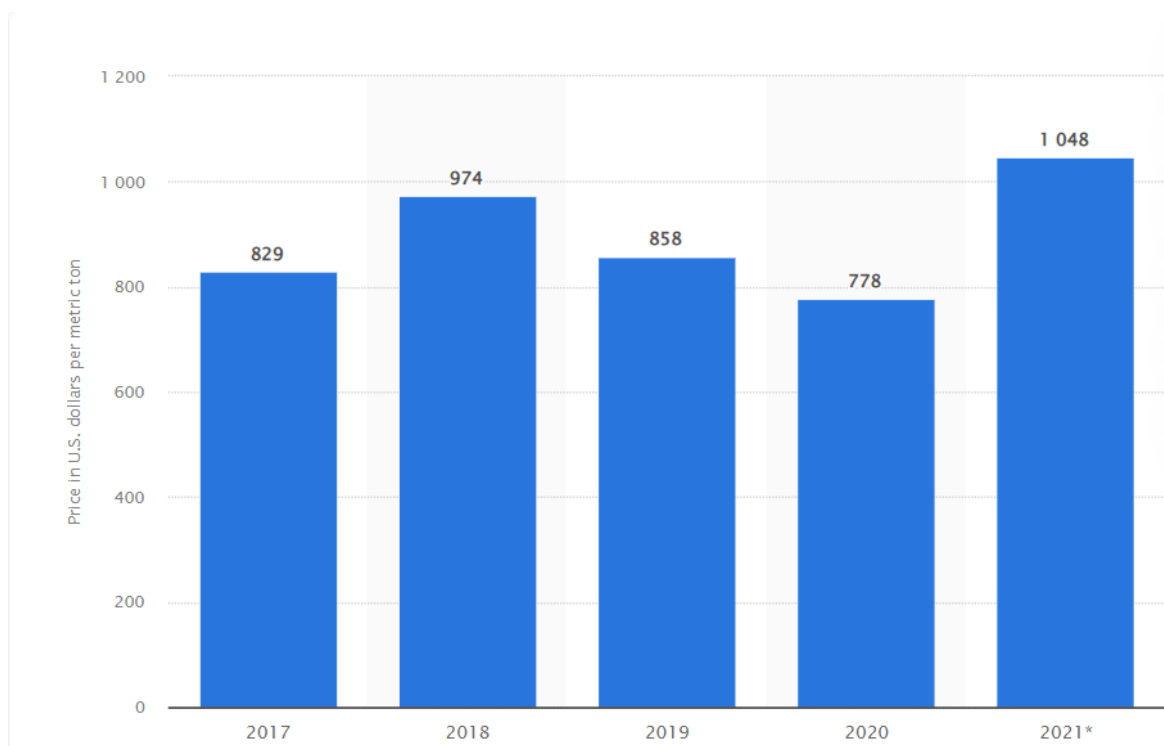
Kommunaalteenused					
Nimi	Vedelik	tarbimist	tarbimist ühikut	Tunni hind	Kuluühikud
Elekter		3861,62	KW	299,27555	EUR/H
Külmutusagens - Freoon 12	Refrigerant	188,1622	KLB/H	15,993787	EUR/H
Aur @100PSI	Aur	0,222281	KLB/H	1,809367	EUR/H

Tabel 2.18 Ühiku tegevuskulu

Üksuse töö					
Nimi	Seadmete maksumus [EUR]	Paigaldatud maksumus [EUR]	Seadmete kaal [Ton]	Paigaldatud kaal [Ton]	Kommunaalkulud [EUR/HR]
Depropanizerimine	456701	1269446	64.6	104	117,76
Soojusvaheti	14946	82667	1.1	5.8	0
Mikser-1	0	0	0	0	0
separaator-1	24818	112376	3.4	8	0
kompressor	9901019	10277267	80.5	110	266,71
Klapp-1	0	0	0	0	0
Debutanizerimine	171240	574244	14.4	37	32,75
Klapp-2	0	0	0	0	0
separaator-2	24818	97429	3.4	6.9	0
Külmutusseade	22235	156847	2.2	8.8	14,76
Mikser-2	0	0	0	0	0
Kütteelement	7750	53420	0.1	0.0009	

3. SAADUD GAASIDE JA GAASISEGUDE MAKSUMUS JA KASUTUSVALDKONNAD

Allpool on näidatud diagrammid propüleeni ja propaani maksumuse kohta maailmaturul. 2021. aastal jäi propüleeni hind erinevate andmete järgi vahemikku 1048–1582 dollarit [15] ehk 966,36–1458,76 eurot/t. Hetkel on maailmas trend propüleeni hinna tõusu suunas ja 2022. aasta aprillis on propüleeni maksumuseks Euroopas umbes 1582 dollarit toote tonni kohta. Modelleeritud seadme propaan-propüleeni fraktsiooni lõpptulemuseks on 29214,6 t/aastas (13035090 gal/aastas). Kuna mudelis ei ole ette nähtud propaan-propüleeni fraktsiooni eraldamist, toimub fraktsiooni müük propaani hinna eest, kuna see moodustab suurema osa saadud tootest. Tulevikus võib kaaluda propaan-propüleeni fraktsiooni eraldamise võimalust, selleks on vaja olemasolevasse mudelisse lisada veel ühte kolonni selle fraktsiooni eraldamiseks. Propaani hinnaks 12. aprillil 2022 andmete järgi on 1,39 dollarit galloni kohta ehk 580 dollarit tonni kohta. Kui müüakse propaan-propüleeni fraktsiooni propaani hinnaga, siis propaan-propüleeni fraktsiooni müügituluks on 13 035 090 gallonit aastas * 1,3 dollarit / gallon = 16 945 617 dollarit ehk 15 634 534,61 eurot. Kuna selle mudeli järgi on raske hinnata isegi selle projekti ligikaudset maksumust, siis selle projekti tasuvust ja rentaablust antud töös ei arvestata. Antud mudelit võib arvesse võtta selle projekti edasise arendamise esialgseks aluseks.



Joonis 3.1 Propüleeni hind maailmaturul 2017-2021. a [16]

International Price

• PROPYLENE South Korea	Apr 11
FOB 1210.0 USD/ton ↑	
• PROPYLENE China	Apr 11
CFR 1150.0 USD/ton ↑	
• PROPYLENE U.S. Gulf	Apr 11
FD 30.0 cents/lb ↓	
• PROPYLENE Northwest Europe	Apr 11
FD 1582.0 USD/ton —	
• PROPYLENE Northwest Europe	Apr 11
CIF 1582.0 USD/ton —	

Joonis 3.2 Propüleeni hind 11. aprilli andmete järgi [\[17\]](#)

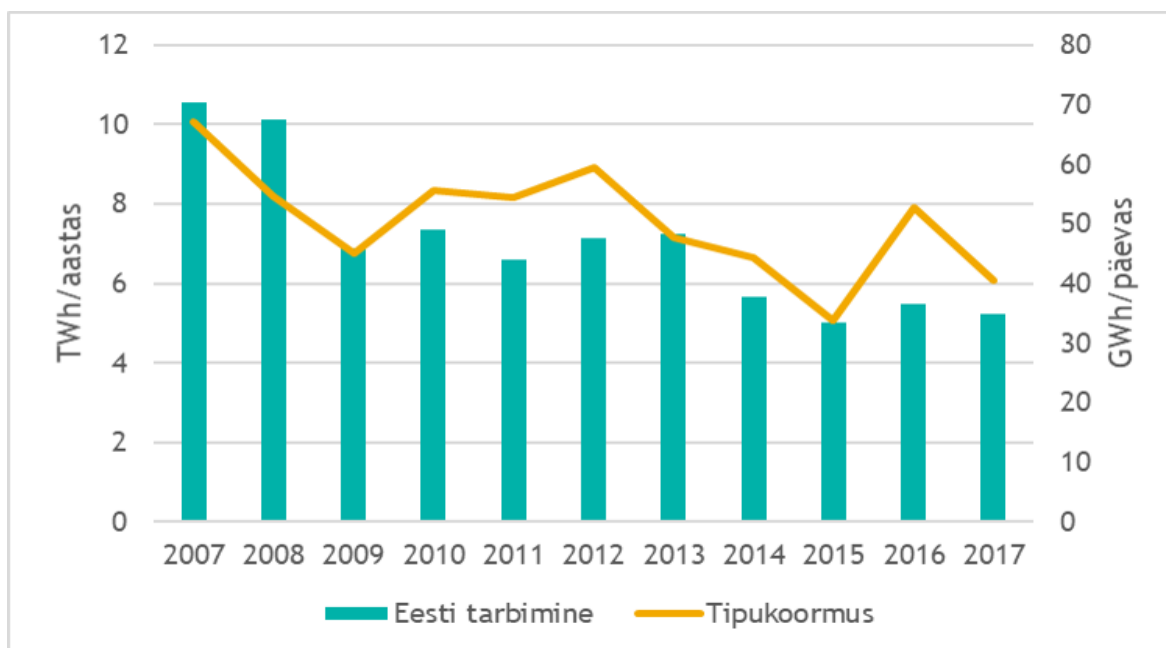


Joonis 3.3 Propaani hind [\[18\]](#)

3.1. Maagaasi tarbimine Eestis

Eleringi hinnangul on maagaasi tarbimine üldiselt viimastel aastatel vähenenud. Tarbimine 2016. aastal kasvas võrreldes 2015. aastaga külmemate talvede tõttu. 2017.

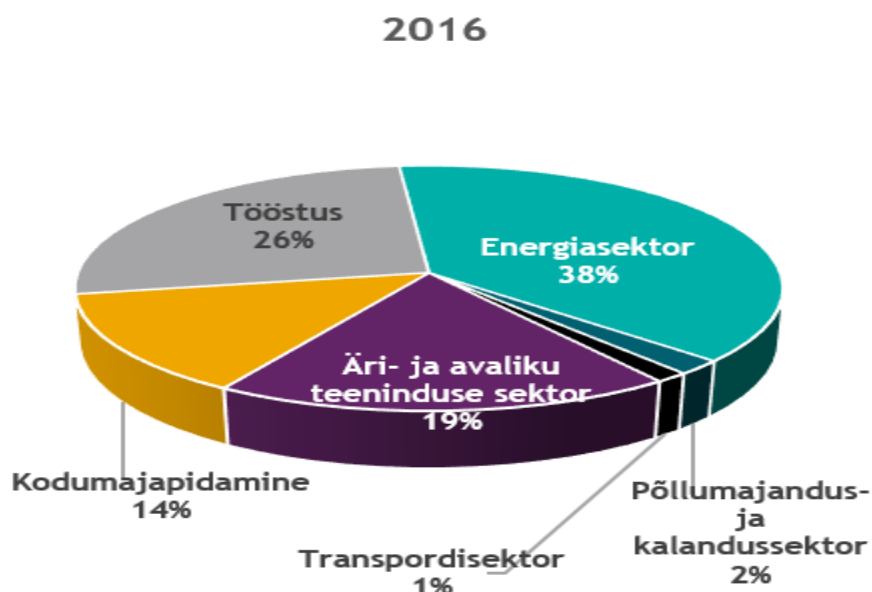
aasta näitas aga aasta varasemaga võrreldes 5,1 protsendilist langust. Viimase 10 aasta jooksul on maagaasi tarbimine vähenenud poole võrra (vt Joonis 5.1) [19].



Joonis 3.4 Maagaasi tarbimine Eestis [20]

Vaadates Eesti maagaasi kasutamise statistikat, võib aru saada, kui palju saadud metaan-etaani fraktsiooni kogust jätkub. Kui võtta arvesse 2016. aasta statistikat, siis on näha, et majapidamised kasutasid maagaasi 14% kogutarbimisest.

$5,8 \text{ TWh/aastas} * 0,14 = 0,812 \text{ TWh/aastas}$, nende arvutuste järgi võib eeldada, et PG eraldamisel saadavast metaan-etaani fraktsioonist piisaks majapidamiste varustamiseks olme-, puhastatud gaasiga, kuid eelnevalt tuleb teostada keemilisi ja toksikoloogilisi uuringuid, kuna koostis sisaldab selliseid jääkgase nagu vingugaas ehk süsinikmonoksiid, vesinik, etaan ja etüleen.



Joonis 3.5 Gaasi tarbimise jaotus sektorite kaupa (2008 ja 2016) (Allikas: Statistikaamet)[21]

Modelleeritud protsessi peamised lõpptooted on metaan-etaani ja propaan-propileeni fraktsioon. Edasi on vaadeldud nende fraktsioonide etaloontoodete (maagaas ja propaan) hinnad, turumaht ja kasutusvaldkonnad seoses poolkoksi gaasi ümbertöötlemise käigus saadud lõpptoodete võimaliku kasutamisega.

KOKKUVÕTE

Antud töös on modelleeritud gaasisegu eraldamiseks seadet, milles lahutatav gaasisegu on kvalitatiivse koostise poolest sarnane gaasisegu koostisega, mis on saadud põlevkivi töötlemisel kasutades Petroteri seadmeid. Kvantitatiivne koostis on võetud ainult selle töö modelleerimiseks, kuid kuna Petroteri seadmetel saadud segu kvantitatiivne koostis ei ole alati stabiilne, saab seda koostist potentsiaalselt rakendada ka sellele mudelile. Modelleerimise käigus on läbi uuritud ka erinevad seadme projekteerimise võimalused ja nende seast on välja valitud ka parim variant, kuid see ei välista võimalust, et ökonoomsema mudeli saamiseks on võimalik nende seadmete riistvara paigaldamiseks ja konstrueerimiseks ka teisi variante.

Antud töö käigus on saavutatud järgmised eesmärgid:

- on uuritud erinevad gaasisegude töötlemiseks mõeldud gaasifraktsioneerimisseadmete skeemid
- on teostatud ülevaade juba olemasolevatest keemilistest ja füüsikalistest absorbentidest H_2S ja CO_2 eemaldamiseks
- on valitud keemiline absorbent H_2S ja CO_2 eemaldamiseks gaasisegust, mille alusel on ka seade modelleeritud
- on modelleeritud gaasisegu komponentideks lahutamise seadet
- on teostatud töö gaasifraktsioneerimiskolonnide optimaalse töörežiimi valimiseks
- on teostatud ülevaade materjalvoogude kvalitatiivsest ja kvantitatiivsest koostisest enne ja pärast gaasisegu lahutamist ning nende omadustest
- on toodud gaasifraktsioneerimiskolonnide struktuursed omadused
- on toodud andmed maagaasi tarbimise kohta eestis
- on esile toodud aspen hysys programmi abil koostatud mudeli esialgne majandusmudel, mida saaks edaspidi kasutada arvutuste teostamiseks
- on teostatud ülevaade propaani ja propüleeni maailmaturu hindadest, samuti arvutatud propaan-propüleeni fraktsiooni müügist saadav ligikaudne kasum

SUMMARY

This work was considered as a way to try to simulate a gas mixture separation unit similar in qualitative composition to the composition of the gas mixture obtained during oil shale processing at the Petroter units. Quantitative composition was taken solely for the simulation of this work, but since the quantitative composition of the mixture obtained at Petroter facilities is not always stable it can potentially be applied to this model. During the simulation, various variants of the plant design were considered and was selected the best option among those tested, but this does not exclude the possibility that other hardware and design variants of these units are possible in order to obtain a more economical model.

The work accomplished the following goals:

- Different schemes of gas fractionation plants for processing of gas mixtures are considered
- An overview of available chemical and physical absorbents for removing H₂S and CO₂ is given
- A chemical absorbent for removing H₂S and CO₂ from the gas mixture was selected on the basis of which the unit was modeled
- An installation for the separation of a gas mixture is simulated
- The work on the selection of the optimal operating mode of gas fractionation columns was performed
- An overview of the qualitative and quantitative composition of the material flows before separation and after separation of the gas mixture, as well as their properties, is given
- The construction features of gas fractionation columns are given
- Data of natural gas consumption in Estonia are given
- An initial economic model made by Aspen Hysys, which can be taken for further calculations are also given
- An overview of the world prices of propane and propylene is given, as well as a calculation of the approximate profit from the sale of propane-propylene fraction

KIRJANDUS

1. Propane price [Online] <https://tradingeconomics.com/commodity/propane> (17.05.22)
2. Амурский ГПЗ [Online] <https://blagoveshchensk-pererabotka.gazprom.ru/about/> (17.05.22)
3. Е.В Смидович. Технология переработки нефти и газа, 2011, lk 275 (raamat)
4. В.М. Потехин. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата, 2017, lk 63-65
5. В.М. Потехин. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата, 2017, Процессы осушки углеводородных газов, lk 87-102
6. В.М. Потехин. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата, 2017, Компрессионный метод разделения углеводородных газов lk 103-104
7. В.М. Потехин. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата, 2017, Абсорбционный метод разделения углеводородных газов, lk 104-106
8. В.М. Потехин. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата, 2017, Технологическая схема абсорбционной установки для разделения углеводородных газов, lk 105
9. В.М. Потехин. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата, 2017, Метод низкотемпературной конденсации углеводородных газов, lk 106-107
10. В.М. Потехин. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата, 2017, Технологическая схема низкотемпературной конденсации, lk 107
11. В.М. Потехин. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата, 2017, Разделение углеводородных газов на газофракционирующих установках lk 108-111
12. В.М. Потехин. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата, 2017, Технологическая схема промышленной установки газофракционирования с фракционирующим абсорбером lk 109
13. В.М. Потехин. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата, 2017, Технологическая схема промышленной центральной газофракционирующей установки lk 111
14. Физические свойства предельных углеводородов [Online] <https://xumuk.ru/organika/48.html> (17.05.22)
15. Price of propylene [Online] https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Seven1855-propylene.html (17.05.22)

16. Price of propylene worldwide from 2017 to 2021 [Online] <https://www.statista.com/statistics/1170576/price-propylene-forecast-globally/> (17.05.22)
17. Propüleenii hind 11. aprilli andmete järgi [Online] https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Seven1855-propylene.html (17.05.22)
18. Propane price [Online] <https://tradingeconomics.com/commodity/propane> (17.05.22)
19. Maagaasi tarbimisi prognoos aastani 2027 [Online] <https://elering.ee/gaasituru-kasiraamat/2-eesti-ja-regionaalne-maagaasisusteem/24-maagaasi-tarbimine/241-maagaasi> (17.05.22)
20. Maagaasi tarbimine Eestis [Online] <https://elering.ee/gaasituru-kasiraamat/2-eesti-ja-regionaalne-maagaasisusteem/24-maagaasi-tarbimine/241-maagaasi> (17.05.22)
21. Gaasi tarbimise jaotus sektorite kaupa (2008 ja 2016) [Online] <https://elering.ee/gaasituru-kasiraamat/2-eesti-ja-regionaalne-maagaasisusteem/24-maagaasi-tarbimine/241-maagaasi> (17.05.22)